

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

**“Síntesis y caracterización de compuestos
laminares MnPS_3 con 4-fenilpiridinio,
4,4'-bipiridinio e imidazolio por microondas”**

Q. FELIX VALENCIA SANCHEZ

TESIS DE MAESTRIA

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

ASESORADO POR: DRA. LETICIA LOMAS ROMERO.

México D. F.

AGOSTO / 2002

Agradecimientos:

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la beca-crédito y apoyo oportuno otorgados para la realización de los estudios de Maestría

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa y en especial al área de Química Inorgánica.

A mi asesor interno en el Instituto Mexicano del Petróleo: Q. Lino Francisco Conroy Paz por apoyarme en todo momento en el desarrollo de esta tesis.

A mi asesora Dra. Leticia Lomas Romero por su amistad, sinceridad, apoyo y guía para la elaboración del presente trabajo de investigación de tesis.

Al proyecto de investigación de CONACYT CAICP-132.

Al jurado integrado por:

Dr. Rubén Arroyo Murillo.

Dra. Leticia Lomas Romero.

Dr. Luis Francisco Pedraza Archila.

Mi agradecimiento por las sugerencias y amables comentarios en la revisión de esta tesis.

Al Dr. Roberto Escudero por su apoyo desinteresado en la realización de las mediciones magnéticas en el Magnetómetro SQUID de Corriente Directa del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al M. en C. Victor Hugo Lara Corona por sus sugerencias y apoyo oportunos en la realización de los difractogramas de rayos-X.

A la Q. Natividad Panivino Calvo por su apoyo oportuno en la realización de análisis por Plasma Inducido de Argón.

Al Dr. Sadott Ubaldo Pacheco Alcalá por su apoyo en los análisis por Absorción Atómica.

A la Ing. Ma. Teresa López Herrera por sus valiosos comentarios en las pruebas de Absorción Atómica.

Al M. en C. Arturo Torres Saldaña por su apoyo en la determinación análisis de C, H, N y S.

Al Ing. Javier Rodríguez Salazar por su apoyo al proporcionarme la ayuda necesaria para lograr mi meta.

Al Sr. Enrique Huerta Samora, Sra. Guadalupe Fernández Olguin y Jorge Arturo Huerta Fernández, por su apoyo económico para la realización de la parte final de esta tesis, **GRACIAS.**

A los Srs. Felipe Robles y Roberto González S. por su disponibilidad en la obtención de los espectros de infrarrojo.

A mis amigos y compañeros: Araceli, Gabriela, Jesús, Alberto, Policarpo, Mario, Carlos Neri, Antonio Rojas, Sofía, Margarita, Raymundo, Hilario, Eleuterio, Carlos Ballesteros, Joel y Alberto Conde.

A mis padres que me dieron la vida, amor y ser un ejemplo a seguir:

Guadalupe Valencia Criollo.^(†)
Teresa Sánchez Castillo.

A mis hermanos:

Dagoberto, Alicia, Hugo, Raymundo, Romeo, Víctor Manuel y Teresa.
Por ser un motivo para continuar adelante.

A Marina:

Por el amor que nos une.

A mis hijas:

Diana Luz
Marián

Por su entusiasmo y cariño

INTRODUCCION

Un considerable número de trabajos han sido dedicados a la investigación de la química de intercalación en compuestos laminares, por ejemplo en grafito, en dicalcogenuros de metales de transición MX_2 y derivados de silicatos [1].

Los iones de elementos de metales de transición como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , etc se caracterizan por tener electrones desapareados en los orbitales d con propiedades antiferromagnéticas debidas la alineación desordenada de espin, el presente trabajo de investigación se enfoca a sistemas semiconductores laminares, MnPS_3 .

Empleando la química de intercalación por intercambio de iones y microondas se sintetizaron los compuestos $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}$, $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x}$ y $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x$. La síntesis de estos compuestos se realizó de manera directa, a excepción del compuesto $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x}$ que se hizo por una preintercalación con cloruro de tetrametilamonio ya que de manera directa no fué posible.

Los nuevos compuestos fueron caracterizados por Difracción de rayos X, Espectroscopía infrarroja, Análisis elemental y se realizó su correspondiente estudio de las propiedades magnéticas a bajas temperaturas.

Los resultados obtenidos muestran que todos los productos de intercalación tienen un comportamiento ferromagnético debido a una descompensación de espin a bajas temperaturas en los iones Mn^{+2} presentes.

OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- 1.-Sintetizar y caracterizar la fase laminar de MnPS_3 , utilizando técnicas del estado sólido.
- 2.-Intercalar moléculas orgánicas como los clorhidratos de 4-fenilpiridina, 4,4'-bipiridina e imidazol utilizando la radiación de microondas y el intercambio iónico en MnPS_3 (hexatiosulfato de manganeso).
- 3.-Caracterizar por Espectroscopia Infrarroja, difracción de Rayos-X, análisis elemental, etc.
- 4.-Estudio de las propiedades magnéticas a bajas temperaturas.

Para la síntesis rápida con respecto a la síntesis convencional de este tipo de compuestos de intercalación $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{G}^+)$ donde $\text{G}^+ = 4\text{-fenilpiridinio, } 4,4'\text{-bipiridinio e imidazolio}$, que son ferroimanes moleculares de aplicación como ferromagnetos suaves.

Indice

Página

Capítulo I.

Generalidades.....	1
I.1 Estructura.....	2
I.2 Reacciones de Intercalación.	
I.2.1 Reacción por intercambio iónico.....	4
I.2.2 Reacción por óxido-reducción.....	5
I.2.3 Reacción por intercalación de moléculas organometálicas.....	5
I.2.4 Reacción por intercalación molecular.....	6
I.3 Propiedades físicas.	
I.3.1 Propiedades electrónicas.....	7
I.3.2 Propiedades magnéticas.....	9
I.4 Microondas.	
I.4.1 Naturaleza de las microondas.....	13
I.4.2 Calentamiento por microondas.....	13
I.5. Antecedentes de intercalación de MnPS_3 con compuestos de nitrógeno.....	22
I.6. Antecedentes de ferroimanes moleculares.....	26

Capítulo II..

Parte experimental:

II.1 Síntesis de la fase de MnPS_3	30
II.2 Preparación de los clorhidratos.....	30
II.3 Análisis por espectroscopia infrarroja.....	31
II.4 Síntesis de los compuestos de intercalación.....	32
II.5 Difracción de rayos X.....	34
II.6 Análisis elemental.....	35
II.7. Medición de las propiedades magnéticas.....	36

Capítulo III.

Resultados:

III.1 Compuesto MnPS_3	38
III.2 Cloruro de tetrametilamonio y clorhidratos de 4-fenilpiridina, 4,4'-bipiridina e Imidazol.....	39
III.3 Reacciones de intercalación.	
III.3.1 Reacciones de intercalación directas.....	45
III.3.2 Reacciones con preintercalación.....	52
III.4 Valores obtenidos con difracción de rayos X	
III.4.1 Parámetros de red.....	58
III.4.2 Indexación cristalográfica de rayos X.....	59
III.5. Análisis elemental.	
III.5. 1 Cálculos para determinar los % de Mn, P y S.....	64
III.5.2 Partiendo de los datos experimentales se calcula la fórmula molecular para MnPS_3	65
III.5.3 Cálculos para determinar los % de Mn y P en los compuestos de intercalación..	66
III.5.4 Determinación de la fórmula molecular de los compuestos de intercalación.....	69

Capítulo IV.

IV. Propiedades magnéticas de los compuestos de intercalación sintetizados.

IV.1. Estudio del inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura (T) de MnPS_3 , $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$	72
IV.2. Estudio de la variación de la imantación (M) en función del campo magnético aplicado (H) a diferentes temperaturas e intensidades del campo magnético aplicado en MnPS_3 , $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$...	79

Capítulo V.

V.1. Discusión General.....	.90
-----------------------------	-----

V.2. Conclusiones.....	..92
------------------------	------

Apéndice.

Técnicas de Caracterización.

A.1. Difracción de rayos X de polvos.....	.93
---	-----

A.2. Espectroscopia Infrarroja.....	94
-------------------------------------	---------

A.3. Espectroscopia de absorción Atómica.....	...95
---	-------

A.4. Espectroscopia de emisión de plasma inducido de Argón.....	.97
---	-----

A.5. Análisis elemental CHN y S.....	100
--------------------------------------	-----

A.6 Magnetómetro SQUID.....	..102
-----------------------------	-------

A.7 Magnetometría.....	..105
------------------------	-------

Anexo 1.....	..106
--------------	-------

Bibliografía.....	107
-------------------	-----

CAPITULO I.

ANTECEDENTES:

H. Selig y L. B. Ebert recopilaron información de diversos compuestos de intercalación en grafito [2], encontraron que el primer compuesto de intercalación citado en la literatura científica fue descrito por Schaufhault en 1840, quién reportó sus observaciones al intentar disolver grafito en ácido sulfúrico. Sin embargo el resurgimiento del tema data de 1926 cuando Fredenhagen y Cadenbach [3,4] describieron la inclusión de potasio en grafito. Desde este reporte científico, las reacciones de intercalación han mantenido la atención de químicos orgánicos, inorgánicos y organometálicos, un considerable número de trabajos de este tema describen la síntesis, reactividad y caracterización física de los compuestos de intercalación.

El estudio de las reacciones de intercalación que hace su estudio interesante es que la especie visitante y la red aceptora experimentan una serie de cambios en sus propiedades químicas, magnéticas y electrónicas, dependiendo de las características individuales de la especie visitante móvil (átomo, molécula o ión) en una red cristalina aceptora que consta de un sistema de sitios vacíos interconectados de tamaño apropiado, la reacción I.1 muestra una reacción de intercalación, según Schöhlhorn [5].



(G = especie invitada, H = red anfitriona, $\square$ = sitio de red vacío)

Estos comportamientos pueden ser controlados convenientemente para necesidades específicas, tales como actividad catalítica, pantallas visualizadoras electrocrómicas, tecnología de baterías [6] (como cátodos secundarios) o como lubricantes entre otros.

I.1 - Estructura :

Los hexatiohipodifosfatos de metales de transición MPS_3 , forman una clase de materiales laminares, donde M es un metal de transición en estado de oxidación (II) [1,7]. Estos materiales son semiconductores prácticamente aislantes [1,7]. Los cuales pertenecen a la familia estructural de los dicalcogenuros de metales de transición MX_2 . La estructura está relacionada al CdCl_2 , donde los iones metálicos de metales de transición y el par P-P ocupan [7,8,9] las posiciones del cadmio y los átomos de azufre las posiciones de los cloros.

Estos compuestos MnPS_3 , forman estructuras laminares, con empaquetamiento cúbico distorsionado compacto cercano de sulfuros S^{2-} y Mn^{2+} y P, con una secuencia ABC donde las capas A y C formadas por los sulfuros y la capa B corresponden a sus huecos octaédricos donde 2/3 de los sitios catiónicos están ocupados por Mn^{2+} y 1/3 es ocupado por el par P-P [10,11], de manera que cada par P-P está rodeado por seis cationes metálicos alternados por sulfuros como puede verse en la figura I.1 y cristaliza en simetría monoclinica, grupo espacial C_{2m} . La figura I.2 muestra la representación de una entidad octaédrica del sistema.

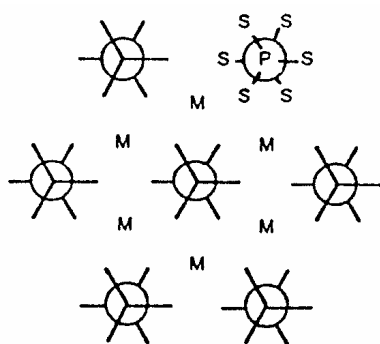


Figura I.1. Estructura de MnPS_3 en proyección de Newman [7].

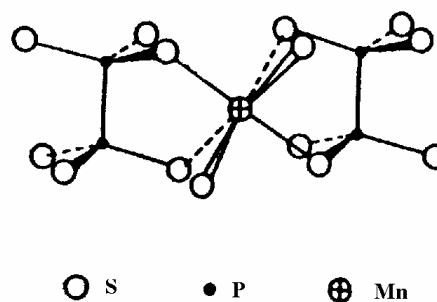


Figura I.2. Representación de una entidad octaédrica del sistema [7] MnPS_3 .

Estos compuestos MPS_3 con arreglos laminares (planos moleculares) agrupados tridimensionalmente tienen un espacio entre lámina y lámina conocido como la banda de Van der Waals de 6.4 Å (figura I.3.)

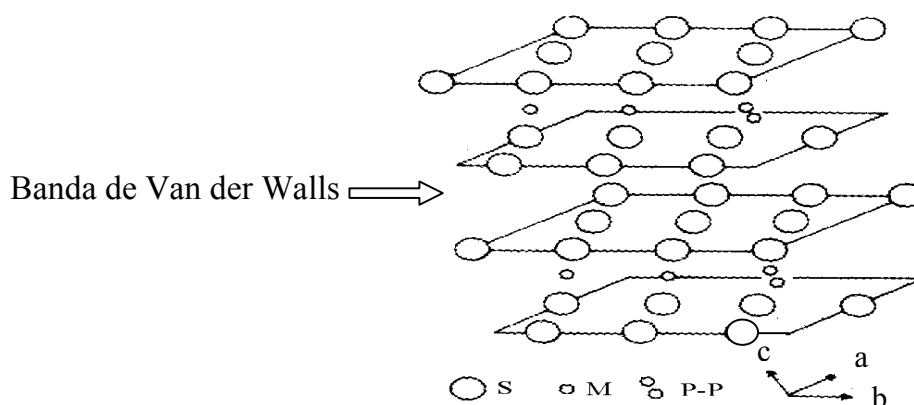


Figura I.3. Espaciamiento interlaminar [11] en MPS_3 .

La figura I.4 muestra la posiciones de los átomos en MPS_3 vista a lo largo de eje b , se observan los ejes de la celda unitaria a y c , el eje c se extiende sobre las láminas adyacentes S-P-M-P-S, los números dentro de los círculos donde cada círculo representa a un átomo indica una serie de posiciones que los átomos ocupan a lo largo de la dirección b .

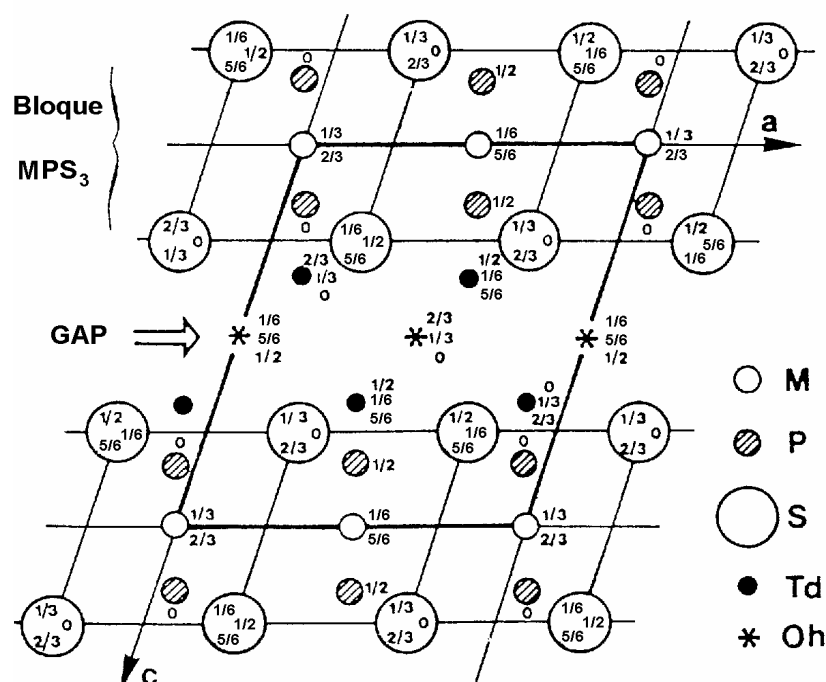
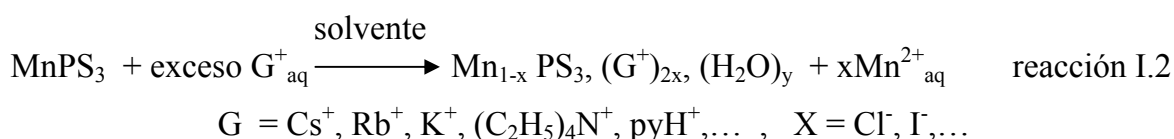


Figura I.4. Proyección de la estructura MPS_3 a lo largo del eje b mostrando los bloques y los sitios vacíos (huecos) en la banda de Van der Walls [8,9] $\left(\frac{1/6}{5/6} \frac{1/2}{0}\right)$ indica (la posición de un átomo de azufre); en el eje $b = 5/6, 1/6$ y $1/2$., los números fuera de los círculos indican que se ubican en el eje $b = 1/3, 2/3$, lo mismo para M y P-P.

I. 2 – Reacciones de Intercalación:

I.2.1 Reacción por intercambio iónico.

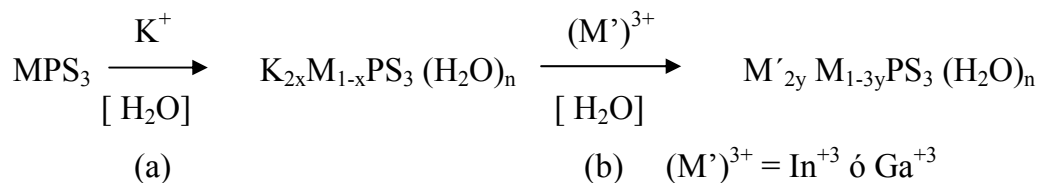
La fase de MnPS_3 reacciona con varios cationes para formar compuestos de intercalación a través de diferentes rutas sin involucrar transferencia de electrones, una gran cantidad de cationes incluyendo especies organometálicas, amonio y metales alcalinos, se pueden intercalar dentro de la red huésped [12,13], como lo indica la reacción I.2.



Este proceso de intercalación implica la salida de una cierta cantidad de Mn^{2+} del interior de la lámina hacia la solución, resultando la creación de lagunas metálicas intralaminares, y el espacio interlaminar es ocupado por una cierta cantidad cationes invitados (G^+), para mantener el balance de cargas.

J. Votinsky y col. [14], han desarrollado los cálculos en la capacidad de los materiales laminares de llevar a cabo reacciones de intercalación mediante la dependencia de la capacidad de las láminas de que ocurra la intercalación, siendo la fase de MnPS_3 , donde es fácil de llevar a cabo la reacción de intercalación de la serie, MPS_3 (donde $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ y Cd), D. O'Hare y colaboradores [15,16], han demostrado que la etapa determinante en la reacción de intercalación de MnPS_3 al reaccionar con K^+ , pyH^+ , Me_4N^+ en agua, es la velocidad de difusión de la especie invitada dentro de las láminas de la red anfitriona.

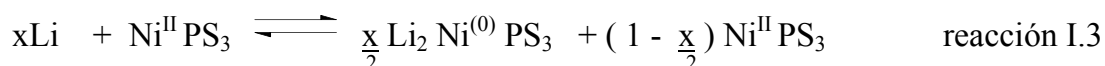
E. Ruiz-Hitzky han mostrado que estos compuestos MPS_3 pueden dar lugar a reacciones de inserción con una previa intercalación [17], como se muestra a continuación, ya que si se intenta insertar directamente desde MPS_3 con intercambio iónico de un catión invitado distinto de M con diferente estado de oxidación $(M')^{3+}$ no se lleva a cabo la reacción de intercambio iónico como se muestra a continuación.



Las etapas (a) y (b) son reacciones de intercambio iónico; en la etapa (a) se intercala el K^+ en el espacio interlaminar, con la salida de una pequeña cantidad de M^{2+} resulta la creación de lagunas metálicas en el espacio intralaminar, y en la etapa (b) se inserta el catión $(\text{M}')^{3+}$ en la estructura intralaminar, ocupando el lugar de las lagunas metálicas en una cantidad hasta compensar el balance de cargas en la fase y se mantiene una cantidad restante de lagunas metálicas como tales.

I.2.2 Reacciones de óxido-reducción.

Son aquellas donde el invitado reduce a la lámina anfitriona y este se oxida e intercala como una especie catiónica [7,10], como la reacción de Litio, metalocenos y moléculas organometálicas, por medios químicos y electroquímicos reacción I.3.

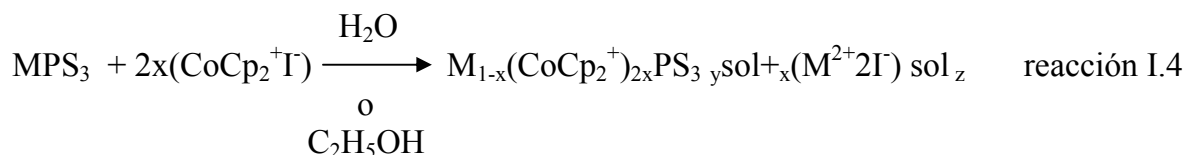


I.2.3 Intercalación de moléculas organometálicas.

Clément y colaboradores [7], han desarrollado este tipo de reacciones en estructuras MPS_3 , por ejemplo la reacción de CdPS_3 con soluciones de cobaltoceno en tolueno.

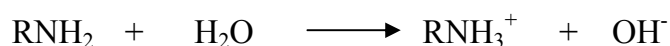
Los resultados de este tipo de reacciones son consistentes con el carácter fuertemente reductor de los metalocenos, que se han propuesto a los orbitales d de algunos átomos de S sugeridos como localidades en la transferencia de electrones, las reacciones se

han llevado a cabo en medio acuoso o etanólico de las sales organometálicas, y se observó una intercalación por transferencia catiónica reacción I.4.

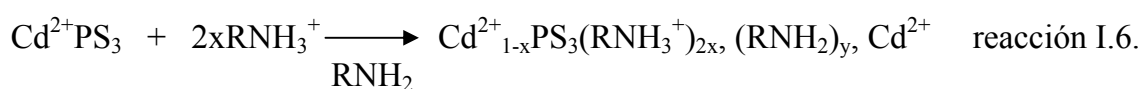


I.2.4 Intercalación molecular (alquilaminas).

En la intercalación de alquilaminas en MPS_3 , si consideramos al metal M, como un catión con los orbitales d llenos (Cd y Zn) y de acuerdo a la estructura de bandas del anfitrión (ver sección I.3.1), los niveles aceptantes de electrones están constituidos por los orbitales 4s y 4p del metal. En el caso de intercalación de alquilaminas en MnPS_3 , por ejemplo la transferencia de carga sería más fácil imaginarla desde que la estructura de bandas que el anfitrión posee bandas d parcialmente llenas. Sin embargo en estos casos la intercalación no es simple, desde que ha sido mostrado que trazas de H_2O son necesarias para que la reacción se lleve a cabo, ya que si empleamos aminas rigurosamente secas no ocurre la intercalación. Las moléculas de H_2O permitirán las siguientes reacciones:



R. Brec [7], menciona el trabajo de P.J.S. Foot y colaboradores [18] que han mostrado que en el caso de los compuestos intercalados con alquilaminas en CdPS_3 , encontraron que una cantidad equivalente de Cd^{2+} a los iones alquilamonio presentes en cada aducto en la amina líquida después de la reacción. En tal caso la formación del catión amonio es seguido por un intercambio catiónico de acuerdo a la reacción I.6.



I.3 Propiedades físicas:

I.3.1 Propiedades electrónicas.

Para explicar el comportamiento de las estructuras electrónicas de los compuestos MPS_3 , se obtuvieron los diagramas de densidad de estado que se ajustan a los modelos de estructura de banda electrónica.

El modelo generalizado propuesto por Khumalo y Hugues [7,9] (figura I.5(a)) para MPS_3 , se obtuvo considerando pequeños estados mezclados de orbitales p del azufre con orbitales d del metal en las bandas de estado de valencia o de conducción. El nivel energético mas alto corresponde a la banda de conducción, en orden descendente, en 8 eV la banda del orbital de antienlace del par P-P (P^*), entre 6 y 7.5 eV se encuentran las bandas de los orbitales d, la banda de los orbitales e_g y debajo de esta se localiza la banda de los orbitales t_{2g} , atribuidos a los estados localizados 3d de los iones metálicos, ambas bandas se encuentran semillenas de 4 a 6 electrones respectivamente y estan próximas al nivel de Fermi. Entre 4.0 y 5.5 eV se encuentra el orbital p de enlace P-P, por abajo de esta banda se encuentran los estados p y s del azufre que forman la banda de valencia aportada por los aniones $\text{P}_2\text{S}_6^{-4}$. Como puede observarse es el anión y el metal de transición (en un ambiente quasi-octaédrico de alto espín) quienes confieren propiedades ópticas a los hexatiohipodifosfatos de metales de transición MPS_3 .

En la figura I .5 (b), la banda **A** tiene una gran contribución de los orbitales 3p del azufre, asignados como las bandas de valencia de los aniones $\text{P}_2\text{S}_6^{-4}$, la banda **B** con una mayor contribución de los orbitales 3d de los iones metálicos divalentes, con una contribución pequeña de los orbitales 3p de los átomos de azufre y las bandas de los orbitales d, t_{2g} , bajo la cual aparece un pequeño pico de contribución del enlace P-P, la banda **C** muestra una contribución de casi igual magnitud de orbitales 3d metálicos y los 3p de los átomos de azufre por lo que se considera que son las bandas de orbitales d, e_g

y t_{2g} , y debido a una menor participación de átomos de fósforo, también se considera que la contribución de los átomos de azufre proviene de sus pares electrónicos libres.

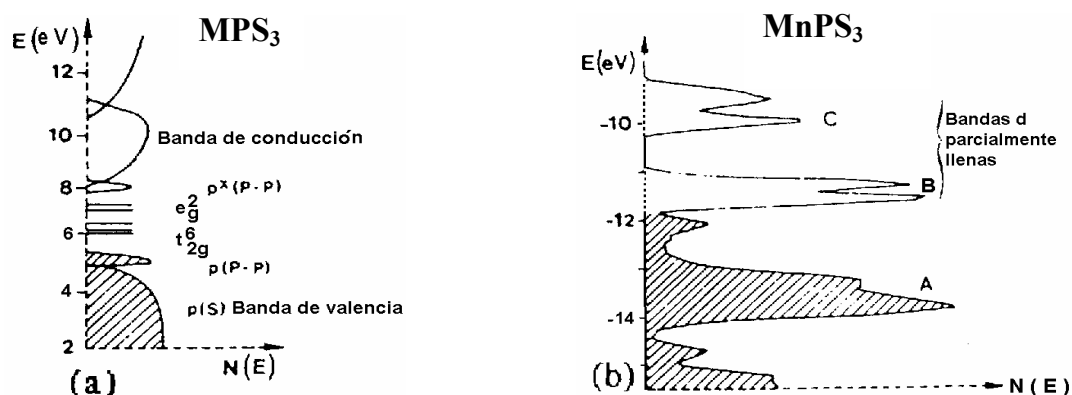


Figura I.5 Modelos electrónicos de banda de compuestos MPS_3 sugeridos por Khumalo [8,9]; (a) estructura de banda electrónica para MPS_3 , (b) calculada usando el método extendido de Hückel para $MnPS_3$.

La estructura electrónica de las fases MPS_3 determina que estos materiales se pueden describir como semiconductores de banda ancha, el valor de energía de apertura de banda óptica en las fases MPS_3 dependiendo de la naturaleza del ión metálico varía en un intervalo de valores desde 1.4 eV para $CoPS_3$ a 3.5 eV para $CdPS_3$. La tabla I.1. muestra valores de energía de banda óptica en eV.

Fases (MPS_3)	$MnPS_3$	$FePS_3$	$CoPS_3$	$NiPS_3$	$ZnPS_3$	$CdPS_3$
eV	3.0	1.5	1.4	1.6	3.4	3.5

Tabla I.1. Muestra los valores de la banda óptica de diferentes compuestos laminares [1,19] en eV.

Estos valores son una consecuencia de las transiciones d-d del metal de transición en cada uno de los compuestos laminares.

I.3.2 Propiedades magnéticas:

Los hexathiohipodifosfatos de metales de transición MPS_3 poseen estructura laminar, características bidimensionales y un arreglo de los espines interaccionando entre los iones Mn^{2+} vecinos en la estructura cristalina dando lugar a una estructura magnética. Los cationes metálicos M^{2+} presentan un arreglo hexagonal plano rodeando los pares P-P donde cada M^{2+} tiene tres cationes (primeros vecinos) dentro del aplanado cristalográfico ab, se observan seis cationes (segundos vecinos), tres cationes (terceros vecinos) $d\sqrt{3}$ y $2d$, como se muestra en la figura I.6.y tabla I.2., como ya se mencionó los compuestos son de simetría monoclinica se observa que dos cationes como primeros vecinos en cada plano adyacente en la dirección c, las magnitudes en las distancias inter e intralaminar son de la misma magnitud que las distancias intralaminares M-M a terceros vecinos, propicio para las interacciones magnéticas de tipo bidimensional [20].

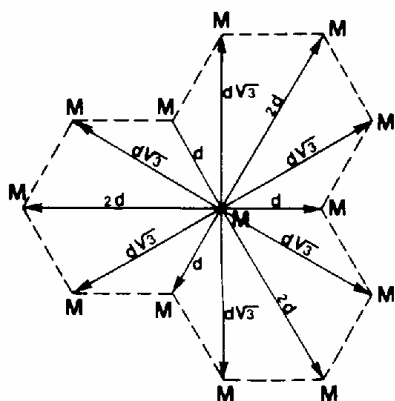


Figura I.6 Muestra las distancias de los cationes M^{2+} intralaminares[20].

Fase	1 ^{er} vecino (Å)	2 ^o vecino (Å)	3 ^{er} vecino (Å)
MnPS_3	3.508	6.077	7.016
FePS_3	3.433	5.497	6.867
NiPS_3	3.537	5.812	6.713

Tabla.I.2 Muestra las distancias catiónicas Intralaminares [20].

A continuación se muestran en la tabla I.3. los datos de las constantes magnéticas de algunas fases MPS_3 .

Fase	$\mu_{\text{spin only}}(\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_B)$	θ_p (K)	T_{max} (K)	T_N (K)
MnPS_3	5.92	5.98	-217	110	78
FePS_3	4.90	4.94	104	133	116
NiPS_3	2.83	2.83	-712	300	155

Tabla.I.3 Constantes magnéticas de algunas fases MPS_3 [20].

Una de la finalidades de la química de intercalación consiste en obtener materiales que presentan propiedades originales en relación a aquellas que ya posee la red aceptora.

Se ha demostrado que la intercalación de MnPS_3 con cationes invitados como potasio (K^+), cobaltocinio, bizbenceno Cromo II, alilamina, tetrametilamonio, etc, modifica sus propiedades magnéticas [7,21,22,23], resultando de un comportamiento antiferromagnético del MnPS_3 un ferromagnético para los compuestos intercalados.

En el estudio de las propiedades magnéticas para MnPS_3 se observa un mínimo alrededor de los 120K, bajo los 100K se observa un incremento del inverso de la susceptibilidad magnética, con una tendencia a permanecer constante a temperaturas menores figura I.7, el comportamiento de la curva a bajas temperaturas es el de un sistema antiferromagnético con una temperatura de Néel de 78 K, el mínimo arriba de 100 K, se atribuye a interacciones paramagnéticas y es típico de sistemas bidimensionales que pueden explicarse mediante el Hamiltoniano de Heisenberg [21].. Por debajo de la temperatura de Neel ($T_N = 78 \text{ K}$) el compuesto se ordena magnéticamente y se tienen interacciones intraplanares antiferromagnéticas [7].

En la fase MnPS_3 pura ($S = 5/2$), el acoplamiento entre los iones Mn^{2+} es de naturaleza antiferromagnética.

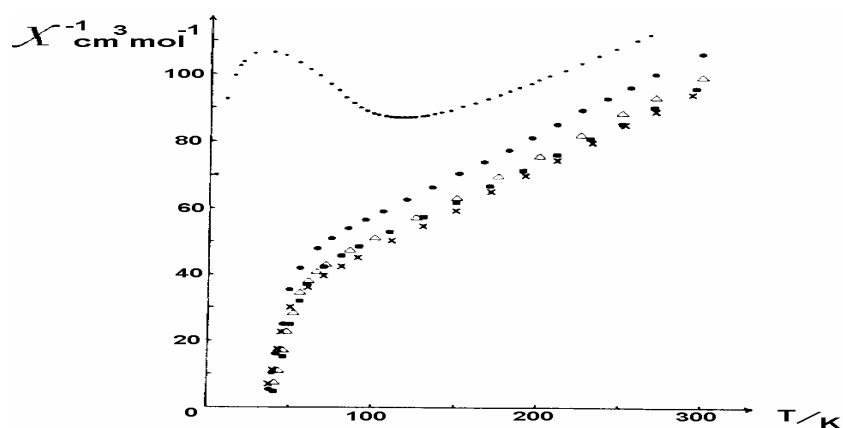


Figura I.7 Inverso de la susceptibilidad magnética [22] ($1/\chi$) (por mol de Mn) vs temperatura K para: $\cdot$ MnPS_3 , $\bullet$ $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3[\text{Co}(\text{n-C}_5\text{H}_5)_2]_{0.33}$, Δ $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3[\text{Co}(\text{n-C}_5\text{H}_5)_2]_{2x}$ ($x \approx 0.16$), $\blacksquare$ $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3[\text{Cr}(\text{n-C}_6\text{H}_6)_2]_{2x}$ ($x \approx 0.14$) y $\times$ $\text{MnPS}_3(\text{alilamina})_{0.28}$.

La estructura magnética propuesta para la fase de MnPS_3 constituida de cationes que se orientan antiferromagnéticamente a primeros vecinos, proporcionando la orientación ferromagnética solo a segundos vecinos dentro del plano ab , en la dirección c se da una orientación ferromagnética entre los cationes de distintas láminas como se puede apreciar en la figura I.8.

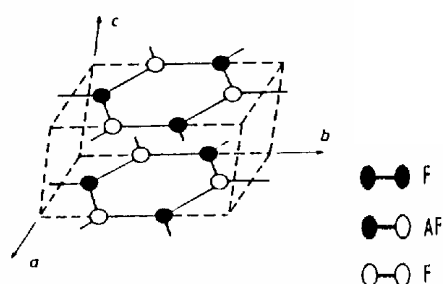


Figura I.8. Estructura hexagonal magnética que presenta la fase de MnPS_3 [23] (F = ferromagnética, AF = antiferromagnética).

R. Clément y colaboradores [23] encontraron que el compuesto $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(\text{N}^-(\text{CH}_3)_4)_{0.3}$ muestra un orden magnético y una magnetización espontánea por debajo de una temperatura de Curie (T_C) de 35 K. En la siguiente tabla se muestran algunos ejemplos de compuestos de intercalación, mostrando la distancia interlaminar ($\text{\AA}$), imantación a saturación y la temperatura de Curie [23].

Compuesto de intercalación	Distancia interlaminar ($\text{\AA}$)	Imantación (emu / mol)	T_C (K)
$\text{Mn}_{0.81}\text{PS}_3(\text{K})_{0.38}(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$	9.37	≈ 1000	≈ 20
$\text{Mn}_{0.80}\text{PS}_3(\text{NH}_4)_{0.4}(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$	9.38	3100	≈ 15
$\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{n-octilNH}_3)_{0.22}(\text{H}_2\text{O})_y$	10.38	1150	≈ 45
$\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N})_{0.30}(\text{H}_2\text{O}) \approx 1$	11.45	≈ 4200	≈ 35
$\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(\text{pyH})_{0.28}(\text{H}_2\text{O})_{0.7}$	9.65	80	≈ 35
$\text{Mn}_{0.83}\text{PS}_3(\text{pyH} + \text{py})_{0.42}(\text{H}_2\text{O})_{0.7}$	12.36	≈ 1500	≈ 35

Tabla I.4. Imantación (por mol de Mn) a 10 K para diferentes compuestos de intercalación en MnPS_3 [23].

La variación de la imantación en función del campo se midió a 10 K, figura I.9, la figura presenta un orden ferromagnético, de manera que crece rápidamente hasta

alcanzar un valor de imantación a saturación donde todos los espines se encuentran alineados paralelos con el campo magnético aplicado. El valor de imantación a saturación es igual a 4200 emu/mol que corresponde a 1/6 de la imantación si todos los espines $S = 5/2$ de Mn^{+2} estuvieran paralelos ($M_s = Ng\beta S = 28,000$ emu/mol), este valor de M_s corresponde a la cantidad de lagunas metálicas creadas [23].

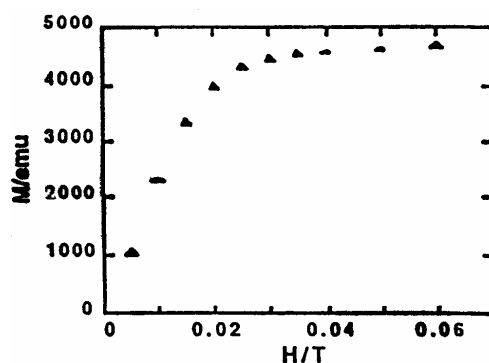


Figura I.9. Imantación en función del campo para el compuesto $Mn_{0.85}PS_3(^+N(CH_3)_4)_{0.3}$ [23].

Con la finalidad de demostrar esta hipótesis al compuesto $Mn_{0.85}PS_3(^+N(CH_3)_4)_{0.3}$ se le hicieron estudios de difracción de rayos X y de neutrones, y los resultados indicaron la presencia de una superestructura magnética, en la cual las lagunas se encuentran sobre una de dos semiredes de espines hacia arriba o de espines hacia abajo, figura I.11.

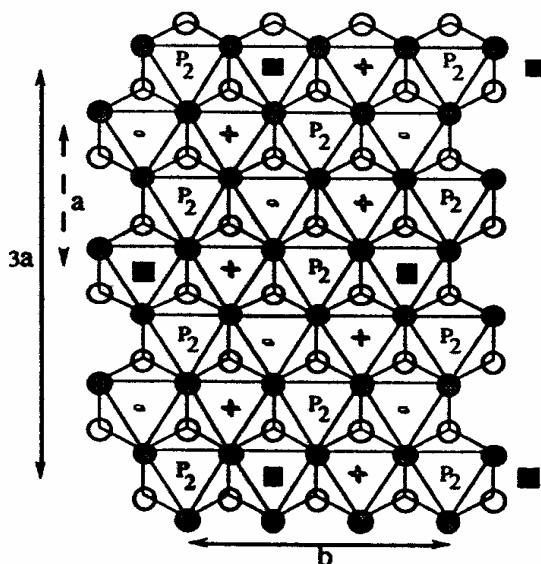


Figura I.11. Posible organización de lagunas creadas en la reacción de intercalación ($\bullet$ y $\circ = S$, $\blacksquare =$ laguna metálica, $-$ espín hacia abajo, $+$ espín hacia arriba) [23].

I.4 Microondas:

I.4.1. Naturaleza de las microondas:

Del espectro electromagnético, figura I.9, se observa la región de microondas ubicada entre las radiaciones infrarroja y de radio, de longitudes de onda (λ) de 1 cm a 1 m (frecuencias de 30 GHz a 300 MHz respectivamente). Los hornos de microondas domésticos e industriales operan en 2.45 GHz ($\lambda = 12.2$ cm) ó 900 MHz ($\lambda = 33.3$ cm) respectivamente.

Región del espectro electromagnético de las microondas

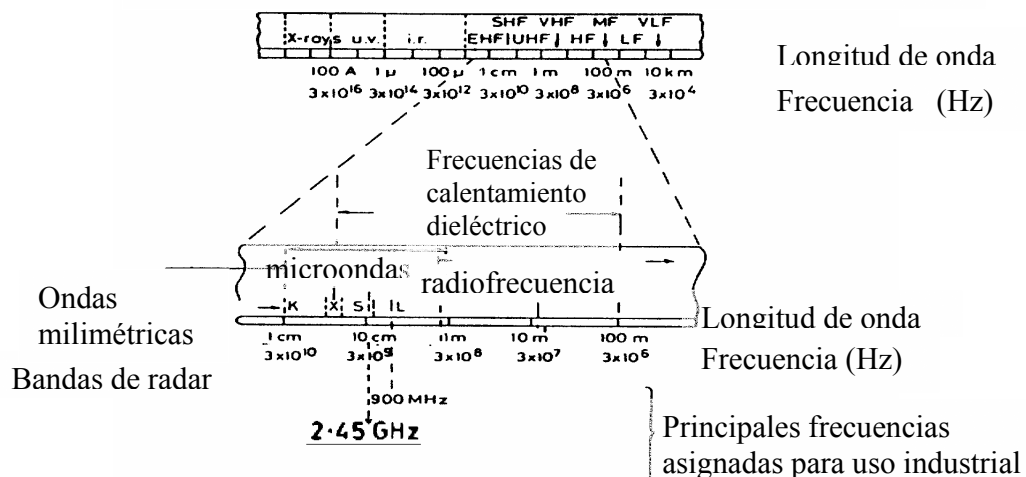


Figura I.9 Espectro electromagnético indicando las frecuencias importantes para el calentamiento dieléctrico [24].

Las microondas son radiaciones electromagnéticas que se producen por magnetrones (principalmente diodos termiónicos) con cátodos calentados que actúan como fuentes de electrones, del magnetrón las microondas son dirigidas hacia un lugar específico (puesto en las cavidades de microondas) con el uso de “microguía de ondas”, las guías son de hojas metálicas y la distribución de su intensidad dentro de las “guías de onda” es homogenizada por agitadores [24,25].

I.4.2. Calentamiento por microondas.

El uso del efecto de calentamiento dieléctrico [24,25,26,27] por microondas de algunos líquidos y sólidos para transformar energía electromagnética en calor y por

consiguiente dirigir reacciones químicas es una herramienta útil para llevar a cabo reacciones de intercalación.

La magnitud del calentamiento dieléctrico depende de las propiedades de las moléculas y puede conducir a la selectividad de la reacción. Un material dieléctrico es aquel que contiene ya sea un dipolo permanente o inducido, el cual cuando se coloca entre dos electrodos actúa como un capacitor. La polarización de dieléctricos surge del desplazamiento finito de carga o rotación de los dipolos en un campo eléctrico y no se debe de confundir con conducción que resulta del movimiento traslacional de carga, cuando es aplicado un campo eléctrico. La polarización a nivel molecular involucra distorsión cualquiera de las dos (desplazamiento finito de carga o rotación de los dipolos); de la distribución de la nube electrónica dentro de la molécula o la rotación física de los dipolos moleculares, siendo esta última la mas importante en el calentamiento dieléctrico por microondas.

Una sustancia puede ser calentada por suministro de la energía aplicada en la forma de ondas de alta frecuencia electromagnética, el origen de este efecto surge de la habilidad de un campo eléctrico para ejercer fuerza sobre partículas cargadas, si estas se pueden mover libremente a través de él, entonces una corriente se ha inducido, sin embargo si el portador de la carga está enlazado a ciertas regiones, se moverá hasta balancear las fuerzas de estas moléculas y el resultado neto es una polarización dieléctrica, ambas conducción y polarización dieléctrica son fuentes de calentamiento por microondas. El efecto de calentamiento depende en la frecuencia también conocido como el poder aplicado.

$$\text{Polarización dieléctrica: } \alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$$

α_e = polarización electrónica (alineación de electrones alrededor de un núcleo específico).

α_a = polarización atómica, resulta del desplazamiento relativo de un núcleo debido a la distribución desigual de carga dentro de la molécula.

α_d = polarización dipolar resultando de la orientación de dipolos permanentes por un campo eléctrico.

α_i = polarización interfacial (cuando hay incorporación de cargas en interfases).

Los tiempos de polarización y despolarización de α_e y α_a son mucho mas rápidas que las frecuencias de las microondas y estos efectos no contribuyen al calentamiento dieléctrico.

Los tiempos de polarización asociados con los momentos dipolares permanentes en la molécula. La polarización dipolar (α_d) y el posible tiempo asociado con procesos interfaciales (α_i) son comparables con las microondas.

La permitividad relativa o constante dieléctrica, que es una propiedad de almacenamiento de carga de un material sin importar el tamaño de muestra, respecto a la del vacío.

Estos compuestos con momentos dipolares grandes tienen también constantes dieléctricas grandes como se observa en la tabla I.5.

Disolvente	Constante dieléctrica	Polaridad o momento dipolar
		(μ) (Debye)
Tetracloruro de carbono	2.2	0
Benceno	2.3	0
Etanol	24	1.69
Metanol	33	1.70
Agua	78.30	1.84
N,N'-dimetilformamida	36.71	3.86

Tabla I.5. Propiedades físicas de algunos disolventes [28].

El campo posee la energía necesaria para hacer que las moléculas roten en la dirección del campo, algo de la energía se transfiere al movimiento desordenado cada vez que un dipolo se desordena y entonces se alinea nuevamente, la transferencia de energía es pequeña, sin embargo la temperatura surge fuertemente. Si el campo eléctrico oscila rápidamente, los cambios de dirección son mas rápidos que el tiempo de respuesta de los dipolos y la permitividad desciende a medida que se incrementa la frecuencia de la radiación de microondas en el líquido polar, la frecuencia a la cual esta permitividad cae, refleja la frecuencia de las rotaciones dentro de la molécula, que depende del tamaño y las fuerzas intermoleculares que rodean a la molécula. La reorientación de los

dipolos y el desplazamiento de carga es equivalente a una corriente eléctrica conocida como la Ley de desplazamiento de corriente Maxwell. Para un dieléctrico ideal no hay retraso entre la orientación de las moléculas y las variaciones de voltaje alterno el desplazamiento de corriente es 90° fuera de la fase con el campo eléctrico oscilante, como se muestra en la figura I.10.

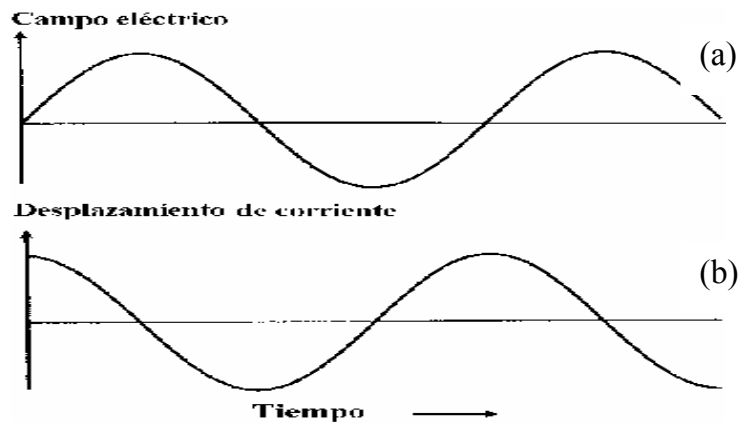


Figura I.10. Aplicación de un campo eléctrico sinusoidal a un líquido dieléctrico ideal (a) y (b) el desplazamiento de corriente lo cual es inducido [26] fuera de fase de manera especulada.

La figura I.11, muestra que para un material dieléctrico donde las moléculas pueden llevar el mismo paso que los cambios del campo no se lleva a cabo el calentamiento. No hay componente de la corriente en fase con el campo eléctrico, esto es el producto $E \times I = 0$, porque la fase de 90° se queda atrás entre el campo y la corriente. Si la frecuencia es llevada a la región de las microondas, las rotaciones de las moléculas polares en el líquido comienzan a retrasarse atrás de las oscilaciones del campo eléctrico.

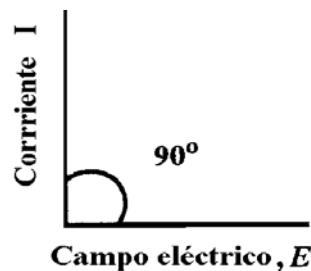


Figura I.11. Diagramas de fase: (a) Dieléctrico ideal donde la energía es transmitida sin pérdida [26].

El desplazamiento resultante de fase δ , mostrada en la figura I.12 adquiere un componente $I \times \sin \delta$ en fase con el campo eléctrico y de esta manera el calentamiento

resistivo ocurre en el medio, esto es descrito como pérdida dieléctrica y causa energía absorbida del campo eléctrico. Desde que los dipolos no son capaces de seguir el flujo de alta frecuencia de la oscilación del campo eléctrico la permitividad (constante dieléctrica) “cae” a frecuencias mas altas y la sustancia se comporta cada vez mas como un material no polar, a frecuencias para las cuales la pérdida angular (δ) difiere significativamente de 90° el líquido tiene un papel dual, funciona como un dieléctrico y conductor.

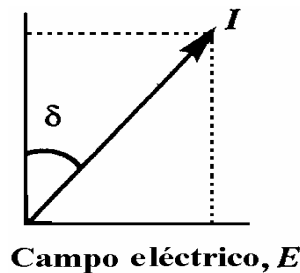


Figura I.12. Diagrama de fase, donde hay un desplazamiento de fase δ , la corriente adquiere una componente $I \times \sin \delta$ en fase con el voltaje y consecuentemente hay una disipación de energía [26].

Como $\sin \delta$ es una componente de corriente en fase proporciona a la permitividad real total un carácter complejo. $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$. ϵ' = parte real (constante dieléctrica), ϵ'' = factor de pérdida el cual refleja la conductancia del material.

En la figura I.13. , $\epsilon'' / \epsilon' = \tan \delta$, y $\tan \delta$ descrito como el factor de disipación de energía o pérdida tangente, la cual para valores bajos de $\tan \delta$ proporciona un parámetro para comparar eficiencia de conversiones de energía de microondas en energía térmica. La dependencia de ϵ' y ϵ'' con la frecuencia son parámetros fundamentales para la interpretación del fenómeno del calentamiento dieléctrico.

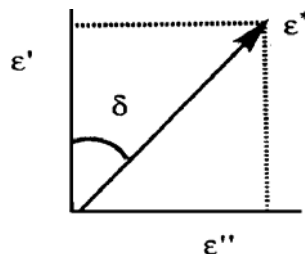


Figura I.13. Diagrama de fase, parentesco entre ϵ^* , ϵ' y ϵ'' es ilustrada $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$. [26]

Esta dependencia también es afectada por el tiempo de relajación (el tiempo de relajación tiene el siguiente significado, la aplicación de un campo eléctrico estático a una solución conteniendo moléculas polares tendrá el efecto de alinear moléculas polares en la dirección del campo externo. Si el campo es retirado las moléculas no adquieren inmediatamente las orientaciones desordenadas) tal tiempo de relajación es una medida del tiempo tomado en adquirir este estado desordenado, este tiempo también está fuertemente relacionado a las fuerzas intermoleculares, afectado por la viscosidad del medio, este tiempo de relajación es dependiente de la temperatura, como una consecuencia del proceso de relajación en la región de microondas corresponde a movimientos cooperativos rotacionales de las moléculas. Debe remarcarse que la interacción entre la radiación de microondas y el solvente polar la cual ocurre cuando la frecuencia de la radiación aproximadamente igual a la frecuencia del proceso de relajación rotacional **no es un fenómeno de resonancia de mecánica cuántica**.

Las figuras I.14 y I.15 muestran la variación de la constante dieléctrica con la frecuencia de las microondas y la variación de ϵ' y ϵ'' con la frecuencia para un caso particular respectivamente.

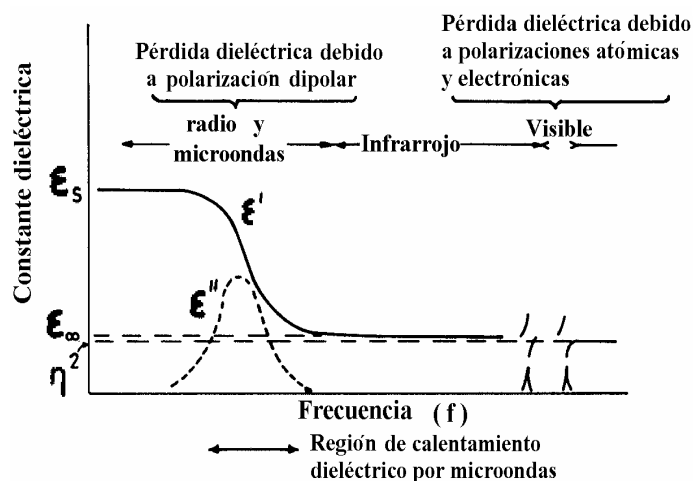


Figura I.14. Efecto de calentamiento dieléctrico por microondas [24].

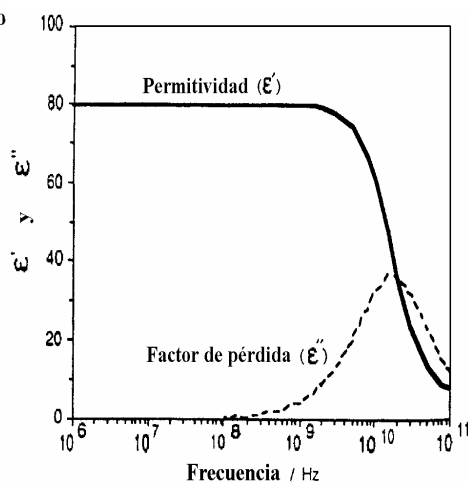


Figura I.15. Variación de ϵ' y ϵ'' con la frecuencia para H_2O a $20\text{ }^{\circ}C$ [26].

A continuación se muestra la variación de la constante dieléctrica en función de la frecuencia de algunos disolventes.

Disolvente	F r e c u e n c i a (v)					
	3×10^8 Hz		3×10^9 Hz		1×10^{10} Hz	
	ϵ	ϵ'	ϵ	ϵ'	ϵ	ϵ'
Agua	77.5	1.2	76.7	12	55.0	29.7
n-Heptano	1.97		1.97	2×10^{-4}	1.97	3×10^{-3}
Metanol	30.9	2.5	23.9	15.3	8.9	7.2
Etanol	22.3	6.0	6.5	1.6	1.7	0.11

Tabla I.6. Variación de la constante dieléctrica y pérdida dieléctrica en algunos disolventes [24].

La siguiente tabla muestra la temperatura alcanzada por algunos disolventes bajo la acción de las microondas.

Disolvente	T(°C)	Punto de ebullición (°C)
Agua	81	100
n-Heptano	26	98
Metanol	65	65
Etanol	78	78
Dimetilformamida	131	153

Tabla I.7. Temperatura de 50 ml de ciertos disolventes después de calentamiento desde temperatura ambiente por 1 min, a 560 W, 2.45 GHz [24].

Generalmente la ventaja de usar radiación de microondas es que proporciona productos de mayor cristalinidad que cuando se usa ultrasonido.

La energía proporcionada por el calentamiento dieléctrico (debido a la pérdida dieléctrica) de la radiación de microondas: Induce reacciones orgánicas tales como la esterificación, eterificación, hidrólisis, reacciones de sustitución y reacciones de Diels-Alder reduciendo significativamente los tiempos de reacción [29]; organometálicas como por ejemplo la reacción de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ + ciclohexadieno con disolvente etanol reduciendo el tiempo de reacción de un reflujo de 4 horas a 10 min, produciendo

($\text{RuCl}_2(\text{n-C}_6\text{H}_6)$) [24], la disolución de muestras geológicas por ácidos minerales con presiones de 0 a 80 atm. y 250 °C favoreciendo totalmente la digestión [24]; de estado sólido, la síntesis de CuInS_2 (estructura de calcopirita) por irradiación de microondas con una potencia de 400 W a 2450 MHz a una mezcla homogenizada de polvos de Cu, In, S en una relación molar de 1:1:2 [30,31,32], entre otros ejemplos de calcopiritas policristalinas semiconductoras[33]; membranas zeolíticas para la separación y aplicaciones catalíticas, mejorando la formación una membrana zeolítica de un soporte poroso con un proceso de nucleación heterogéneo comparado con las microondas de calentamiento rápido y homogéneo y la formación de moléculas de agua activa, la lámina de gel en la interfase solución-soporte se disuelve rápidamente, lo cual resulta en una rápida y mas simultanea nucleación de las zeolitas que si se calentara convencionalmente [34]; cerámicas superconductoras de alta temperatura crítica basadas en óxidos de cobre, como la síntesis de La_2CuO_4 mezclando los polvos molidos de La_2O_3 (12.28g) con CuO (3.00g) sometidos a la acción de las microondas en un horno de microondas comercial durante 9 minutos ya que si se hace por el método convencional de calor requerirá de 12-24 horas [35]; procesamiento de materiales inorgánicos como la síntesis de KVO_3 con materiales de partida de K_2CO_3 con V_2O_5 con las microondas se sintetiza en 7 minutos y la síntesis convencional 72 hrs de tiempo de reacción [36]; y reacciones de intercalación [24,25,37,38] como a continuación se detalla.

La técnica de microondas ha sido usada para acelerar las velocidades de reacción de la intercalación y se ha demostrado que permanece la cristalinidad de los sólidos obtenidos. Como se muestra en los dos siguientes ejemplos.

Molécula invitada	Síntesis por microondas		Síntesis convencional		Expansión de la red del eje c ^c	
	T/min	estequeometría	T/h	estequeometría	c/Å	Δc/Å
Piridina (7 ml)	5	0.84	36 (120) ^b	0.35	9.55	5.44
4-metilpiridina (2ml en 5ml de xileno)	3	0.86	12 (140)	0.60	10.56	6.45
4-fenilpiridina(1.5 g en 7ml de xileno)	2x5	0.85	64 (140)	0.51	12.23	8.12

Tabla I.8. Comparación de la síntesis de intercalados en VO(PO₄).2H₂O usando técnicas de microondas y convencional [24]. (^a anfitrión: 0.15 g, ^b el producto de piridina anhidra en 12 hrs con un mayor grado de reducción de los iones de vanadio, la naturaleza del producto depende del contenido de agua de la piridina, ^c el agua de coordinación se pierde durante la reacción, c = 7.41 Å, Δc diferencia en longitud del eje c del compuesto de intercalación y el compuesto VO(PO₄) anhidro c = 4.11 Å).

Red anfitriona	Catión invitado	Método	Tiempo (s)	Distancia interlaminar del producto (Å)
MoS ₂	Litio	convencional	8.62 x 10 ⁴	6.15
		microondas	3.4 x 10 ²	6.15
LiMoS ₂	Estireno	convencional	8.64 x 10 ⁴	11.31
		microondas	3.4 x 10 ²	11.27
LiMoS ₂	Ferroceno	convencional	8.64 x 10 ⁴	11.29
		microondas	3.4 x 10 ²	11.28
LiMoS ₂	Poliacrilonitrilo	convencional	8.64 x 10 ⁴	11.34
		microondas	3.4 x 10 ²	11.43

Tabla I.9. Tiempos de reacción y distancias interlaminares de productos de compuestos de intercalación preparados por métodos convencional y por microondas [39].

I.5. Intercalación de MnPS₃ con compuestos de nitrógeno.

Las primeras reacciones de intercalación reportadas fueron las de tricalcogenuros de fósforo y metal de transición con aminas orgánicas [40], las reacciones son similares a las reacciones con dicalcogenuros de metales de transición [41]. Yamanaka y col., [42], examinaron tres redes anfitrionas de MgPS_3 , MnPS_3 y ZnPS_3 , estas redes reaccionaron con *n*-alquilaminas para dar compuestos de intercalación que mostraron espaciamientos basales que varían con el número de carbonos de las cadenas de los sustituyentes en la amina, ver la figura I.18., en este caso el incremento del espaciamiento basal del compuesto de intercalación resulta de la longitud de la cadena por cada átomo de carbono que es de 2.5 Å, esto es dos veces la longitud que una cadena alquílica es incrementada por adición de un grupo metileno., la intercalación de MnPS_3 es complicada por la formación de múltiples fases de diferentes espaciamientos laminares [40,42], este espaciamiento interlaminar es de un incremento de 4.0 Å sobre el espaciamiento de 6.5 Å de la fase MnPS_3 sin intercalar y corresponde al radio de Van der Waals del grupo metilo en los intercalados, con las cadenas de $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ que caen paralelas a las láminas de MnPS_3 . La configuración más probable de las moléculas de amina intercalada en MgPS_3 y ZnPS_3 es una en la cual están en una bicapa con la conformación de la cadena alquílica $-(\text{CH}_2)_n\text{-CH}_3$ de la amina orientada perpendicular a las láminas [42], ver figura I.18., Schöhlhorn y Zagefka [41] han sugerido que durante la reacción de intercalación de aminas la red de disulfuro metálico es reducida y las moléculas de amina son protonadas e intercalan como catión amonio.

Aminas neutras han sido intercaladas en este tipo de redes de MnPS_3 , estos son materiales en el cual el enlace es ampliamente iónico. Las moléculas son mantenidas en el espacio interlaminar por débiles fuerzas covalentes tales como enlaces de hidrógeno a las láminas de sulfuro o donación del orbital del par electrónico solitario vacío de la banda de sulfuros o el modelo iónico descrito para aminas intercaladas de disulfuros de metales de transición, de acuerdo a este modelo una fracción de las moléculas de amina son cationes protonados y la red anfitriona es reducida, desde aquí la reacción de intercalación es un proceso redox como en reacciones de intercalación de metales alcali-

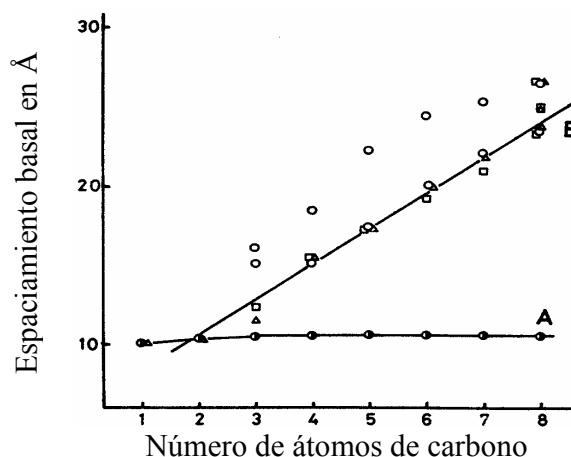


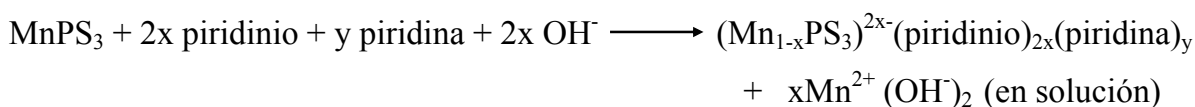
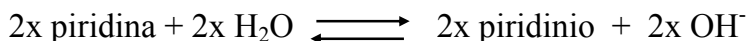
Figura.I.18. Intercalados de n-alkilaminas de compuestos MnPS_3 ; $\square$ MgPS_3 , $\triangle$ ZnPS_3 y ($\circ$ y $\bullet$) observada después de retirar el compuesto intercalado de la amina líquida y entonces lavado con acetona respectivamente MnPS_3 , **A** ordenamiento en paralelo de la cadena de carbonos respecto de las láminas y **B** arreglo perpendicular de las cadenas de carbonos respecto de la láminas [42].

nos, si esto es correcto, sería posible identificar químicamente el producto de oxidación de la molécula invitada juntos a la vez en la lámina intercalada o en el medio de reacción, esto proporciona una distancia interlaminar bien definida.

S. Vasudevan y col. encontraron que en la intercalación de piridina, γ -picolina y β -picolina en MnPS_3 [11]; las reacciones de intercalación se llevaron a cabo en ampollas de cuarzo selladas al vacío, conteniendo polvo o cristales de MnPS_3 y piridina, γ -picolina, β -picolina recién destiladas; las condiciones para piridina fueron de 333K y 2 semanas; y para las picolinas en condiciones de 373K y 4 semanas para su completa intercalación, la difracción de rayos-X de estos compuestos mostró las distancias interlaminares de; 12.4Å para $\text{MnPS}_3(\text{piridina})_{2/3}$, la orientación del plano molecular de la piridina es perpendicular a las láminas de MnPS_3 , para 12.3Å para $\text{MnPS}_3(\gamma\text{-picolina})_{0.58}$, y de, 12.35Å y 13.5Å para $\text{MnPS}_3(\beta\text{-picolina})_{0.55}$, en este último caso se observaron dos capas de moléculas intercaladas con dos series de reflexiones $00l$.

En la intercalación de piridina en MnPS_3 , desde un análisis del espectro vibracional de la especie invitada y análisis detallado de los productos de desintercalación fue encontrado que las especies intercaladas son cationes piridinio solvatados con moléculas de piridina neutra, no obstante el balance de carga no fue por transferencia de electrones sino por proceso de intercalación por intercambio de iones en el cual la neutralidad

de la carga es mantenida por la pérdida de iones Mn^{+2} . La estequiometría del producto es $\text{Mn}_{0.92}\text{PS}_3(\text{piridinio})_{0.16}(\text{piridina})_{0.39}$ obtenido por los resultados CHN(análisis elemental) y TG (térmico gravimétrico). El origen del protón es probablemente debido a la cantidades trazas de H_2O presentes en la piridina de inicio de la reacción [11], como ha sido comprobado en solución etanólica, ver reacción I.7. Esto es confirmado por la observación de que fue extremadamente difícil la intercalación de piridina rigurosamente seca.



(piridinio = piridinaH^+)

reacción I.7.

Las reacciones de intercalación de MnPS_3 con soluciones acuosas de sales G^+X^- como; NH_4^+Cl^- , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}^-$, $\text{piridinaH}^+\text{Cl}^-$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_3^+\text{I}^-$, etc, son compuestos con carga localizada en el átomo de nitrógeno, de estructura definida., estas intercalaciones ocurren por un mecanismo de intercambio iónico [12], ver sección I.2.1.

O. Poizat y col., reportaron la intercalación del dicatión metilvilogeno (1,1'-dimetil-N,N'-dipiridinio) ó MV^{2+} en MnPS_3 por intercambio iónico [43] (la ruta de intercalación requiere la creación de lagunas metálicas intralaminares; intercalación por intercambio iónico, ver sección I.2.1.), la difracción de rayos-X del compuesto $\text{Mn}_{0.84}\text{PS}_3(\text{MV}^{2+})_{0.16}$ mostró un incremento en la distancia interlaminar de $3.3\text{\AA}$ correspondiente al radio de van der Waals del MV^{2+} con los dos anillos de N-metil-piridinio coplanares y paralelos a las láminas de MnPS_3 . El espectro vibracional en el infrarrojo de $\text{Mn}_{0.84}\text{PS}_3(\text{MV}^{2+})_{0.16}$ parece ser mas sensible a la naturaleza del sistema anfitrión que a la cantidad y geometría de la especie intercalada., el dicatión intercalado con las cargas positivas localizadas en los átomos de nitrógeno, interactúa solo muy débilmente con la fase MnPS_3 y solo algunas frecuencias son desplazadas como; $\gamma_{\text{C-H}}$, $\nu_{\text{N-CH}_3}$ y δ_{CH_3} , y su energía depende del catión que la rodea. El espectro infrarrojo del compuesto $\text{Mn}_{0.84}\text{PS}_3(\text{MV}^{2+})_{0.16}$ casi corresponde a la superposición de los espectros de infrarrojo de MnPS_3 y la especie invitada (MV^{2+}), lo que confirma que el catión intercalado interactúa solo muy débilmente con la fase MnPS_3 , el cual se comporta como un contraión regular[43].

La intercalación de 2,2'-bipiridina en MnPS_3 por intercambio de iones en acetonitrilo en una ampollita sellada con vacío 353K durante dos semanas proporcionó un polvo amarillo-café, de fórmula molecular $\text{Mn}_{0.77}\text{PS}_3[\text{Mn}(\text{bipiridinio})_3^{2+}]_{0.09}(\text{bipiridinio})_{0.28}$ como se determinó por espectrometría infrarroja a partir de la comparación de los espectros de infrarrojo de $\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(\text{bipiridinio})_{0.56}$, clorhidrato de 2,2'-bipiridina y $\text{Mn}(2,2'\text{-bipiridinio})_3\text{SO}_4$, además el tamaño de $\text{Mn}(2,2'\text{-bipiridinio})_3^{2+}$ se ajusta bien a la distancia interlaminar de 9.27Å observado de la difracción de rayos X [44].

La intercalación de 4,4'-bipiridina en MnPS_3 se hizo en ampollita de cuarzo sellada al vacío, este producto se analizó por difracción de rayos X de polvos, el análisis elemental arrojó la fórmula $\text{Mn}_{0.79}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridina})_{0.42}$ [45], su estudio por resonancia paramagnética electrónica mostró la influencia del catión orgánico intercalado en el comportamiento magnético del compuesto intercalado, la coexistencia de estados paramagnéticos y ferromagnéticos en intervalo amplio de temperatura de $\approx 55\text{K}$ a 90K , sugiriendo que el compuesto de intercalación $\text{Mn}_{0.79}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridina})_{0.42}$, es no-homogeneo con fluctuaciones espaciales tomando en cuenta la fluctuación temporal del catión orgánico invitado entre los estados magnéticamente ordenados y desordenados [45].

Se han intercalado especies moleculares voluminosas, como es el caso de los agregados catiónicos en MnPS_3 , su formación depende de el balance de las interacciones entre; el catión-anión, catión-solvente, catión-catión., el intercambio de cationes en los compuestos de intercalación es interesante porque el espacio interlaminar puede ser visto ya sea uno u otro como un contra-anión o medio de solvatación. Los átomos de azufre cargados (-2) en las láminas MnPS_3 delimitan el comportamiento del espacio de van der Waals como un medio no polar conduciendo a débiles interacciones anfitrión-invitado, de esta manera favoreciendo interacciones intermoleculares. La intercalación de N,N-difenil-2,4,6-triarilpirilio en MnPS_3 se logró mediante una preintercalación con tetrametilamonio y después intercambiado por el catión N,N-dife-nil-2,4,6-triarilpirilio, la difracción de rayos X de este compuesto mostró una distancia interlaminar de 22.5 Å sin destruir la cristalinidad y cohesión de las láminas de MnPS_3 . [46]

I.6. Ferroimanes moleculares.

Los materiales moleculares han emergido en muchas áreas de ciencias de materiales en el diseño de nuevos magnetos moleculares [47], ensambles moleculares de almacenamiento de datos, etc.

Los tradicionales materiales inorgánicos son usualmente sometidos a muy altas temperaturas durante su proceso de síntesis, por ejemplo la síntesis de MnPS_3 a partir de sus elementos puros [48], lo cual asegura su estabilidad termodinámica pero conduce a una limitada flexibilidad química, por contraste los materiales moleculares son obtenidos en dos etapas, la primera etapa el diseño de unas series de construcción de entidades químicas, en la segunda etapa los bloques se pueden diseñar en varios ambientes de estado sólido. En verdad hay cientos de modificaciones químicas que pueden ser visualizadas para una unidad molecular [49] por medio de síntesis orgánica, esto permite la modulación de las interacciones entre las entidades químicas y de aquí el ambiente de estado sólido alrededor de esta. Además las unidades moleculares casi idénticas pueden conducir a diferentes propiedades de “bulto” como se ilustra mas adelante en pocos ejemplos.

$[\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]$, donde pba = 1,3-propilene-bis(oxamato), son dos compuestos casi idénticos los cuales revelan una interacción ferromagnética entre el espín bajo ($S = 1/2$) del núcleo Cu (II) y el espín alto ($S = 5/2$) del núcleo de Mn (II). Mientras el primer compuesto se ordena antiferromagnéticamente abajo de 2.2 K y además no está magnéticamente en estado basal, la introducción de substituyentes (-OH) [50] conduce a ligeras modificaciones en las posiciones de las cadenas y $[\text{MnCu}(\text{pbaOH})(\text{H}_2\text{O})_3]$ se vuelve un magneto a 4.6 K, ver Figura. I.16.

En los años recientes el crecimiento del interés de materiales nanocompositos, los cuales quizá diseñados para incorporaciones de partículas ultrafinas dentro de matrices poliméricas. Enlazando las propiedades de estructura de anfitrión-huésped al nivel molecular sería un reto fascinante en relación al concepto interruptor molecular, que es comúnmente de gran interés de una variedad de perspectivas. Materiales híbridos hechos de entidades inorgánicas insertados dentro un anfitrión orgánico conducirá a un

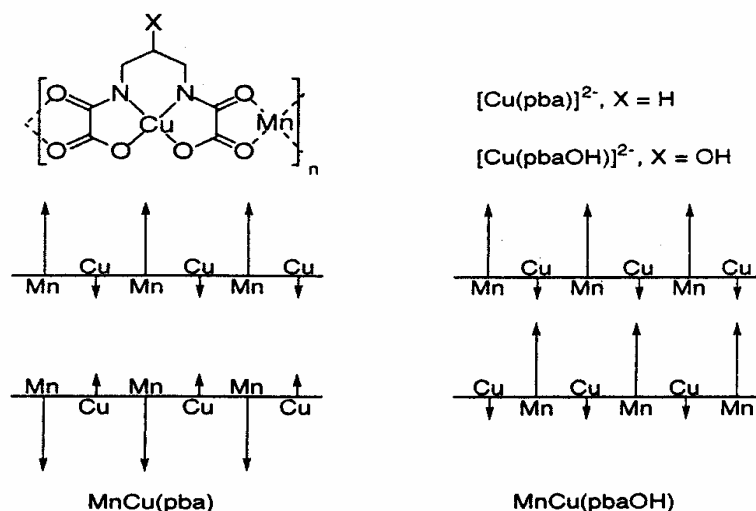


Figura I.16. Entidades construidas en diferentes ambientes de estado sólido magnético[49].

área activa de investigación, sin embargo son los compuestos orgánicos los invitados a las redes de inorgánicas para la formación de compuestos híbridos, como son los materiales híbridos diseñados por la intercalación química. Además, las intercalaciones implican reacciones heterogéneas entre fases sólidas y soluciones que contienen la especie invitada. En particular Clément y col. [10,11], han mostrado que MnPS_3 reacciona espontáneamente con soluciones acuosas de varias sales (C^+A^-) para dar compuestos de fórmula general $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{G}^+)$, con el catión invitado en el espacio interlaminar para balancear la carga debida a las lagunas metálicas en el espacio intralaminar ocasionadas por la salida del ión Mn^{2+} a la solución., por otra parte mientras MnPS_3 es un antiferromagneto bidimensional de Heisenberg con $T_N = 78\text{K}$, ver figura I.17.

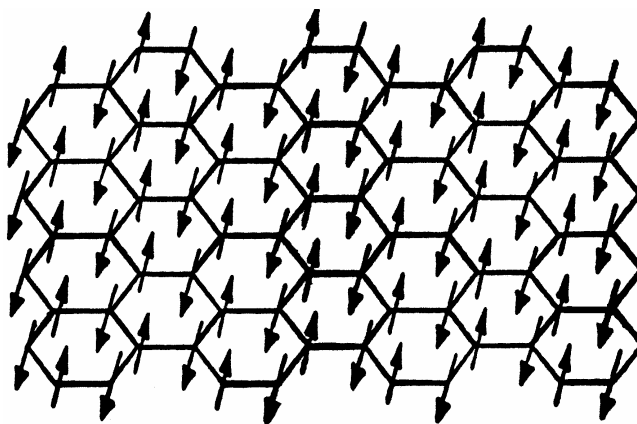


Figura I.17. Muestra el arreglo de espines de la red magnética resultando una magnetización neta nula con una $T_N = 78\text{K}$.

Los compuestos de intercalación exhiben magnetización espontánea por debajo de esta temperatura de 78 K. Este comportamiento relacionado al proceso de intercalación el cual destruye el balance de espín por la creación de lagunas metálicas ordenadas en la subred de los iones Mn^{2+} , ver figura I.11.

Este trabajo de investigación se enfoca al compuesto MnPS_3 derivado de la familia de los compuestos laminares MPS_3 (tricalcogenuros de fósforo y metal de transición) donde M es un metal en estado de oxidación +2).

Usando radiación de microondas y el método de intercambio iónico se intercalan en la fase laminar MnPS_3 , moléculas orgánicas de tipo catiónico [38].

Actualmente, es posible aplicar nuevas formas estratégicas que permiten innovar en el campo de la síntesis química para obtener en menor tiempo los productos de interés, nos referimos a la radiación por microondas, con un horno de microondas comercial es posible acelerar las velocidades y procesos de las reacciones químicas en solución.

Estas interesantes aplicaciones incluyen la aceleración de reacciones de sustitución nucleofílica de compuestos orgánicos, la síntesis de materiales cerámicos usados como superconductores esto constituye el inicio del estudio de un campo poco estudiado y que representa una herramienta energética potencialmente útil en un laboratorio de química. El efecto del calentamiento dieléctrico por microondas usa la capacidad de algunos sólidos y líquidos para transformar la energía electromagnética en calor y de esta forma inducir una reacción química.

Esta forma de conversión de energía “*in situ*” tiene interés para los químicos porque su magnitud depende de las propiedades de las moléculas.

Por medio de las reacciones por microondas se han logrado obtener compuestos de intercalación en tiempos cortos, con excelente cristalinidad, este hecho constituye una primer ventaja de las microondas sobre el ultrasonido debido a que las reacciones bajo este se aceleran, pero el grado de cristalinidad es pobre.

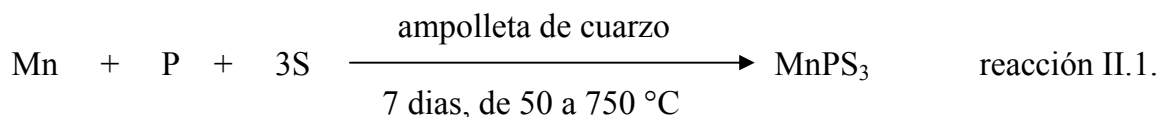
Basados en estos resultados, se decidió aplicar la radiación de microondas para la obtención de ferroimanes moleculares por medio de reacciones de intercalación en el compuesto laminar MnPS_3 con los clorhidratos de 4-fenilpiridina, 4,4'-bipiridina e imidazol.

CAPITULO II.

PARTE EXPERIMENTAL.

II. 1. Síntesis de la fase MnPS_3 .

El compuesto MnPS_3 fué sintetizado pesando las cantidades estequiométricas de P, S y Mn elementales de alta pureza (99.99 %), se mezclaron los sólidos y se colocaron en un tubo de cuarzo evacuado y sellado al vacío, la ampolleta se colocó en un horno y se calentó gradualmente hasta alcanzar [48] $750\text{ }^\circ\text{C}$, reacción II.1. El producto fue enfriado hasta temperatura ambiente, se obtuvo un sólido verde, que fue caracterizado por difracción de Rayos-X, espectroscopía Infrarroja y análisis elemental.



II. 2. Preparación de los clorhidratos:

Los clorhidratos de 4-fenilpiridina, 4,4'-bipiridina e imidazol se obtuvieron [51] al disolver el compuesto orgánico en éter dietílico, y se pone en contacto con $\text{HCl}_{(\text{g})}$, el cual se obtuvo al hacer gotear 15 ml de HCl en 20 ml de H_2SO_4 a temperatura ambiente y agitación durante 2 horas (figura II.1).

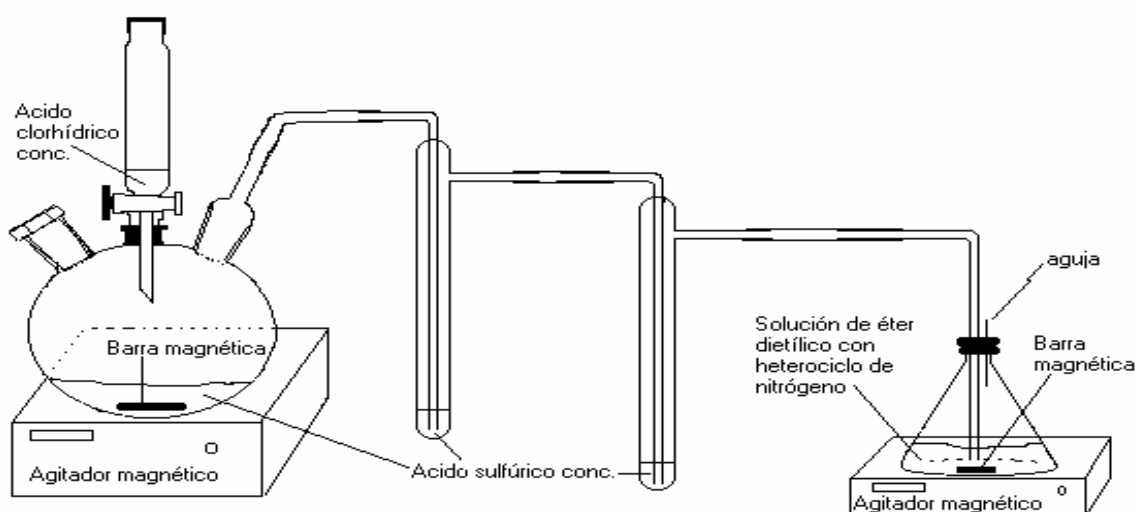
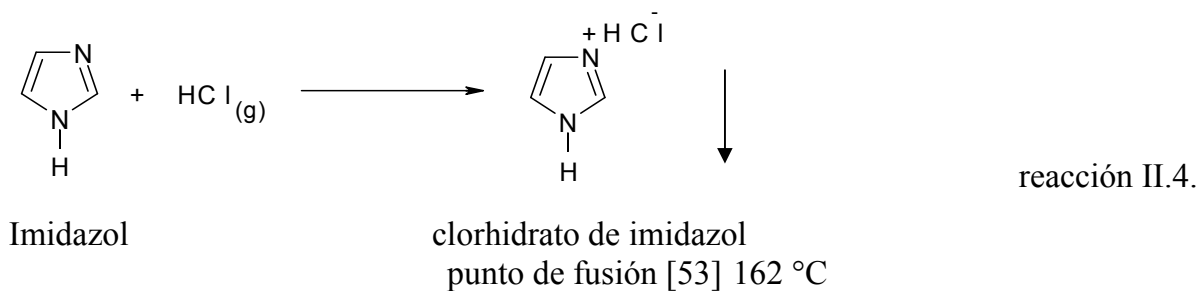
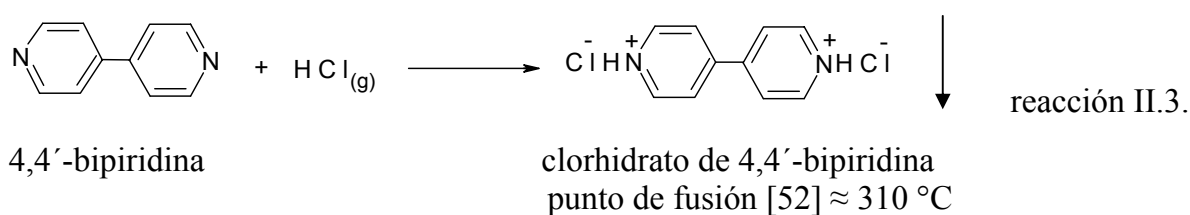
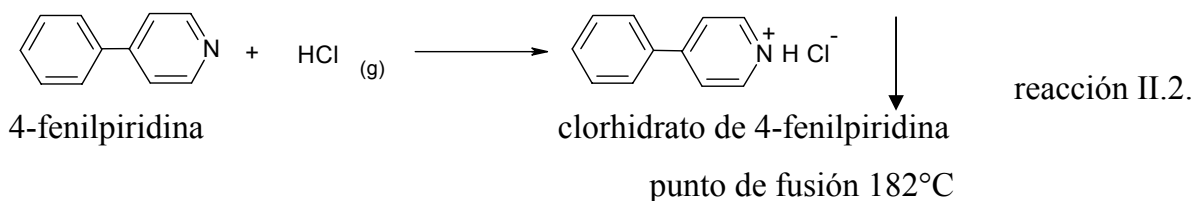


Figura II.1. Equipo empleado en la preparación de los clorhidratos.

Los precipitados blancos son altamente higroscópicos y se lavaron con éter dietílico anhidro (reacciones II.2, II.3 y II.4).



Para obtener el clorhidrato de 4,4'-bipiridina puro se realizaron 3 recrystalizaciones; la 1^a metanol / acetona (1:1) 30 ml a 0 °C durante 2 hrs, se filtra y lava con otra porción igual de la mezcla pura a 0 °C , 2^a cloroformo / acetato de etilo (1:1) 30 ml a 0 °C durante 2 hrs, se filtra y lava con otra porción igual de la mezcla pura a 0 °C, 3^a metanol / éter dietílico (2:1) 30 ml a 0°C durante 2 hrs, se filtra y lava con éter dietílico frío, en todas las recrystalizaciones después de filtrarlas con vacío, se secan 30 min, en el desecador con ayuda de vacío. Los puntos de fusión se obtuvieron en un equipo Fisher-Johns.

II.3. Análisis por espectroscopía infrarroja.

Los espectros de infrarrojo de los clorhidratos correspondientes se realizaron en un equipo Perkin-Elmer FT-IR, usando la técnica de la pastilla en KBr (la pastilla se prepara pesando 1 mg de muestra y 99 mg de KBr anhidro, se homogenizan y se muelen

hasta obtener un polvo uniforme, este polvo es comprimido a una presión de 4.5 ton/cm^2 (este mismo procedimiento se le aplicó a los compuestos de intercalación).

II.4. Síntesis de los compuestos de intercalación:

La síntesis de los nuevos compuestos de intercalación $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{G}^+)_{2x}$ usando radiación por microondas se llevó de la siguiente forma:

Intercalación de 4-fenilpiridinio y 4,4'-bipiridinio en MnPS_3 , se colocaron 150 mg de cada clorhidrato en 4 ml de disolvente (este volumen se empleó en todas las reacciones de intercalación), la solución se coloca en un tubo pyrex con tapa de rosca de 50 ml de capacidad, en donde se encontraban 20 mg de MnPS_3 , en todos los casos el tubo se colocó en un horno de microondas y se hizo reaccionar durante 30 seg cuando se usó H_2O y 15 seg cuando se emplea dimetilformamida (DMF) como disolvente, a una potencia de 90 w. Los sólidos obtenidos se lavan tres veces con el disolvente usado y una con etanol para secar [38], los productos de las reacciones con los clorhidratos de 4-fenilpiridina e imidazol son de color verde, el producto de la reacción con el clorhidrato de 4,4'-bipiridina es de color café, todos son estables al aire.

Las condiciones de reacción se determinaron a partir de reacciones preliminares: En el caso de la reacción II.6. las reacciones tentativas se muestran en la tabla II.1.

Reacción	MnPS_3	Clorhidrato de 4-fenilpiridina	Condiciones de reacción	Intercalación
1	20 mg	150 mg	4 ml de DMF /15 seg / 90 W	Incompleta
2	*	200 mg	4 ml de DMF /15 seg / 90 W	Completa

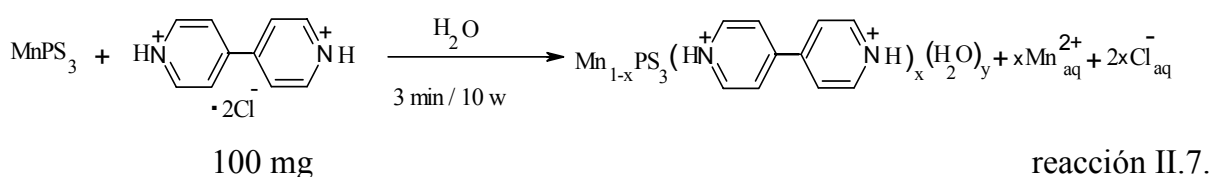
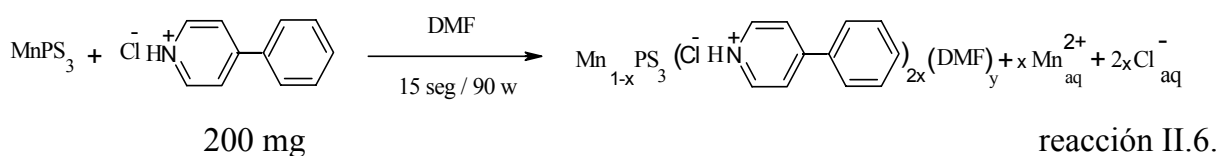
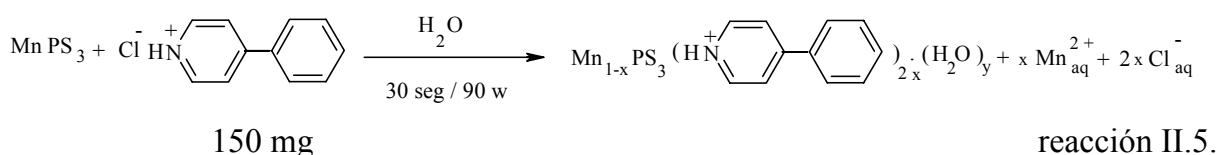
Tabla II.1. Reacciones preliminares a las condiciones de reacción óptimas de la reacción II.6. * indica que la reacción se realizó sobre el producto de la reacción 1.

Para el caso de la reacción II.7. las reacciones de intercalación preliminares a la reacción que dio intercalación completa se reportan en la siguiente tabla.

Reacción	MnPS ₃	Clorhidrato de 4,4'-bipiridina	Condiciones de reacción	Intercalación
1	20 mg	150 mg	4 ml de H ₂ O / 1 min / 10 W	Incompleta
2	20 mg	150 mg	4 ml de H ₂ O / 2 min / 10 W	Incompleta
3	20 mg	100 mg	4 ml de H ₂ O / 2.5 min / 10 W	Incompleta

Tabla II.2. Reacciones preliminares a las condiciones optimas de la reacción II.7.

Las siguientes reacciones de intercalación ejemplifican el procedimiento directo:

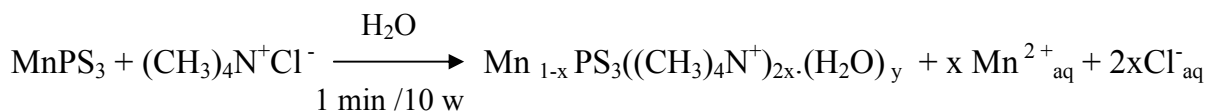


La síntesis del compuesto de intercalación $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio}^+)_{2x}$ se llevó a cabo en dos etapas: Se mezcló una solución de 230 mg (clorhidrato de tetrametilamonio) en 4 ml de H₂O con 20 mg de MnPS₃ en un tubo pyrex con tapa de rosca de 50 ml de capacidad, se colocó en un horno de microondas, la reacción se llevó a cabo en 1 min a 10 w (reacción IV.8). El sólido obtenido se lavó tres veces con H₂O y una con etanol para secar. Este compuesto de $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{tetrametilamonio})_{2x}$ se hizo reaccionar con una solución de 150 mg de clorhidrato de imidazol en 4 ml de H₂O, nuevamente se introdujo

en el horno de microondas y sometido a una potencia de 90 w durante 30 seg. (reacción II.8), El sólido obtenido se lavó tres veces con H₂O y una con etanol para secar, los productos son de color verde y estables al aire.

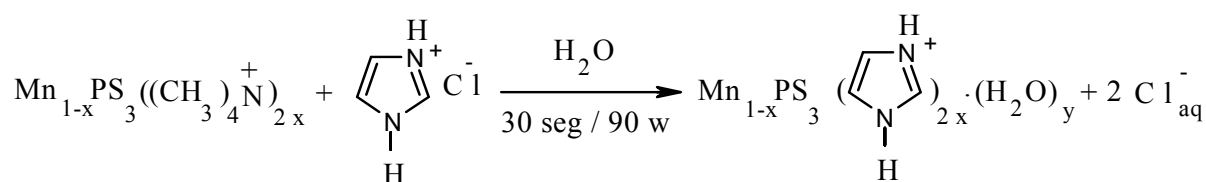
(La estabilidad al aire se demostró al sintetizar Mn_{1-x}PS₃(N,N'-dimetil-4,4'-dipiridinio).y(H₂O) y correr su difractograma de rayos X inmediatamente dando una distancia interlaminar de 9.61 Å y después dejando abierto el tubo de la centrífuga por 24 hrs y después taparlo, y al cuarto día su difractograma de rayos X mostró una distancia interlaminar de 9.54 Å; lo que confirma su estabilidad al aire.)

Las siguientes reacciones de intercalación muestran el procedimiento de preintercalación, ya que con la reacción de intercalación directa el producto presentó intercalación incompleta:



reacción II.8

A este compuesto preintercalado Mn_{1-x}PS₃((CH₃)₄N⁺)_{2x} se le hizo reaccionar con el clorhidrato de imidazol para la obtención del compuesto intercalado en su totalidad.



reacción II.9

II.5. Difracción de rayos X.

Una vez obtenidos los compuestos intercalados se procede a caracterizarlos por difracción de rayos X y Espectroscopia infrarroja en el intervalo de 200 a 4000 cm⁻¹.

Inmediatamente se procedió a la obtención de sus patrones de difracción por rayos X en el ángulo de 2θ de 4° a 70°, de donde se calcularon sus parámetros de red e indexación de sus planos cristalográficos (obtención de sus índices de Miller) de la fase la fase original MnPS₃ y sus compuestos intercalados obtenidos en el laboratorio.

II. 6. Análisis elemental.

Análisis de Mn y P.

Se preparó un blanco de Mn y P con HNO_3 concentrado (Baker), se agregaron 10 ml a un vaso de precipitados, inmediatamente se coloca un vidrio de reloj para evitar contaminaciones, se calienta lentamente en una parrilla de calentamiento hasta evaporar aproximadamente una cuarta parte del volumen adicionado, se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra a un matraz aforado de 50 ml de capacidad, enjuagando con agua desionizada sobre los bordes del papel filtro hasta aforar.

Se realiza el mismo procedimiento a la muestra de masa entre 4 y 10 mg. (Todo el material usado en la preparación y análisis de la muestra debe estar perfectamente lavado y enjuagado con agua desionizada).

Para la determinación de Mn se usó un equipo de Absorción Atómica Varian, Modelo: SpectrAA-20 Plus, serie 0018879, con flama de aire-acetileno, con una lámpara de cátodo hueco de Cu de longitud de onda de 324.7 nm, el equipo debe estar alineado y precalibrado con un estándar de 5 ppm de Cu, se empleó una lámpara de cátodo hueco de Mn, con una longitud de onda de 279.5 nm, se calibró con estándares de 30, 50 y 100 ppm., (preparados a partir de una solución stock certificada de 1000 ppm de Mn), se procedió a determinar Mn; en el agua desionizada usada, en el blanco del ácido con el cual se preparó la muestra y así como en la solución que contiene la muestra, se toman tres diferentes determinaciones y nuevamente se corren los estándares para fijar la determinación en función de valores conocidos de los estándares (apéndice A).

La determinación de P se hizo en un equipo Perkin Elmer, modelo Optima DV-2300 de emisión de plasma inducido de Argón se usó la longitud de onda de 213.617 nm, se emplearon estandares preparados a partir de una solución stock certificada de 1000 ppm, los estándares para P fueron de 10, 20 y 40 ppm., se procede a determinar P; en el agua desionizada usada, en el ácido empleado en la preparación de la muestra y

para lo anterior se toman tres alícuotas para fijar la determinación de P en función de los valores conocidos de los estándares (apéndice A).

De la manera descrita se determinó Mn y P para: MnPS_3 , $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{DMF})$, $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x\cdot y(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

Análisis de: C, H, N y S

En la determinación de CHN y S, se usó el equipo Analizador CHN/S Perkin-Elmer PE-2400, el equipo se estabiliza por espacio de dos horas, se corren los blancos instrumentales y analíticos, se corren los factores K con cistina, se determinan los porcentajes de C,H,N y S suministrando el estándar cistina como muestra, una vez que el equipo reproduce los valores esperados del estándar, está en condiciones de operación, se procede entonces a pesar 2 mg de muestra dentro de una cápsula de Estaño con ayuda de una microbalanza, la cápsula con muestra se deposita en el tubo de combustión de cuarzo, se inicia el análisis y finalmente se obtiene un reporte impreso de los datos de C, H, N y S, el análisis se realiza por duplicado. También se hicieron análisis de C, H, N y S en los laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo [54] proporcionando resultados muy cercanos a los obtenidos en este analizador elemental (apéndice A).

De esta manera se determinó C, H, N y S para los productos de las reacciones II.1, 5, 6, 7, 8 y 9.

II.7. Medición de las propiedades magnéticas.

Una vez caracterizada la fase original (MnPS_3) y los compuestos de intercalación, se procedió a la realización del estudio de sus propiedades magnéticas, en un equipo SQUID, Quantum Design, modelo MP MS-5S que opera a corriente directa del Instituto de Investigación de Materiales de la UNAM.

La muestra es pesada en cápsulas de plástico, presionando con un tapón de algodón a manera de evitar que la muestra se tire y se le coloca entonces su tapa para sellar la cápsula.

Experimentalmente la muestra, se enfría a una temperatura mínima de 5K, posteriormente se aplica el campo magnético y se comienza a medir subiendo la temperatura con el campo magnético aplicado, una vez que se alcanza la temperatura ambiente, se comienza a bajar la temperatura con el campo magnético aplicado con lo que la imantación de la muestra es diferente, la forma de las curvas obtenidas estará en función de la forma en que se aplique el campo magnético (apéndice A).

CAPITULO III

RESULTADOS

III.1 Compuesto MnPS₃

La caracterización de la fase de MnPS₃ mostró los siguientes resultados. El difractograma de rayos X indica una distancia interlamilar de 6.4Å (figura III.1), ($n\lambda = 2d\sin\theta$; $n = 1$, $\lambda = 1.5406$ Å, $\theta = 6.91$, $d = 6.40$ Å), este resultado fue comparado con el obtenido de la tarjeta JCPDS 10173 [55].

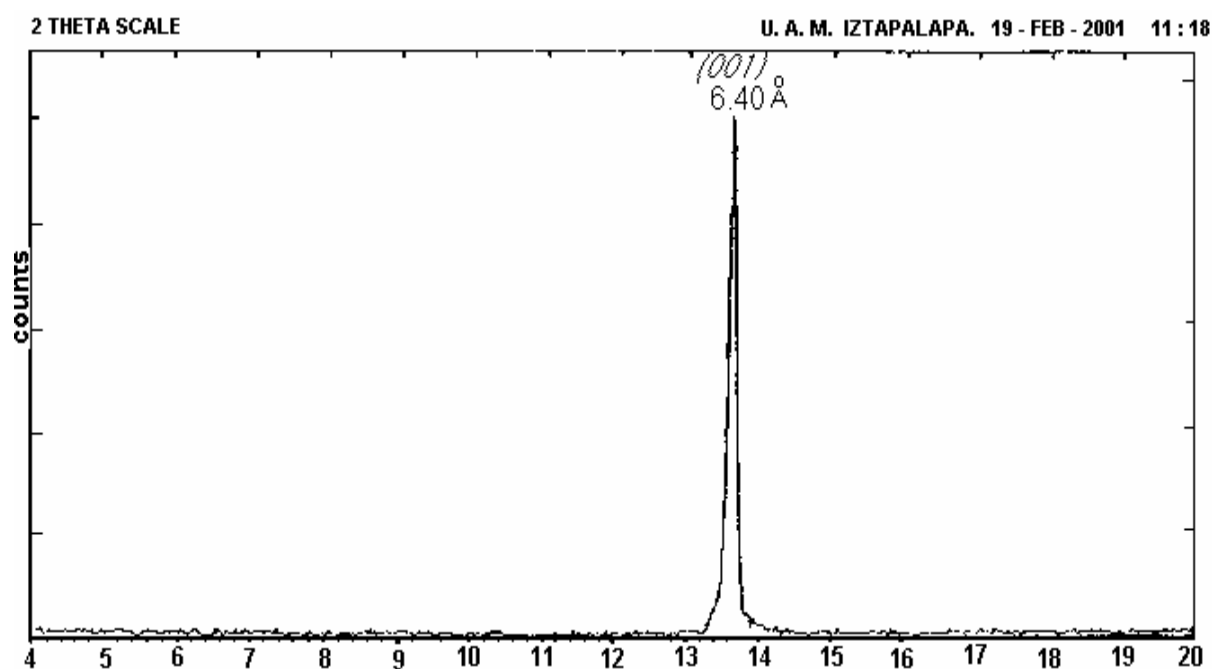


Figura III.1 Difractograma de rayos X de MnPS₃

La figura III.2 muestra el espectro infrarrojo de la fase pura MnPS₃. La banda observada en 573 cm⁻¹ corresponde a la vibración $\nu_a(\text{PS}_3)$ característica de las entidades $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$, en 449 cm⁻¹ atribuida a la $\nu(\text{P-P})$, la banda en 315 cm⁻¹ asignada a $\delta_s(\text{PS}_3)$, y la señal en 254 cm⁻¹ corresponde a $\delta_a(\text{PS}_3)$ de las asignaciones para polvos de los compuestos bidimensionales MnPS₃ [56,57,58], tales vibraciones se incluyen en la tabla III.1

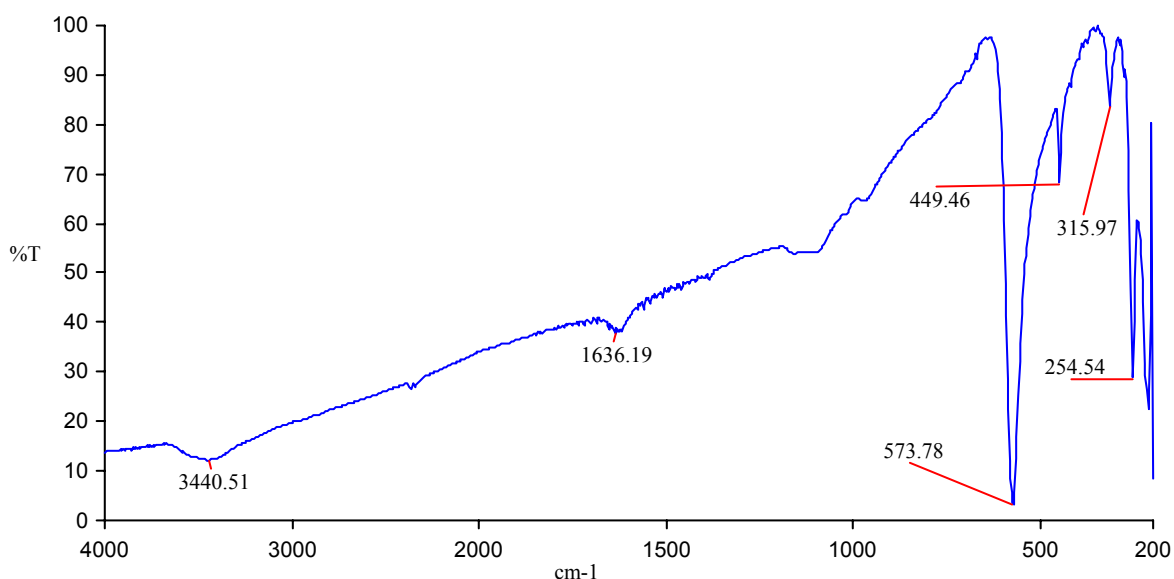


Figura III.2 Espectro de infrarrojo del compuesto MnPS_3 .

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad	Asignación
573	muy fuerte	$\nu_a \text{PS}_3$
449	media	$\nu \text{P-P}$
315	media	$\delta_s (\text{PS}_3)$
254	fuerte	$\delta_a (\text{PS}_3)$

Tabla.III.1 Asignación de vibraciones en el infrarrojo para la fase MnPS_3 .

III.2. Cloruro de tetrametilamonio y clorhidratos de 4-fenilpiridina, 4,4'-bipiridina e imidazolio.

El cloruro de tetrametilamonio fue caracterizado por espectroscopia infrarroja mostrando las siguientes bandas; en 3474 cm^{-1} la vibración debida a O-H, y las bandas características de una sal de amonio cuaternario (tetrasustituido); en 3015 cm^{-1} se observa la vibración asimétrica del grupo metilo ($\nu_a \text{CH}_3$), en 2956 cm^{-1} la señal atribuida a la

vibración simétrica del grupo metilo ($\nu_s \text{CH}_3$), la banda en 1487 cm^{-1} debida a un tijereteo asimétrico del grupo metilo ($\delta_a \text{CH}_3$), la señal en 1400 cm^{-1} atribuida a un tijereteo simétrico del grupo metilo ($\delta_s \text{CH}_3$), la banda en 949 cm^{-1} asignada a la vibra-

ción del esqueleto de N-C v (N-C), entre las mas importantes [59,60,61]. La figura III.3. muestra el espectro de infrarrojo y la tabla III.2. la asignación completa de las bandas del infrarrojo para el cloruro de tetrametilamonio respectivamente.

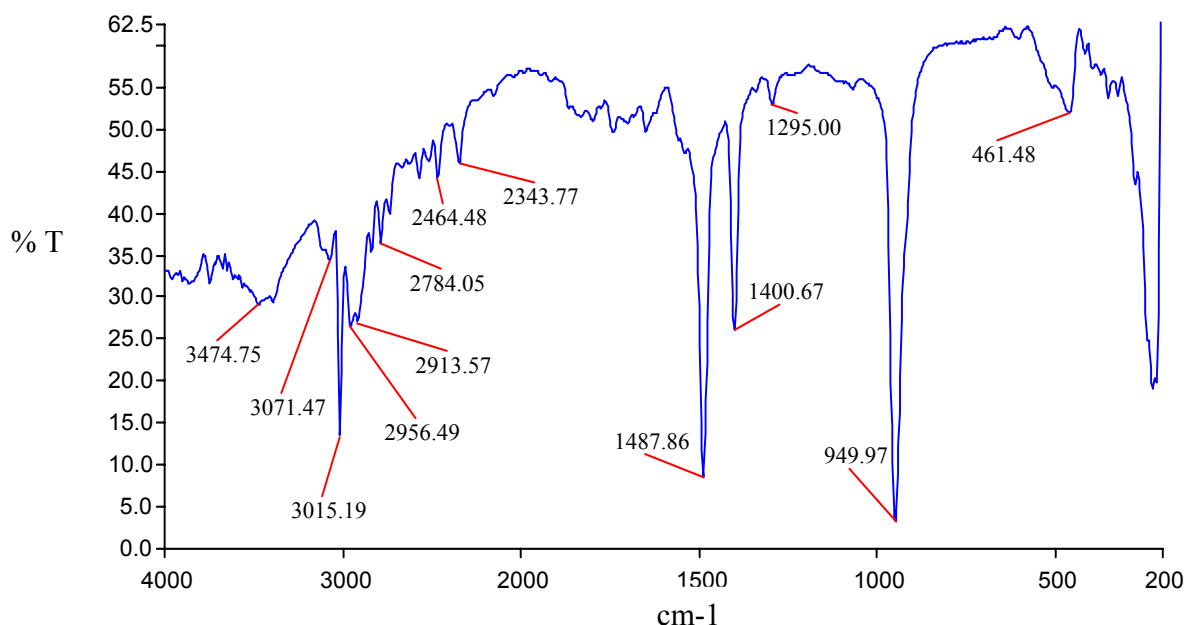


Figura III.3. Espectro infrarrojo del cloruro de tetrametilamonio.

La siguiente tabla muestra las asignaciones de banda para el espectro de IR del tetrametilamonio.

Frecuencia cm ⁻¹	Intensidad	Asignaciones de banda
3474	débil	v (O-H)
3071	débil	v (CH ₃) asimétrica
3015	media	v (CH ₃) asimétrica
2956	débil	v (CH ₃) simétrica
2913	débil	v (CH ₃) asim. y sim.
2784	muy débil	(v asim. + γ) CH ₃
2464	débil	(ρ + v asim.) CH ₃
2343	débil	(ρ + v sim.) CH ₃
1487	fuerte	δ (CH ₃) asimétrica
1400	media	δ (CH ₃) simétrica
1295	débil	ρ (CH ₃)
949.9	muy fuerte	v (N-C)
461	débil	v (N-C)

Tabla III.2 Asignación de bandas en el Infrarrojo para el cloruro de tetrametilamonio.

El clorhidrato de 4-fenilpiridina puro se caracterizó por espectroscopía infrarroja, en la figura III.4 se presenta el espectro de infrarrojo, observando lo siguiente; la banda en 3372 cm^{-1} corresponde a la vibración de OH (ν O-H), la señal en 3083 cm^{-1} debida a la vibración de elongación C-H simétrica (ν_s C-H), la banda en 1633 cm^{-1} atribuida a la vibración de expansión de anillo aromático, 1485 cm^{-1} debidas a la elongación simétrica de anillo ν_s (anillo), la señal en 845 cm^{-1} asignadas a tijereteo de anillo δ (anillo), la banda en 765 cm^{-1} atribuida a tijereteo y vibración del anillo simétricas (δ anillo + ν anillo)., entre las bandas mas características de este compuesto. ν anillo sim. Y en la tabla III.3 se muestran las asignaciones completas de las bandas del espectro infrarrojo [11,62,63], el clorhidrato de 4-fenilpiridina presentó un punto de fusión de $182\text{ }^{\circ}\text{C}$.

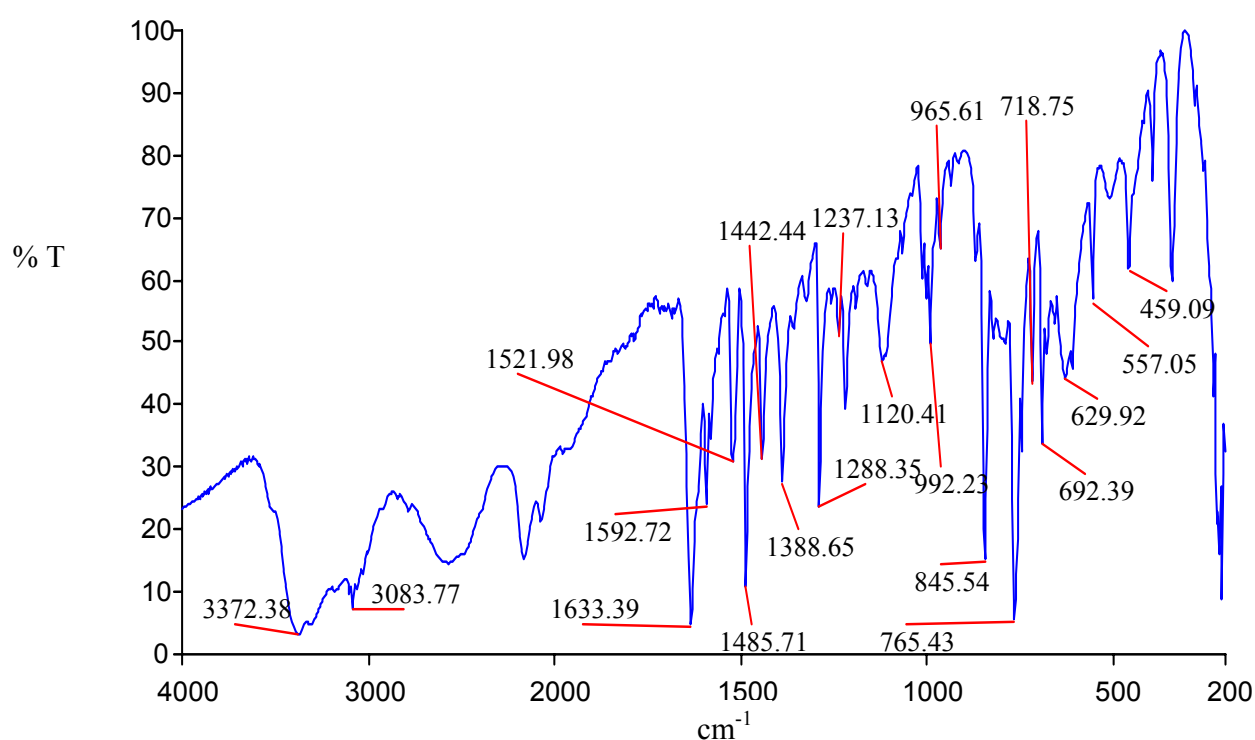


Figura III.4. Espectro de infrarrojo del clorhidrato de 4-fenilpiridina.

En la tabla III.3. se tienen las asignaciones de bandas del infrarrojo completas para el clorhidrato de 4-fenilpiridina.

Frecuencia a cm ⁻¹	Intensidad	Asignaciones de banda	Frecuencia a cm ⁻¹	Intensidad	Asignaciones de banda
3372	fuerte	ν OH	1120	débil	δ (C-H) expan. asim.
3083	débil	ν (C-H) sim.	992	media	δ anillo expan. sim.
1633	muy fuerte	ν expan. anillo asim.	965	media	γ (C-H) sim.
1592	muy fuerte	ν anillo sim.	845	fuerte	δ anillo arom. sim.
1521	media	ν anillo sim.	765	muy fuerte	(δ anillo+ ν anillo)sim.
1485	fuerte	ν anillo sim.	718	media	γ (C-H) sim.
1442	media	ν expan. anillo asim.	692	media	γ anillo sim.
1388	media	δ (C-H) sim.	629	débil	δ anillo sim.
1288	media	(ν anillo+ δ C-H) sim.	557	débil	δ anillo expan. asim.
1237	media	δ N-H	459	débil	δ anillo sim.

Tabla III.3. Asignación de bandas en el Infrarrojo para el clorhidrato de 4-fenilpiridina.

El clorhidrato de 4,4'-bipiridina se caracterizó por espectroscopía infrarroja, ver figura III.5 donde se muestra el espectro infrarrojo, en el que se observa lo siguiente; la señal en 3444 cm⁻¹ corresponde a la vibración de OH (ν O-H), en 3053 cm⁻¹ una vibración de elongación ν (C-H) asimétrica, la banda en 1631 cm⁻¹ debida a la vibración ν (anillo arom) simétrica, la señal en 1593 cm⁻¹ debida a la vibración ν (anillo arom) asimétrica, la banda en 1482 cm⁻¹ atribuída a vibración y tijereteo (ν anillo arom + (δ C-H)), la señal en 1359 cm⁻¹ debida a δ (C-H) simétrica, la banda en 791 cm⁻¹ debida a (ν + δ) anillo aromático simétrica, entre las mas importantes [11,64,65,66]. En la tabla III.4 se tienen las asignaciones mas completas de la asignación de las bandas en el IR.

El punto de fusión observado del clorhidrato de 4,4'-bipiridina fué de $\approx$ 310 °C.

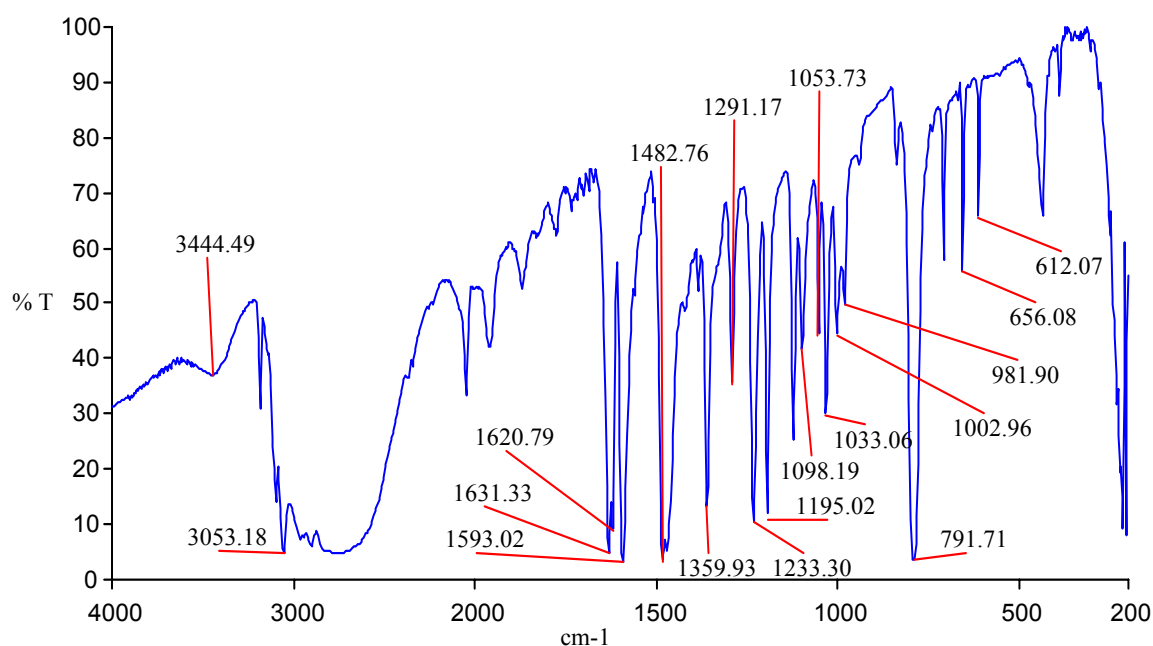


Figura III.5. Espectro infrarrojo del clorhidrato de 4,4'-bipiridina.

A continuación se presenta una tabla que reúne de manera completa la asignación de las bandas en el infrarrojo.

Frecuencia cm ⁻¹	Intensidad	Asignaciones de banda	Frecuencia cm ⁻¹	Intensidad	Asignaciones de banda
3444	débil	v (O-H)	1098	media	v anillo arom + δ (C-H) sim
3053	media	v (C-H) asim.	1053	media	δ anillo arom asim
1631	muy fuerte	v anillo arom.sim	1033	media	v anillo arom sim + δ (C-H)
1620	débil	v anillo arom.sim	1002	media	v anillo arom. sim.
1593	muy fuerte	v anillo arom asim	981	media	v anillo arom asim
1482	muy fuerte	v anillo arom. + δ (C-H) asim	791	muy fuerte	(δ+v) anillo arom sim.
1359	muy fuerte	δ (C-H) sim.	656	media	δ expan. anillo. arom
1291	media	δ (C-H) sim + v anillo arom	612	media	δ anillo arom.asim
1233	fuerte	δ (N-H)			
1195	fuerte	δ (C-H) asim.			

Tabla III.4. Asignación de bandas en el Infrarrojo para el clorhidrato de 4,4'-bipiridina.

La figura III.6 y la tabla III.5 describen el espectro infrarrojo del clorhidrato de imidazol [67,68], el espectro infrarrojo presenta las siguientes bandas; la señal en 3418 cm⁻¹ debida a la vibración v (O-H) y las bandas características del imidazolio en; 3142 cm⁻¹

atribuida a ν (C-H), en 2980 cm^{-1} debida a ν (N-H), en 1584 cm^{-1} asignada a la vibración de elongación C-C (ν C-C), en 1049 cm^{-1} debida a tijereteo C-H (δ C-H), en 821 cm^{-1} atribuida a γ (N-H) y en 764 cm^{-1} asignada a una γ (C-H) entre las que denotan la presencia del cloruro de imidazol. Además presentó un punto de fusión de $162\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corrobora al compuesto.

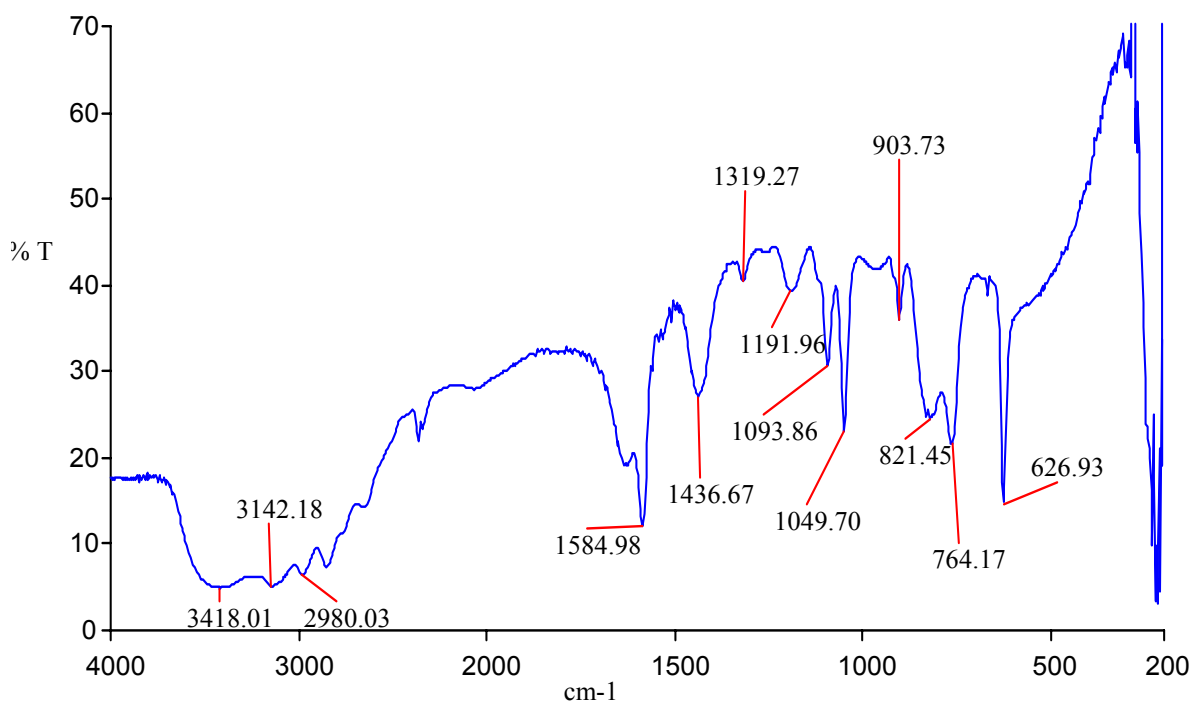


Figura III.6. Espectro de infrarrojo del clorhidrato de imidazol.

La siguiente tabla muestra la asignación completa del espectro infrarrojo.

Frecuencia cm^{-1}	Intensidad	Asignaciones de banda	frecuencia cm^{-1}	Intensidad	asignaciones de banda
3418	débil	ν (O-H)	1191	débil	δ (N-H) sim.
3142	débil	ν (C-H) sim.	1093	débil	δ (C-H) sim.
2980	débil	ν (N-H) sim.	1049	fuerte	(δ C-H + ν C-C) sim
1584	fuerte	(ν C-N+ δ N-C-C) sim.	903	débil	(δ NCC+ δ CNC
1436	media	(ν C-N+ ν C-C			ν C-N)
		δ N-H + δ N-C-N)	821	media	γ (N-H) sim.
		sim	764	media	γ (C-H) asim.
1319	débil	(δ N-H+ δ C-H) sim	626	fuerte	γ (N-H) asim.

Tabla III.5. Asignación de bandas en el infrarrojo para el clorhidrato de imidazol.

III. 3 Reacciones de Intercalación.

III.3.1 Reacciones de intercalación directas.

La caracterización de los productos la reacción entre MnPS_3 y cloruro de 4-fenilpiridina en H_2O y N,N -dimetilformamida (DMF) por difracción de rayos X de 4° a 20° en escala de 2θ mostraron; una distancia interlaminar de $12.22\text{\AA}$ debida al plano con índices de Miller (001) del compuesto intercalado, indicando con ello intercalación completa (este difractograma de rayos X no muestra la reflexión del plano (001) de fase MnPS_3 pura de $6.40\text{\AA}$, criterio empleado para decidir que la intercalación ha sido llevada a cabo totalmente, como se seguirá mencionando en los compuestos intercalados) y la distancia de $6.22\text{\AA}$ corresponde al plano con índices de Miller (002) cuando la reacción se hizo con H_2O como disolvente y cuando se usó N,N -dimetilformamida (DMF) como disolvente se obtuvo una distancia interlaminar de $12.32\text{\AA}$ debida al plano con índices de Miller (001) y la distancia de $6.14\text{\AA}$ corresponde al plano (002) del intercalado; se nota la incorporación del catión 4-fenilpiridinio al espacio interlaminar de MnPS_3 , a continuación se presenta el difractograma de rayos-X, ver figura III.7.

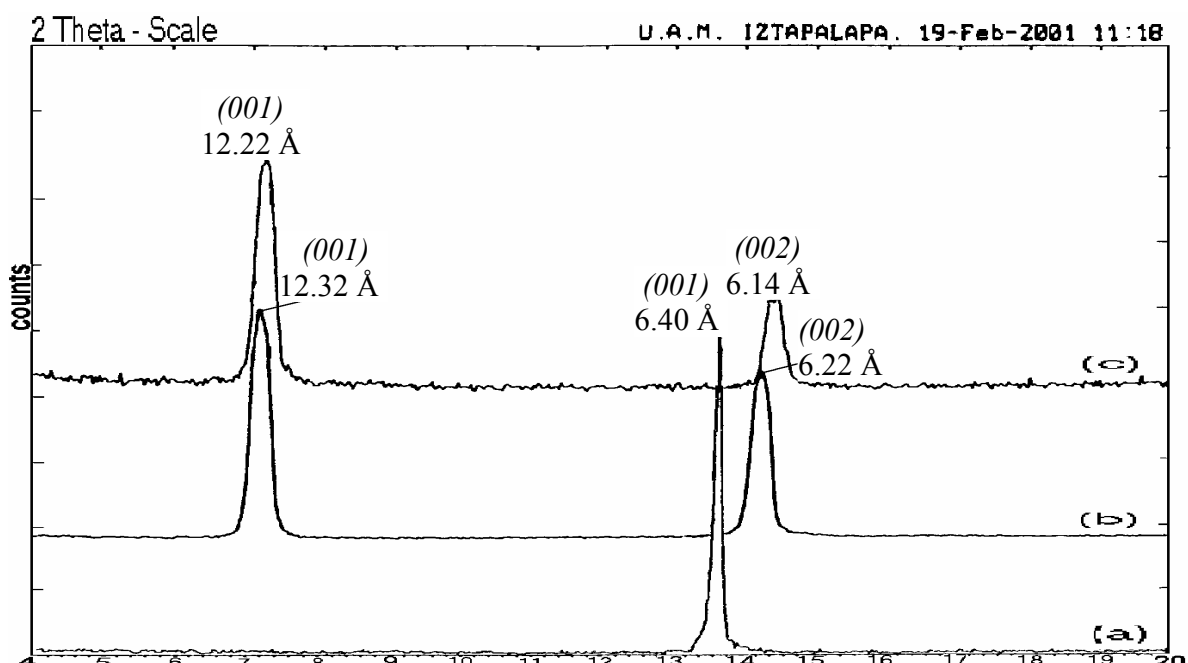


Figura III.7. Muestra los difractogramas de Rayos-X de: a) MnPS_3 , (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$, y (c) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})\cdot y(\text{DMF})$.

Caracterizando con infrarrojo se observa claramente en la figura III.8 (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$; la banda en 3443 cm^{-1} atribuida a ν (O-H), la señal en 1626 cm^{-1} debida a ν de expansión de anillo aromático asimétrica, la banda en 1385 cm^{-1} asignada a una δ (C-H) simétrica, la señal en 836 cm^{-1} atribuida a una δ de anillo aromático simétrica, la banda en 761 cm^{-1} debida a $(\delta+\nu)$ anillo aromático simétrica, la señal en 689 cm^{-1} asignada a una γ de anillo aromático, denotan la presencia del catión orgánico 4-fenilpiridinio [62,63], el desdoblamiento en 607 , 589 y 554 cm^{-1} de la vibración asimétrica del (PS_3) que denota la presencia de lagunas metálicas, la banda en 448 cm^{-1} debida a ν (P-P), la señal en 323 cm^{-1} asignada la vibración simétrica del (PS_3) [56,57,58].

Analizando el infrarrojo se observa claramente en la figura III.8 (c) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{DMF})$, la banda en 3443 cm^{-1} asignada a ν (O-H), la señal en 1628 cm^{-1} atribuida a la ν de expansión anillo aromático asimétrica, la banda en 1383 cm^{-1} debida a una δ (C-H) simétrica, la señal en 830 cm^{-1} atribuida a una δ de anillo aromático, en 758 cm^{-1} debida a $(\delta+\nu)$ anillo aromático simétrica, 669 cm^{-1} asignada a una γ de anillo aromático que denotan la presencia del catión 4-fenilpiridinio [62,63], el desdoblamiento en 608 , 588 y 553 cm^{-1} del vibrador (PS_3) indica la presencia de lagunas metálicas, en 447 cm^{-1} debida a la ν (P-P) y la señal en 316 cm^{-1} la vibración simétrica de (PS_3) [56,57,58].

A continuación se muestra la figura III.8 donde presentan los espectros infrarrojos y se pueden comparar la fase MnPS_3 la fase pura y los compuestos intercalados empleando como disolvente H_2O o DMF .

De la tabla III.6. En $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$ se nota que las bandas en el infrarrojo correspondientes al catión orgánico son casi las mismas y algunas se desplazan muy poco característico de que no hay un enlace covalente entre las moléculas orgánicas visitantes y la fase, los modos de vibración desplazados son los del anillo aromático (1626 cm^{-1} de la ν de expansión de anillo aromático asimétrica, en 836 cm^{-1} de un δ anillo aromático simétrico y en 669 cm^{-1} de un torcimiento de anillo aromático). De la tabla III.7. En $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{DMF})$ el comportamiento es muy similar, debido al espacio interlaminar y moléculas de solvatación que rodean al catión.

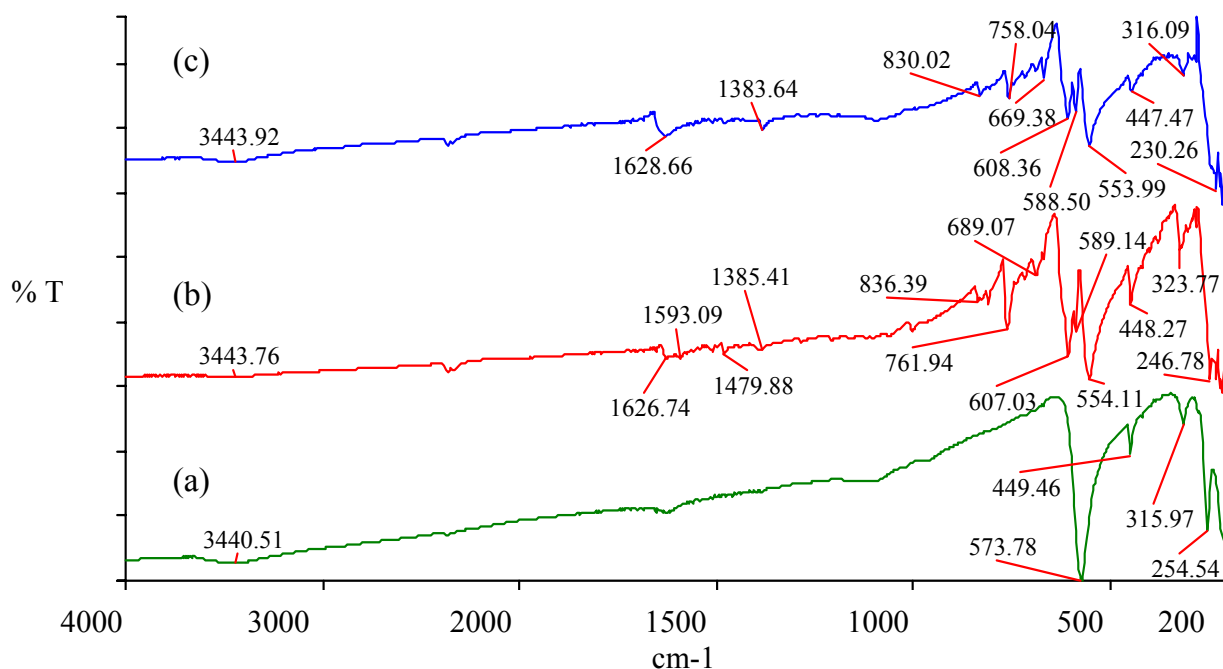


Figura III.8. Espectros de infrarrojo de: (a) MnPS_3 , (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot\text{y}(\text{H}_2\text{O})$, y (c) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})\cdot\text{y}(\text{DMF})$.

La tabla III.6. Comparativo de los compuestos sin y con intercalación.

MnPS_3	Clorhidrato de 4-fenilpiridina	Asignación de bandas	$\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot\text{y}(\text{H}_2\text{O})$		Asignación de bandas
	frecuencia cm^{-1}		frecuencia cm^{-1}	Intensidad	
	3372	ν (OH)	3443	débil	ν (OH)
	1633	ν expan. anillo aromático asim	1626	débil	ν expan. anillo aromático asim.
	1592	ν de anillo aromático sim	1593	débil	ν de anillo aromático sim.
	1485	ν de anillo aromático sim.	1479	débil	ν de anillo aromático sim.
	1388	δ (C-H) sim.	1385	débil	δ (C-H) sim.
	845	δ de anillo aromático sim.	836	media	δ de anillo aromático sim.
	765	$(\delta + \nu)$ de anillo aromático sim.	761	media	$(\delta + \nu)$ de anillo aromático sim.
	692	γ anillo sim.	689	débil	γ anillo sim.
573		$\nu_a \text{PS}_3$	607	fuerte	$\nu_a (\text{PS}_3)$
449		ν P-P	589	débil	$\nu_a (\text{PS}_3)$
315		$\delta_s (\text{PS}_3)$	554	fuerte	$\nu_a (\text{PS}_3)$
254		$\delta_a (\text{PS}_3)$	448	media	ν (P-P)
			323	débil	$\delta_s (\text{PS}_3)$
			246	fuerte	$\delta_a (\text{PS}_3)$

Tabla. III.6. Asignación de bandas en el Infrarrojo.

MnPS ₃	Clorhidrato de 4-fenilpiridina	Asignación de bandas	Mn _{1-x} PS ₃ (4-fenilpiridinio) _{2x} .y(DMF).		Asignación de bandas
	frecuencia cm ⁻¹		frecuencia cm ⁻¹	Intensidad	
	3372	ν (OH)	3443	débil	ν (OH)
	1633	ν expan. anillo aromático asim	1628	débil	ν expan. anillo aromático asim.
	1592	ν de anillo aromático sim			
	1485	ν de anillo aromático sim.			
	1388	δ (C-H) sim.	1383	débil	δ (C-H) sim.
	845	δ de anillo aromático sim.	830	media	δ de anillo aromático sim.
	765	(δ + ν) de anillo aromático sim.	758	media	(δ + ν) de anillo aromático sim.
	692	γ anillo sim.	669	débil	γ anillo sim.
			607	fuerte	ν _a (PS ₃)
573			589	débil	ν _a (PS ₃)
449		ν _a PS ₃	554	fuerte	ν _a (PS ₃)
315		ν P-P	448	media	ν (P-P)
254		δ _s (PS ₃)	323	débil	δ _s (PS ₃)
		δ _a (PS ₃)	246	fuerte	δ _a (PS ₃)

La tabla III.7. Comparativo de los compuestos sin y con intercalación.

Tabla. III.7. Asignación de bandas en el Infrarrojo.

Analizando el producto de la reacción de la fase de MnPS_3 con el clorhidrato de 4,4'-bipiridina en H_2O , la difracción de rayos X mostró que se obtuvieron 3 distintas distancias interlaminares, de 11.99 Å, 10.70 Å y 9.74 Å; las primeras dos distancias que el equipo encuentra debido a las reflexiones de los planos con índices de Miller (001) posiblemente sean debidas a la cantidad de materia orgánica (clorhidrato de 4,4'-bipiridina) segregada en los extremos de la lámina de la fase MnPS_3 donde se inicia la intercalación y esta última predominante tomando el pico de intercalación de 9.74 Å de reflexión del plano (001); teniendo con ello una intercalación no uniforme en cuanto la orientación del catión invitado (4,4'-bipiridinio) que pudiera dar una intercalación escalonada en el difractograma de rayos X, figura III.9. (b).

La figura III.9 muestra el difractograma de rayos X de la fase MnPS_3 y $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3 \cdot \text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x(\text{H}_2\text{O})_y$.

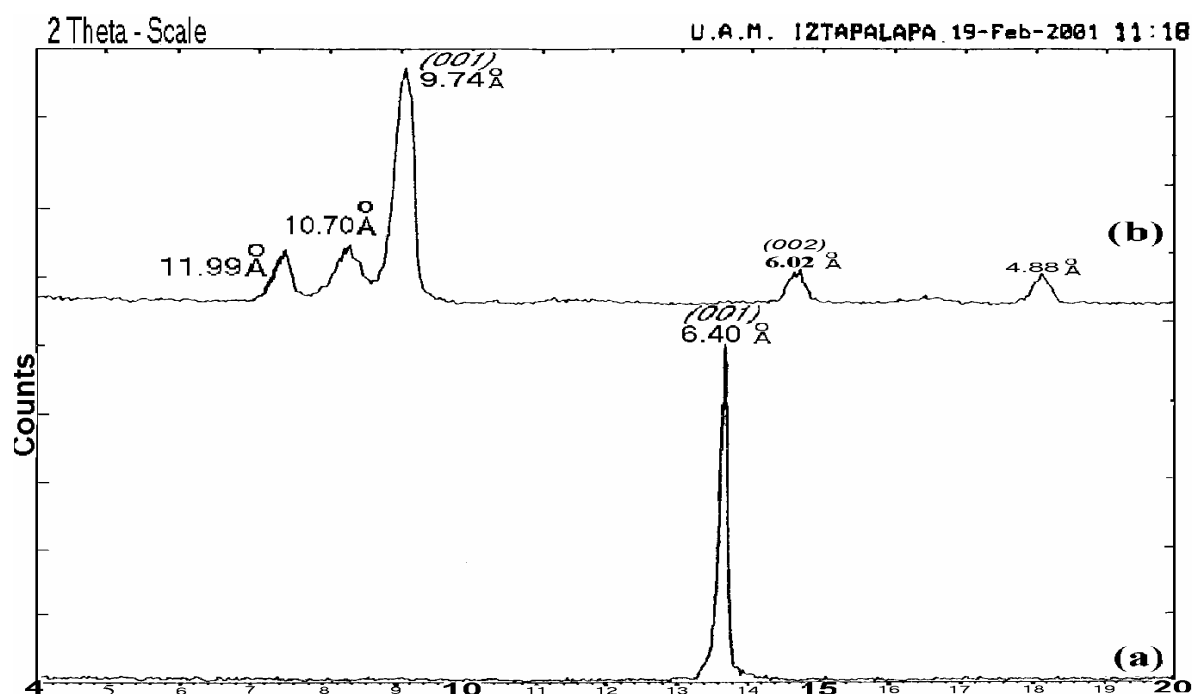


Figura III.9. Difractograma de rayos X de: (a) MnPS_3 y (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x(\text{H}_2\text{O})_y$.

De los espectros de infrarrojo en la figura III.10, en (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x(\text{H}_2\text{O})_y$, la banda en 3443 cm^{-1} debida a $\nu(\text{O-H})$, las bandas 2357 cm^{-1} y 2341 cm^{-1} denotan la presencia de CO y CO_2 en la atmósfera del laboratorio (ya que antes de

correr mis muestras el equipo FT-IR, se normaliza el equipo bajo las condiciones ambientales del laboratorio y aparecen estas señales debidas a contaminantes atmosféricos), la señal en 1600 cm^{-1} atribuida a ν (anillo aromático), la banda en 1384 cm^{-1} asignada a δ (C-H) simétrico, la señal en 1001 cm^{-1} debida a la vibración ν de expansión del anillo aromático, la banda en 807 cm^{-1} atribuida a δ anillo aromático simétrico, que confirman la presencia del catión orgánico 4,4'-bipiridinio [62,64,65], así el modo de extensión asimétrica ν (PS_3) en 604 y 554 cm^{-1} característica de la presencia de lagunas metálicas en el sistema intralaminar de MnPS_3 , la banda en 448 cm^{-1} debida a la ν (P-P) y la señal en 321 cm^{-1} ν (PS_3) simétrica. A continuación se presentan los espectros de infrarrojo de la fase pura MnPS_3 y $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{bipiridinio})_{x,y}(\text{H}_2\text{O})$ en la figura III.10.

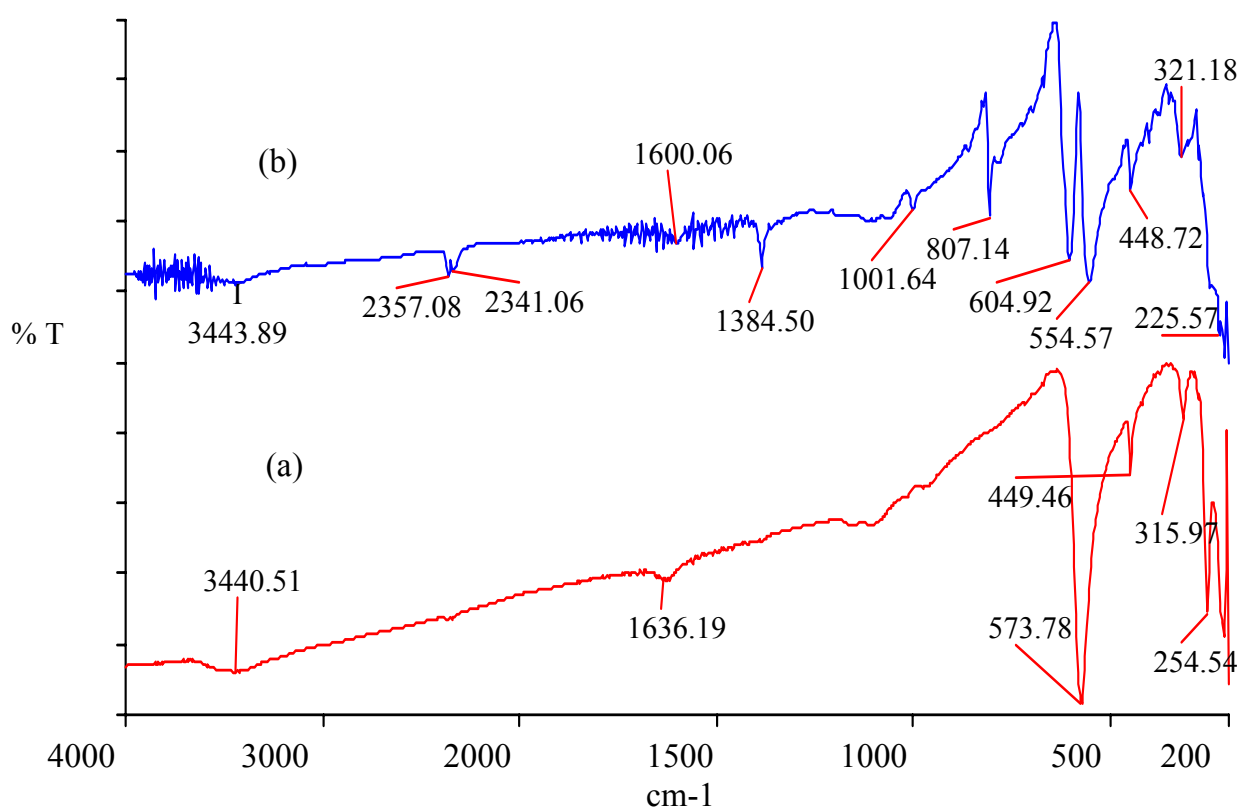


Figura III.10. Espectros de Infrarrojo de: (a) MnPS_3 y (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{bipiridinio})_{x,y}(\text{H}_2\text{O})$.

La tabla II.8 muestra un análisis comparativo de la asignación de bandas en el infrarrojo los compuestos sin y con intercalación. De esta tabla se puede observar que no hay interacción de enlace covalente entre la fase de MnPS_3 y el catión orgánico invitado y

solo hay interacción electrostática en el espacio interlaminar en la banda de van der Waals ya que casi son las mismas bandas de los infrarrojos de los compuestos puros., el corrimiento de las bandas de; en 1384 cm^{-1} debido al tijereteo del C-H simétrico y en 807 cm^{-1} al acompañamiento de vibración y tijereteo del anillo aromático simétrico debidos al mismo dicatión 4,4'-dipiridinio en la fase MnPS_3 y H_2O de solvatación.

La tabla III.8. Comparativo de los compuestos sin y con intercalación.

MnPS_3	Clorhidrato de 4,4'-bipiridina	Asignación de bandas	$\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x \cdot y(\text{H}_2\text{O})$.		Asignación de bandas
			frecuencia cm^{-1}	Intensidad	
	3444	ν (OH)	3443	débil	ν (O-H)
	1593	ν anillo arom. asim.	1600	débil	ν anillo arom asim
	1359	δ (C-H) sim	1384	media	δ (C-H) sim.
	1002	ν anillo arom. sim.	1001	débil	ν anillo arom sim
	791	$(\delta + \nu)$ anillo arom. sim.	807	media	$(\delta + \nu)$ anillo arom. sim.
573		$\nu_a \text{PS}_3$	604	muy fuerte	$\nu_a (\text{PS}_3)$
449		ν P-P	554	muy fuerte	$\nu_a (\text{PS}_3)$
315		$\delta_s (\text{PS}_3)$	448	débil	$\nu (\text{P-P})$
254		$\delta_a (\text{PS}_3)$	321	débil	$\delta_s (\text{PS}_3)$
			225	muy fuerte	$\delta_a (\text{PS}_3)$

Tabla. III.8. Asignación de bandas en el Infrarrojo.

III.3.2 Reacciones con preintercalación.

La figura III.11. muestra la difracción de rayos X para: (a) la fase MnPS_3 , (b) el compuesto preintercalado con cloruro de tetrametilamonio y el obtenido (c) del intercambio iónico con (clorhidrato de imidazol), se observa claramente un cambio en la distancia interlamilar de 11.39 Å a 9.68 Å lo cual indica que el catión tetrametilamonio fué intercambiado por el catión imidazolio (el radio de van der Waals del catión tetrametilamonio es mayor que el del imidazolio por ello el distancia interlamilar es menor), en la misma figura se indican las reflexiones debidas a los planos con índices de Miller (001) y (002) en compuesto preintercalado e intercalado, ver figura III.2.

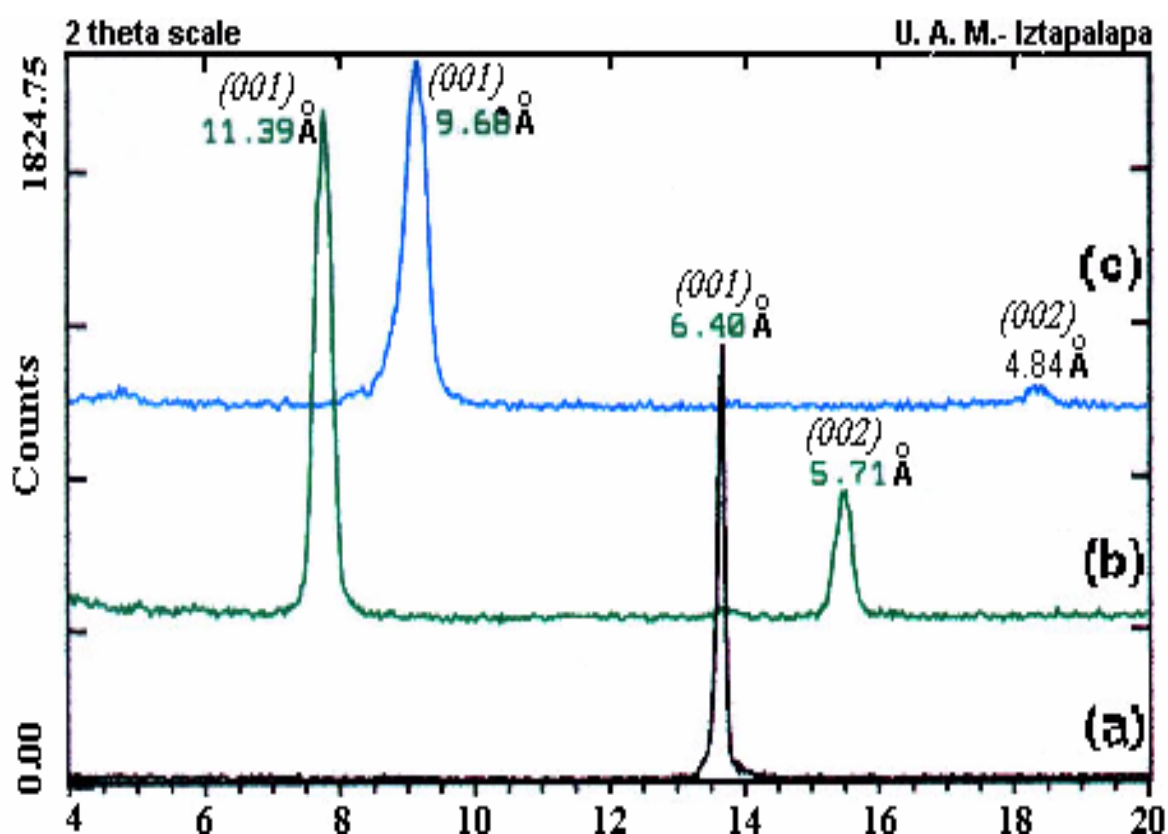


Figura III.11 Patrón de difracción de Rayos X. (a) MnPS_3 , (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{tetrametilamonio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$ y (c) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

La figura III.12 (b) y la tabla III.9 muestran respectivamente el espectro de infrarrojo (IR) y las asignaciones del compuesto $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N}^+)_{2x}$. Así la banda en 3499 cm^{-1}

debida a ν (O-H), la señal en 1479 cm^{-1} asignada a una δ (CH_3) asimétrica, la banda en 1384 cm^{-1} atribuida a una δ (CH_3) simétrica y la señal en 943 cm^{-1} asignada a la vi-bración ν $\text{N}-(\text{CH}_3)_4$ que denotan la presencia del catión tetrametilamonio [59,60,61] y el desdoblamiento en 607 y 556 cm^{-1} que se atribuye a lagunas metálicas.

La figura III.12 (b) y la tabla III.10 muestran respectivamente el espectro infrarrojo (IR) y las asignaciones del compuesto $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio}^+)_{2x}$. La banda que se observa en 1587 cm^{-1} debida a (ν C-N y δ N-C-C) simétrica, la señal en 1093 cm^{-1} atribuida a δ (C-H) simétrica, la banda en 1050 cm^{-1} debida a (δ C-H y ν C-C) simétrica, la señal en 813 cm^{-1} asignada a una γ (N-H) simétrica, muestran la presencia del catión imidazolio [67,68] y el desdoblamiento en 607 y 557.5 cm^{-1} asignadas a la vibración ν (PS_3) asimétrica denotan la presencia de lagunas metálicas en la red anfitriona MnPS_3 .

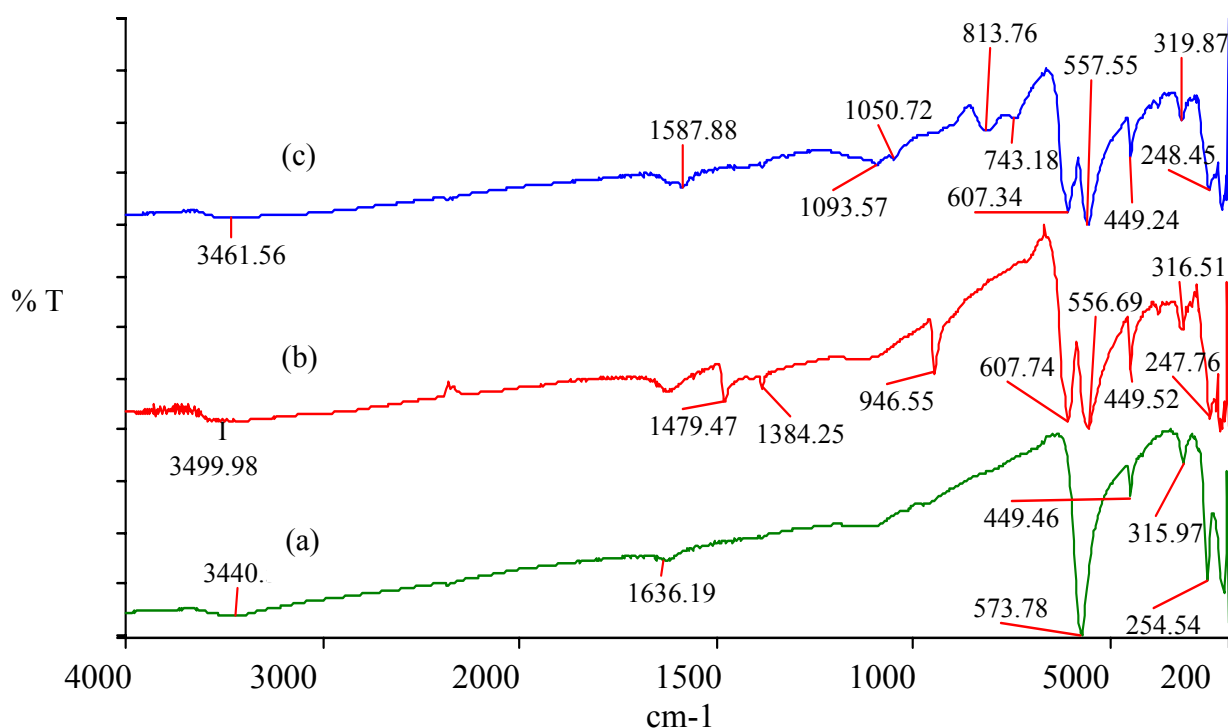


Figura III.12 Espectros Infrarrojos: (a) MnPS_3 , (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N}^+)_{2x}$ y (c) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x} \cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

De la tabla III.9. se nota que no hay formación de un enlace covalente entre el catión tetrametilamonio invitado y la red anfitriona de MnPS_3 , casi son las mismas bandas en el IR de las especies puras, solo los modos vibracionales del tijereteo simético y asimétrico de los grupos metilos que se ven ligeramente desplazados debido a que ahora se encuentran

en el espacio intralaminar de MnPS_3 entre dos superficies de capas de sulfuros y las moléculas de H_2O de solvatación.

La tabla III.9. Comparativo de los compuestos sin y con preintercalación.

MnPS_3	Cloruro de tetrametilamonio	Asignación de bandas	$\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{tetrametilamonio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})^*$		Asignación de bandas
			frecuencia cm^{-1}	Intensidad	
	3474	$\nu(\text{O-H})$	3499	muy débil	$\nu(\text{O-H})$
	1487	$\delta(\text{CH}_3)$ asim	1479	débil	$\delta(\text{CH}_3)$ asim
	1400	$\delta(\text{CH}_3)$ sim.	1384	débil	$\delta(\text{CH}_3)$ sim.
	949	$\nu(\text{N-C})$	946	media	$\nu(\text{N-C})$
			607	fuerte	$\nu_a(\text{PS}_3)$
573		$\nu_a\text{PS}_3$	556	muy fuerte	$\nu_a(\text{PS}_3)$
449		$\nu\text{P-P}$	449	débil	$\nu(\text{P-P})$
315		$\delta_s(\text{PS}_3)$	316	media	$\delta_s(\text{PS}_3)$
254		$\delta_a(\text{PS}_3)$	247	muy fuerte	$\delta_a(\text{PS}_3)$

Tabla. III.9. Asignación de bandas en el Infrarrojo, * compuesto de preintercalación.

La tabla III.10 reúne un comparativo de las asignaciones en el infrarrojo de los compuestos puro y el compuesto intercalado con imidazolio. De esta tabla es notorio que solo hay de interacción de carácter electrostático entre el catión imidazolio invitado y la fase laminar MnPS_3 , las asignaciones de las bandas casi son las mismas que las de los compuestos puros, solo algunas vibraciones son ligeramente afectadas y corresponden a las señales en 813 cm^{-1} que corresponde a la deformación fuera del plano del N-H ($\gamma\text{ N-H}$) simétrica y en 743 cm^{-1} que debidas a la deformación fuera del plano del C-H ($\gamma\text{ C-H}$) simétrica al estar sometidos en el espacio interlaminar de MnPS_3 características de la estructura del catión imidazolio y las moléculas de H_2O de solvatación. Ver la siguiente tabla.

MnPS ₃	Clorhidrato de imidazolio	Asignación de bandas	Mn _{1-x} PS ₃ (imidazolio) _{2x-y} (H ₂ O)		Asignación de bandas
	frecuencia cm ⁻¹		frecuencia cm ⁻¹	Intensidad	
	3418	ν (O-H)	3461	muy débil	ν (O-H)
	1584	(ν C-N + δ N-C-C) sim	1587	débil	(ν C-N + δ N-C-C) sim
	1093	(δ C-H) sim	1093	débil	(δ C-H) sim
	1049	(δC-H + ν C-C) sim.	1050	débil	(δC-H + ν C-C) sim.
	821	γ (N-H) sim	813	débil	γ (N-H) sim
	764	γ(C-H) asim.	743	débil	γ(C-H) asim.
		ν _a PS ₃	607	fuerte	ν _a (PS ₃)
573		ν P-P	557	muy fuerte	ν _a (PS ₃)
449		δ _s (PS ₃)	449	media	ν (P-P)
315		δ _a (PS ₃)	319	débil	δ _s (PS ₃)
254			248	fuerte	δ _a (PS ₃)

Tabla III.10. Asignaciones en el infrarrojo.

En seguida se presenta una tabla comparativa de las bandas mas importantes y observables en el infrarrojo de la fase pura y los tres compuestos de intercalación, tales bandas características son casi las mismas que las de los clorhidratos de 4-fenilpiridina, 4,4'-bipiridina e imidazol puros; esto indica que la interacción entre catión invitado y fase MnPS₃ es de naturaleza electrostática y no existe otra interacción que diera lugar a la formación de enlace invitado-anfitrión (catión intercalado-lámina MnPS₃) ya que no se observa desde los espectros infrarrojos.

Solo algunos modos vibracionales son muy poco afectados como ya sea venido mencionando; las bandas correspondientes a las vibraciones de los anillos como en el caso de Mn_{1-x}PS₃(4-fenilpiridinio)_{2x-y}(H₂O) en las señales correspondientes a: δ de anillo aromático simétrico, ν expansión del anillo aromático asimétrico y ν anillo aromático asimétrico característico de la misma estructura del catión 4-fenilpiridinio en el espacio interlaminar de la red anfitriona., para el caso de Mn_{1-x}PS₃(4,4'-bipiridinio)_{x-y}(H₂O) como la estructura de este catión 4,4'-bipiridinio, el tijereteo δ C-H simétrico es el mas afectado posiblemente al giro de los anillos piridínicos (que son mas libres que en el caso del 4-fenilpiridinio) restringido en el compuesto intercalado, la ν anillo aromático asimétrico y la suma de tijereteo y vibración (δ + ν) del anillo aromático simétrico restringidos en el espacio interlaminar de MnPS₃., para el caso de Mn_{1-x}PS₃-

(imidazolio)_{2x}.y(H₂O), no existe otra interacción que la interacción electrostática entre el catión imidazolio y la fase MnPS₃, solo las señales γ (N-H) simétrica y γ (C-H) asimétricas se ven desplazadas debido a que se encuentran en el espacio interlamilar de la red MnPS₃.

MnPS ₃	Mn _{1-x} PS ₃ (4-fenilpiridinio) _{2x} . y(H ₂ O)		Mn _{1-x} PS ₃ (4,4'-bipiridinio) _x .y(H ₂ O)		Mn _{1-x} PS ₃ (imidazolio) _{2x} .y(H ₂ O)	
cm ⁻¹	asignación de bandas		cm ⁻¹	asignación de bandas	cm ⁻¹	asignación de bandas
	3443	ν (OH)	3443	ν (O-H)	3461	ν (O-H)
	1626	ν expan. anillo aromático asim.	1600	ν anillo arom asim	1587	(ν C-N + δ N-C-C) sim
	1593	ν de anillo aromático sim.				
	1479	ν de anillo aromático sim.				
	1385	δ (C-H) sim.	1384	δ (C-H) sim.		
	836	δ de anillo aromático sim.	1001	ν anillo arom sim	1093	(δ C-H) sim
	761	($\delta + \nu$) de anillo aromático sim.	807	($\delta + \nu$) anillo arom. sim.	1050	(δ C-H + ν C-C) sim.
	689	γ anillo sim.			813	γ (N-H) sim
	607	ν_a (PS ₃)	604	ν_a (PS ₃)	743	γ (C-H) asim
	589	ν_a (PS ₃)			607	ν_a (PS ₃)
573	554	ν_a (PS ₃)	554	ν_a (PS ₃)	557	ν_a (PS ₃)
449	448	ν (P-P)	448	ν (P-P)	449	ν P-P
315	323	δ_s (PS ₃)	321	δ_s (PS ₃)	319	δ_s (PS ₃)
254	246	δ_a (PS ₃)	225	δ_a (PS ₃)	248	δ_a (PS ₃)

Tabla III.11 Comparativa de las asignaciones en el infrarrojo.

A continuación se muestra en la figura III.13. un los espectros infrarrojos de; la fase MnPS₃ y de los tres compuestos de intercalación.

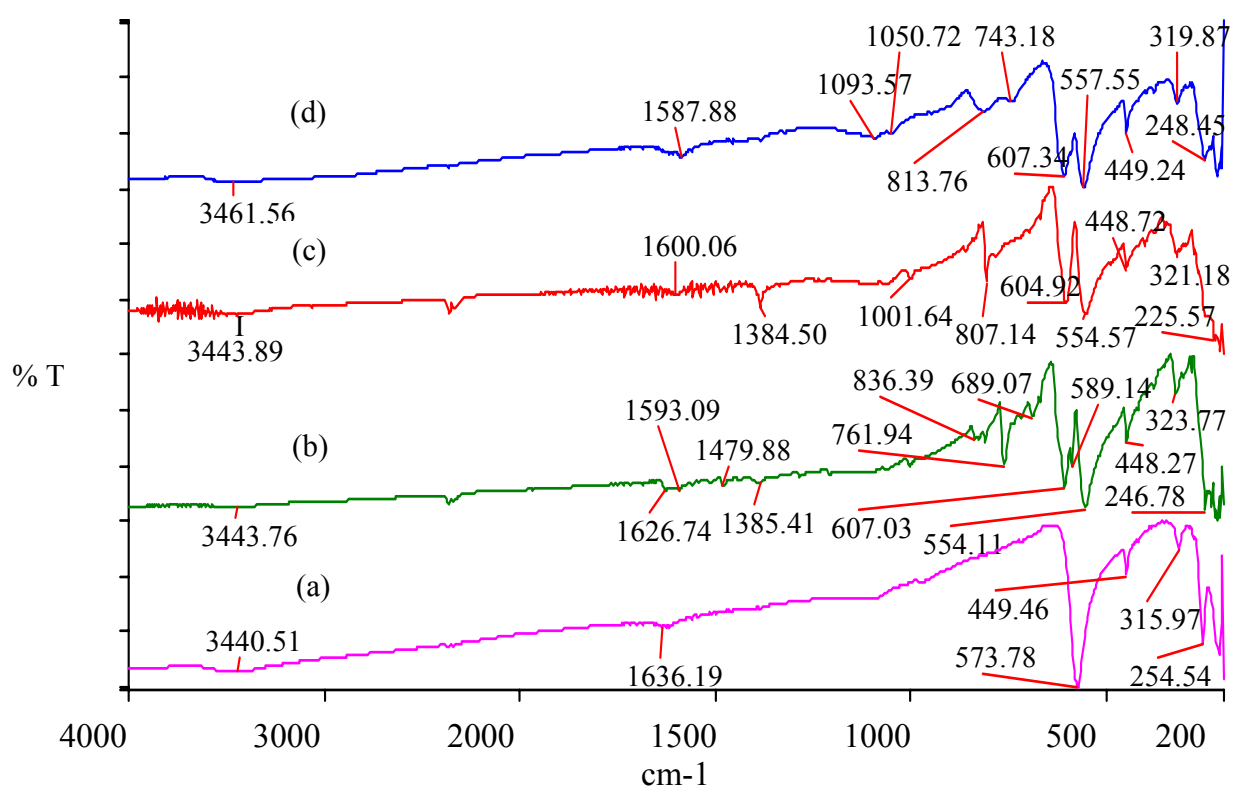


Figura III.13. Espectros infrarrojos de: (a) MnPS_3 , (b) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x-y}(\text{H}_2\text{O})$, (c) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_{x-y}(\text{H}_2\text{O})$ y (d) $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{x-y}(\text{H}_2\text{O})$.

III.4. Valores obtenidos con difracción de rayos X.

III.4.1 Parámetros de red.

La tabla III.12 muestra los parámetros de red a , b , c y el ángulo β , y volumen de celda unitaria de la fase y los compuestos de intercalación preparados por microondas.

Este comportamiento es debido a que al intercalarse el catión orgánico solo afecta al parámetro c de las celdas unitarias del material MnPS_3 , ya que el catión intercalado entre las láminas (banda de van der Waals) estas incrementan su separación interlaminar en una distancia correspondiente a su radio de van der Waals respectivo de cada catión., los otros parámetros no son modificados de manera significativa alterados por la intercalación. Esto hace posible que el volumen de la celda unitaria se incremente.

Compuesto	a_o (Å)	b_o (Å)	c_o (Å)	β (°)	vol. (Å) ³
MnPS_3	5.910	10.300	6.720	107.357	414.7
$\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$	5.912	10.310	12.91	107.20	786.899
$\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$	5.908	10.311	10.26	107.36	625.01
$\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x\cdot y(\text{H}_2\text{O})$	5.921	10.32	10.09	107.743	616.54

Tabla III.12. Parámetros de red de: MnPS_3 , $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{DMF})$ y $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x\cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

El posible modelo de crecimiento es que el microcristal crece solo a lo largo del eje c , manteniendo a los parámetros a , b invariables, y corresponde a la etapa determinante de la reacción que es la capacidad del catión orgánico de intercalarse entre las láminas de MnPS_3 [14,15,16], la estructura de MnPS_3 en figuras I.2 y I.3.

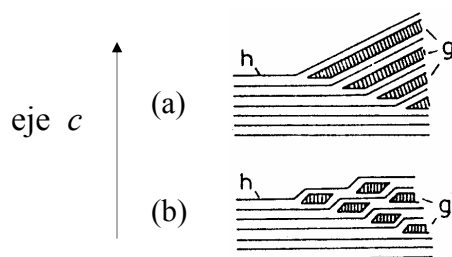


Figura III.14. Posible modelo de crecimiento a lo largo del eje c , manteniendo a los ejes a y b constantes, en las tres direcciones. Opciones (a) o (b). h = red anfitriona MnPS_3 y g = catión invitado [14].

III.4.2. Indexación cristalográfica de rayos X.

A continuación se presenta en la tabla III.13. que muestra los índices de Miller de la fase MnPS_3 (comparada a la tarjeta JCPDS 10173 [55]) obtenidos usando el software Win-Index de Siemens y el programa TREOR[69].

Compuesto MnPS_3					
Indices de Miller			2 θ observado	2 θ calculado	Distancia observada (Å)
h	k	l			
0	0	1	13.778	13.776	6.4220
0	0	2	27.761	27.757	3.2110
-2	0	1	30.357	30.361	2.9420
1	3	1	35.583	35.523	2.5210
-1	3	2	38.405	38.406	2.3420
0	0	3	42.361	42.364	2.1320
3	1	0	48.707	48.718	1.8680
0	6	0	53.480	53.466	1.7120
0	0	4	57.246	56.698	1.6222
-2	6	2	65.599	65.609	1.4220
-4	4	2	73.829		1.2825
2	8	0	82.181	82.202	1.1720
-3	7	3	87.740	87.742	1.1115

La tabla III.13. Indexación de los planos cristalográficos de MnPS_3 obtenidos experimentalmente.

En la tabla III.14. se observa que los datos que varían al incrementarse la distancia interlamina en el compuesto $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$ son los que están a lo largo del eje c_0 , esto se refleja en las distancias observadas en los planos $001, 002, 003$ y 004 , por el otro lado los planos $131, 310$ y 060 varían muy poco y no se considera que hayan sido afectados; todo esto obedece a que las moléculas intercaladas se encuentran entre las láminas de MnPS_3 . ver tabla III.14.

Compuesto: $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$					
Indices de Miller			2 θ observado	2 θ calculado	Distancia observada (Å)
h	k	l			
0	0	1	7.088	7.161	12.4610
0	0	2	14.358	14.350	6.1640
0	0	3	26.742	26.709	3.3310
0	0	4	28.947	28.930	3.0820
1	3	1	34.304	34.293	2.6120
3	1	0	49.269	49.288	1.8480
0	6	0	51.847	51.843	1.7620
					1.5310

La tabla III.14. Indexación de los planos cristalográficos de $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$ obtenidos experimentalmente.

Analizando los datos de la tabla III.15 que en el compuesto $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x\cdot y(\text{H}_2\text{O})$ se observa que muestran cambios a lo largo del eje c_0 esto indica que los planos 001 y 002 , han sido alterados en su espaciamento, el plano 060 varía muy poco y no se considera que hayan sido afectados otros parámetros de red. Estas discrepancias en los primeros valores de la tabla se pueden deber a una cantidad de materia orgánica (clorhidrato de 4,4'-bipiridina) segregada en los extremos de las láminas y no tengamos una intercalación uniforme en la red de MnPS_3 .

Compuesto: $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x\cdot y(\text{H}_2\text{O})$					
Indices de Miller			2 θ observado	2 θ calculado	Distancia observada (Å)
h	k	l			
			7.221	7.284	12.2329
			8.029	8.031	11.0030
0	0	1	8.870	8.820	9.9610
0	0	2	13.567	13.582	6.5212
			14.601	14.598	6.0619
			16.065		
0	2	0	16.098	16.101	5.5015
0	6	0	17.934		4.9420
0	0	3	21.975	21.972	4.0415
			27.122	27.087	3.2851
0	0	4	28.019	28.019	3.1820

La tabla III.15 Indexación de los planos cristalográficos de $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_x\cdot y(\text{H}_2\text{O})$ obtenidos experimentalmente.

En la tabla III.16 se pueden observar como los planos 001 , $002,003$ y 004 con valores de 2θ observado se han modificado incrementando su distancia interlaminar debido a que se encuentra intercalado entre las láminas de la fase MnPS_3 , a lo largo del eje c el catión imidazolio y los planos 131 , 310 y 060 muestran que prácticamente no han sido modificados en el compuesto de intercalación $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$. Ver tabla III.16.

Compuesto: $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$					
Indices de Miller			2θ observado	2θ calculado	Distancia observada (Å)
h	k	l			
0	0	1	8.988	8.994	9.8310
0	0	2	18.350	18.325	4.8310
0	0	3	27.404	27.371	3.2520
0	0	4	28.861	28.866	3.0910
1	3	1	34.304	34.304	2.6120
			43.429	43.422	2.0820
3	1	0	46.586	46.588	1.9480
			51.847		1.7620
0	6	0	56.479	56.482	1.6280

La tabla III.16. Muestra la indexación de los planos cristalográficos de $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_x\cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

Los resultados de los difractogramas de rayos X sugieren que la posible orientación de las moléculas intercaladas podría ser como se ilustra en la figuras III.15, III.16 y III.17, se encuentran orientados de forma paralela [70,71] con respecto a las láminas (el valor del radio de Van der Waals aproximado de los anillos aromáticos es de $\approx 3.3\text{Å}$).

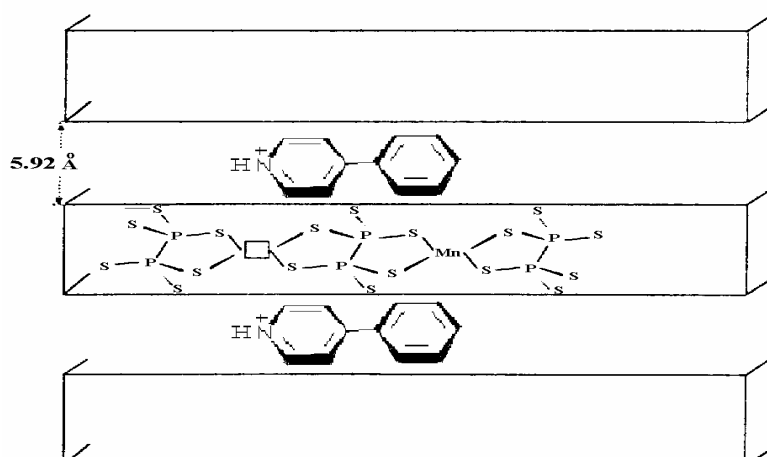


Figura III.15. Probable disposición del catión 4-fenilpiridinio entre las láminas, mostrando un incremento en la distancia interlaminar de $5.92 \text{ \AA}$.

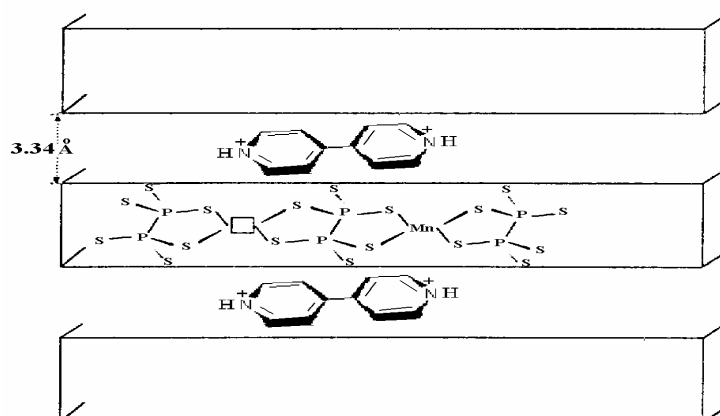


Figura III.16. Probable disposición del catión 4,4'-bipiridinio entre las láminas, mostrando un incremento interlaminar de $3.34 \text{ \AA}$.

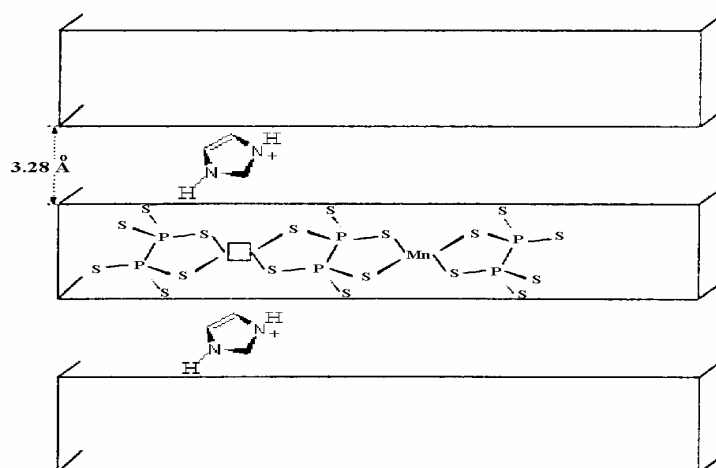


Figura III.17. Probable disposición del catión imidazolio entre las láminas mostrando un incremento entre la láminas de 3.28 Å .

El valor máximo es aquel que no modifique la estructura intralaminar ni rompa la cohesión que mantiene unidad a las láminas de MnPS_3 . R. Clément y col [46] han intercalado especies muy voluminosas que han alcanzado distancias interlaminares de 22.5 Å sin destruir las láminas de MnPS_3 . ver sección I.5.

En el Anexo 1, se encuentran los difractogramas de rayos X para los distintos intentos de intercalación del 4,4'-bipiridinio, y los patrones de difracción para los compuestos $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{2x}\cdot y(\text{DMF})$, $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(4,4'\text{-bipiridinio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$, y $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{2x}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

III.5. Análisis elemental.

III.5.1. Cálculos para determinar los % de Mn, P y S.

Se pesaron 11.0 mg del compuesto MnPS_3 y se procedió a la digestión de la muestra en HNO_3 y posteriormente se aforó a 50 ml con agua desionizada.

$$\text{Como; } \frac{11.0 \text{ mg}}{50 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ Litro}} = \frac{220 \text{ mg}}{\text{Lit}} = 220 \text{ ppm}^* \quad (* \text{ ppm} = \text{partes por millón})$$

La siguiente tabla muestra los datos de calibración del equipo de absorción atómica para el análisis de Mn en solución.

Estándar (ppm)	Concentración observada (ppm)	Promedio conc. obs. (ppm)
30	29.77	29.956
	30.00	
	30.10	
50	49.88	49.593
	49.13	
	49.77	
100	100.69	100.43
	99.79	
	100.81	

Tabla III.17. Muestra los datos obtenidos en la calibración del equipo

Conc. de la muestra en solución (ppm)	Promedio (ppm)	Promedio corregido (ppm)
67.01	67.003	67.056
67.00		
67.00		

Aplicando una regresión lineal	Ecuación $y = A + Bx$	$r = 0.999$ $A = -0.528$ $B = 1.0086$
--------------------------------	-----------------------	---

Tabla.III.18. Muestra la determinación de Mn, y sus ajustes de datos de Mn en solución (los datos de conc. obs. son “y”, y los datos de estándar son “x”).

Se determinaron 68.171 ppm de Mn por absorción atómica y 37.642 ppm de P por emisión de plasma (en este caso el equipo ajusta sus datos desde su software), Así:

De manera que: 220 ppm de la muestra en total son ————— 100 %
 entonces: 67.056 ppm de Mn en solución corresponden a ————— 30.48 %
 37.642 ppm de K en solución corresponden a ————— 17.11 %

El equipo analizador elemental cuantificó la cantidad de azufre de la siguiente manera (del apéndice A.5, determinación del análisis elemental CHN/S):

$$\% S = \left[\frac{(SR - HR) - SB}{Sw \times SKF} \right] \times 100$$

SR = Lectura de la muestra para azufre.

HR = Lectura de la muestra para hidrógeno.

SB = Lectura del blanco para azufre.

SKF = Lectura del último factor K para azufre.

Sw = masa de la muestra en μg .

$$\% S = \left[\frac{(12824 - 3389) - 63}{2631 \times 6.733} \right] \times 100 = 52.91$$

SR = 12824

HR = 3389

SB = 63

SKF = 6.733

Sw = 2631 μg

III.5.2 Partiendo de datos experimentales se calcula la fórmula molecular para MnPS_3 .

A continuación se tabulan los datos del análisis elemental y se calcula su fórmula molecular.

Elemento	%	peso atómico	$\frac{\%}{\text{peso atómico}}$	$\frac{(\% / \text{peso atómico})}{(\% / \text{peso atómico}) \text{ del P}}$
Mn	30.48	54.93	$30.48/54.93 = 0.5548$	$0.5548/0.5520 = 1.0$
P	17.11	30.97	$17.11/30.97 = 0.5520$	$0.5520/0.5520 = 1.0$
S	52.91	32.06	$52.91/32.06 = 1.6503$	$1.6503/0.5520 = 2.99$

Tabla III.19 Cálculo de fórmula molecular: $\text{Mn}_{1.0}\text{PS}_{2.99}$, que corresponde a: MnPS_3 .

III.5.3 Cálculos para determinar % de Mn y P en los compuestos de intercalación.

Para los compuestos de intercalación tenemos los siguientes cálculos, en la determinación de Mn por absorción atómica tenemos para los productos de las reacciones de intercalación.

Producto de reacción	mg de muestra	$\frac{\text{mg} \times 1000 \text{ ml}}{50 \text{ ml} \quad 1 \text{ Litro}}$	Total de ppm	Estándar de Mn en ppm	Concentración observada en ppm	Promedio de la concentración observada en ppm
II.5	4.0	$\frac{4.0 \times 1000}{50 \quad 1}$	80			
II.6	8.8	$\frac{8.8 \times 1000}{50 \quad 1}$	176	10	10.02, 10.03, 10.01 10.01, 10.01	10.016
II.7	7.9	$\frac{7.9 \times 1000}{50 \quad 1}$	158	20	20.01, 20.02, 19.97 19.99, 19.99	19.996
II.8	8.3	$\frac{8.3 \times 1000}{50 \quad 1}$	166	50	50.06, 49.97, 49.99 49.96, 49.99	49.994
II.9	9.4	$\frac{9.4 \times 1000}{50 \quad 1}$	188	100	99.79, 100.15, 99.94 99.97, 100.07	99.98

Tabla. III.20 Cálculo en ppm total de Mn de las muestras.

Tabla. III.21. Calibración del equipo con estándares de Mn en solución.

Producto de reacción	Conc. obs. de la muestra en ppm	Promedio	Datos* ajustados	ppm totales -----100% ppm obs. ajustados-- %
II.5	13.969, 13.974, 13.96 13.954, 13.950	13.961	13.968	80 -----100% 13.968--- 17.46 % de Mn
II.6	34.88, 34.89, 34.882 34.88, 34.884	34.883	34.883	176 -----100% 34.883--- 19.82 % de Mn
II.7	32.373, 32.37, 32.37, 32.36, 32.394	32.373	32.374	158 -----100% 32.374--- 20.49 % de Mn
II.8	37.269, 37.27, 37.27 37.267, 37.264	37.268	37.267	166 -----100% 37.267--- 22.45 % de Mn
II.9	37.998, 38.00, 37.997 37.992, 37.993	37.996	37.995	188 -----100% 37.995--- 20.21 % de Mn

Tabla.III.22 Cálculo de % de Mn en la muestra diluida a partir de los datos ajustados por regresión lineal del tipo ($y = A + Bx$), donde “y” son las concentraciones observadas y las “x” son las concentraciones conocidas de los estándares de Mn con que se calibra el equipo. Lasiguiente tabla muestra la obtención de los datos porcentuales de la determina-

ción en ppm de P por emisión de plasma.

Producto de reacción	$\frac{\text{mg} \times 1000 \text{ ml}}{\text{ppm} \times 50 \text{ ml}} = \text{ppm 1 Litro totales}$	Conc. obs. de la muestra en ppm	ppm totales ---100% ppm obs. -- %
II.5	$\frac{4.0 \times 1000}{50} = 80$	9.27	80-----100% 9.27--- 11.58% de P
II.6	$\frac{5.4 \times 1000}{50} = 108$	12.836	108-----100% 12.836-- 11.88% de P
II.7	$\frac{4.2 \times 1000}{50} = 84$	10.906	84-----100% 10.906-- 12.98 % de P
II.8	$\frac{10 \times 1000}{50} = 200$	28.106	200-----100% 28.106-- 14.053% de P
III.9	$\frac{4.8 \times 1000}{50} = 96$	12.293	96-----100% 12.293— 12.80% de P

Tabla.III.23. Resultados de los porcentajes de fósforo.

A continuación se muestra el análisis de CHN/S para el producto de la reacción II.5, la determinación se llevó a cabo por duplicado:

Primera muestra

$$\begin{aligned} \% \text{ N} &= \left[\frac{(3523 - 3280) - (-36)}{2071 \times 5.092} \right] \times 100 = 2.6456 \approx 2.65 \% \\ \% \text{ C} &= \left[\frac{(9499 - 3523) - (-49)}{2071 \times 13.988} \right] \times 100 = 20.7979 \approx 20.80 \% \\ \% \text{ H} &= \left[\frac{(10984 - 9499) - 175}{2071 \times 38.570} \right] \times 100 = 1.6399 \approx 1.64 \% \\ \% \text{ S} &= \left[\frac{(16088 - 10984) - 69}{2071 \times 6.760} \right] \times 100 = 35.964 \approx 35.96 \% \end{aligned}$$

NR = 3523
 ZR = 3280
 NB = -36
 NKF = 5.092
 Sw = 2071 µg

 CR = 9499
 NR = 3523
 CB = -49
 CKF = 13.988

 HR = 10984
 CR = 9499
 HB = 175
 HKF = 38.570

 SR = 16088
 HR = 10984
 SB = 69
 SKF = 6.760

Segunda muestra.

$$\% N = \frac{[(3558 - 3293) - (-36)]}{2264 \times 5.092} \times 100 = 2.61 \%$$

$$\% C = \frac{[(10014 - 3558) - (-49)]}{2264 \times 13.988} \times 100 = 20.54 \%$$

$$\% H = \frac{[(11603 - 10014) - 175]}{2264 \times 38.570} \times 100 = 1.6192 \approx 1.62 \%$$

$$\% S = \frac{[(17194 - 11603) - 69]}{2264 \times 6.760} \times 100 = 36.0805 \approx 36.08 \%$$

$$NR = 3558$$

$$ZR = 3293$$

$$NB = -36$$

$$NKF = 5.092$$

$$Sw = 2264 \mu g$$

$$CR = 10014$$

$$NR = 3558$$

$$CB = -49$$

$$CKF = 13.988$$

$$HR = 11603$$

$$CR = 10014$$

$$HB = 175$$

$$HKF = 38.570$$

$$SR = 17291$$

$$HR = 11603$$

$$SB = 69$$

$$SKF = 6.760$$

Una vez obtenidos los porcentajes experimentalmente estos se promedian como se puede ver en la tabla III.24:

% C	promedio	% N	promedio	% H	promedio	% S	promedio
20.80	20.67	2.65	2.63	1.64	1.63	35.96	36.02
20.54		2.61		1.62		36.08	

Tabla III.24 Resultados obtenidos de los porcentajes de CNH/S.

De la misma forma se procedió para la determinación de CNH/S en los productos de las demás reacciones, tabla III.25.

Producto de:	% C promedio	% N promedio	% H promedio	% S promedio
Reacción II.6	13.74 14.24 13.72 13.20	3.56 3.66 3.55 3.44	1.24 1.29 1.23 1.18	36.94 36.87 36.88 36.83
Reacción II.7	11.58 11.85 12.02 12.62	4.09 4.12 4.22 4.45	0.91 0.99 0.98 1.05	40.60 40.23 40.31 40.10
Reacción II.8	6.26 6.37 6.32	2.04 2.10 2.07	2.12 2.14 2.13	43.48 43.80 43.64
Reacción II.9	5.37 5.50 5.43	5.27 5.35 5.31	1.11 1.13 1.12	40.06 39.44 39.75

Tabla III.25. Resultados de los porcentajes de CNH/S obtenidos experimentalmente.

Con estos datos procedemos al cálculo de la fórmula molecular de los nuevos compuestos de intercalación.

II.5.4. Determinación de la fórmula molecular de los compuestos de intercalación:

Para el producto de la reacción II.5 se tiene el siguiente cálculo de fórmula molecular en la tabla III.26.

Elemento	%	peso atómico	$\frac{\%}{\text{peso atómico}}$	$\frac{(\% / \text{peso atómico})}{(\% / \text{peso atómico}) \text{ del P}}$	cálculo de x
Mn	17.46	54.93	0.3208	$(0.3280 / 0.3739) = 0.85$	
P	11.58	30.97	0.3739	$(0.3739 / 0.3739) = 1$	
S	36.02	32.06	1.1235	$(1.1235 / 0.3739) = 3.00$	
C	20.67	12.01	1.721	$(1.721 / 0.3739) = 4.6028$	$(4.6028 / 11) = 0.41$
N	2.63	14	0.1878	$(0.1878 / 0.3739) = 0.502$	
H	1.63	1.008	1.617	$(1.617 / 0.3739) = 4.324$	

Tabla III.26. Cálculo de fórmula molecular: **Mn_{0.85}PS_{3.0}(C_{4.603}N_{0.502}H_{4.324})_{0.41}·y(H₂O)**, que corresponde a: **Mn_{0.85}PS₃(4-fenilpiridinio)_{0.41}·y(H₂O)**

Determinación de la fórmula molecular del producto de la reacción II.6 en la tabla III.27.

Elemento	%	peso atómico	$\frac{\%}{\text{peso atómico}}$	$\frac{(\% / \text{peso atómico})}{(\% / \text{peso atómico}) \text{ del P}}$	cálculo de x
Mn	19.82	54.93	0.3608	$(0.3608 / 0.3835) = 0.94$	
P	11.88	30.97	0.3835	$(0.3835 / 0.3835) = 1$	
S	36.88	32.06	1.1503	$(1.1503 / 0.3835) = 2.999 \approx 3.0$	
C	13.72	12.01	1.14	$(1.14 / 0.3835) = 2.972$	$(2.972 / 11) = 0.27$
N	3.55	14	0.253	$(0.253 / 0.3835) = 0.659$	
H	1.23	1.008	1.2	$(1.2 / 0.3835) = 3.129$	

Tabla III.27 Cálculo de la fórmula molecular: **Mn_{0.94}PS_{3.0}(C_{2.972}N_{0.659}H_{3.129})_{0.27}·y(DMF)**, que corresponde a: **Mn_{0.94}PS₃(4-fenilpiridinio)_{0.27}·y(DMF)**

Así para el producto de la reacción II.7 el cálculo de fórmula se muestra en la tabla III.28.

Elemento	%	peso atómico	$\frac{\%}{\text{peso atómico}}$	$\frac{(\% / \text{peso atómico})}{(\% / \text{peso atómico}) \text{ del P}}$	cálculo de x
Mn	20.49	54.93	0.3730	$(0.3730 / 0.4191) = 0.89$	
P	12.98	30.97	0.4191	$(0.4191 / 0.4191) = 1$	
S	40.31	32.06	1.2573	$(1.2573 / 0.4191) = 3.00$	
C	12.02	12.01	1.008	$(1.008 / 0.4191) = 2.405$	$(2.405/10) = 0.24$
N	4.22	14	0.3014	$(0.3014 / 0.4191) = 0.7191$	
H	0.98	1.008	0.972	$(0.972 / 0.4191) = 2.3192$	

Tabla III.28. Cálculo de fórmula molecular: **Mn_{0.89} PS_{3.0}(C_{2.405}N_{0.719} H_{2.319})_{0.24}·y(H₂O)**, que corresponde a: **Mn_{0.89}PS₃(4,4'-bipiridinio)_{0.24}·y(H₂O)**.

Para el producto de la reacción II.8, el cálculo de fórmula molecular se muestra en la tabla III.29.

Elemento	%	peso atómico	$\frac{\%}{\text{peso atómico}}$	$\frac{(\% / \text{peso atómico})}{(\% / \text{peso atómico}) \text{ del P}}$	cálculo de x
Mn	22.45	54.93	0.4087	$(0.4087 / 0.4537) = 0.90$	
P	14.053	30.97	0.4537	$(0.4537 / 0.4537) = 1$	
S	43.64	32.06	1.3612	$(1.3612 / 0.4537) = 3.00$	
C	6.32	12.01	0.5262	$(0.5262 / 0.4537) = 1.159$	$(1.159/4) = 0.2899$
N	2.07	14	0.1478	$(0.1478 / 0.4537) = 0.326$	
H	2.13	1.008	2.113	$(2.113 / 0.4537) = 4.657$	

Tabla.III.29. Cálculo de fórmula molecular: **Mn_{0.90} PS_{3.0}(C_{1.159}N_{0.326}H_{4.657})_{0.29}·y(H₂O)**, que corresponde a: **Mn_{0.90}PS₃(tetrametilamonio)_{0.29}·y(H₂O)**.

El cálculo de fórmula molecular del producto de la reacción II.9. se muestra en la tabla III. 30.

Elemento	%	peso atómico	$\frac{\%}{\text{peso atómico}}$	$\frac{(\% / \text{peso atómico})}{(\% / \text{peso atómico}) \text{ del P}}$	cálculo de x
Mn	20.21	54.93	0.36792	$(0.36792/0.4133) = 0.89$	
P	12.80	30.97	0.4133	$(0.4133/0.4133) = 1$	
S	39.75	32.06	1.2398	$(1.2398/0.4133)=2.999\approx 3$	
C	5.43	12.01	0.4525	$(0.4525/0.4133)=1.094$	$(1.094/3) = 0.36$
N	5.31	14	0.3793	$(0.3793/0.4133)=0.918$	
H	1.12	1.008	1.111	$(1.111/0.4133)= 2.688$	

Tabla. III.30.Cálculo de la fórmula molecular: **Mn_{0.89}PS_{3.0}(C_{1.094}N_{0.918}H_{2.688})_{0.36}·y(H₂O)**,
que corresponde a: **Mn_{0.89}PS₃(imidazolio)_{0.36}·y(H₂O)**

Capítulo IV.

IV. Propiedades magnéticas de los compuestos de intercalación sintetizados.

Uno de los objetivos del presente trabajo es estudiar el comportamiento magnético de estos nuevos compuestos de intercalación y tratar de relacionarlo con aquellos compuestos de intercalación que han mostrado cambios importantes en las propiedades magnéticas con respecto a la fase sin intercalar como son los compuestos intercalados con cobaltoceno [21], ferroceno [21], tetrametilamonio [23], piridinio [38], etc, como se ha mencionado son interesantes ya que se obtuvieron compuestos ferromagnéticos con una temperatura de Curie (T_C) elevada, este hecho es importante ya que se pretende cada vez alcanzar ferromagnetos con T_C alta y ser lo mas cercano a la temperatura ambiente.

Las mediciones magnéticas se realizaron en un equipo SQUID de corriente directa (ver apéndice A.6) en el Instituto de Materiales de la UNAM.

IV.1 Estudio del inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura T(K) de MnPS_3 , $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41}\cdot\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36}\cdot\text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

Los resultados de la variación del inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura T(K) para MnPS_3 y para cada uno de los nuevos compuestos de intercalación se presentan en las figuras. IV.1, IV.1.1, IV.2, IV.2.1, IV.3 y IV.3.1

En el caso de MnPS_3 se presenta un comportamiento antiferromagnético con una temperatura de Néel de 78K, a bajas temperaturas y en los compuestos de intercalación $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41}\cdot\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36}\cdot\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ se observa un comportamiento ferromagnético con una temperatura de Curie de 55 K y 65 K respectivamente.

Experimentalmente la muestra es enfriada a la temperatura mínima de 5K, una vez enfriada se aplicó el campo magnético (H) de 1000 Gauss, y se inicia la medición con el incremento de la temperatura y el campo magnético aplicado hasta alcanzar temperaturas

altas (temperatura ambiente), se inicia el descenso de la temperatura con el campo aplicado por lo que la imantación de la muestra es diferente durante el proceso de la medición.

Todas las curvas siguen la ley de Curie-Weiss (la dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética con el incremento de la temperatura; $\chi^{-1} = (T + \theta) / C$, donde θ es la constante de Weiss y C es la constante de Curie) a altas temperaturas, por encima de los 200 K los compuestos presentan interacciones paramagnéticas, para la fase MnPS_3 cuando la temperatura disminuye se presenta una fuerte interacción antiferromagnética entre los iones Mn^{2+} intralaminares y se propaga a través de las láminas, a diferencia de los compuestos de intercalación donde ocurre la magnetización espontánea a una temperatura característica de cada compuesto, conocida como temperatura de Curie, como se pueden observar los resultados son concordantes a lo esperado.

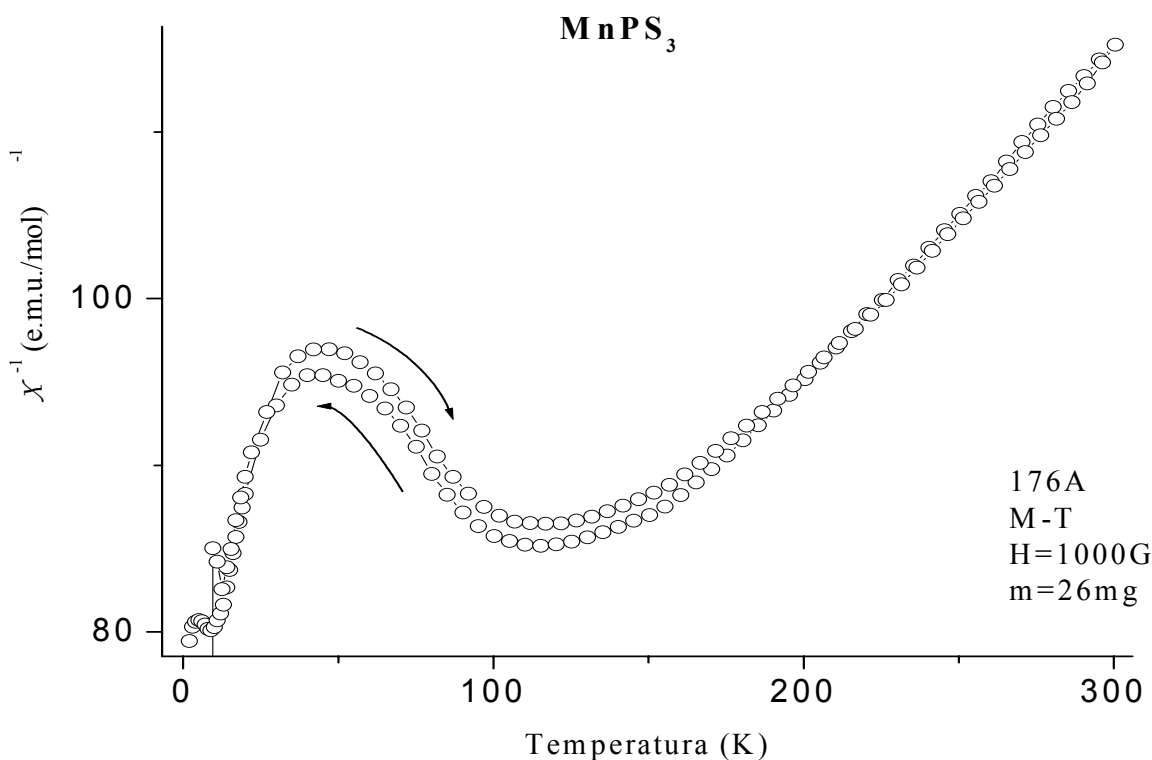


Figura IV.1. Inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura $T(K)$ de MnPS_3 .
La ampliación de la figura IV.1, muestra en el intervalo de temperatura de 0 a 100 K la temperatura de Néel (T_N) de 78 K para la fase de MnPS_3 donde se puede apreciar mejor el

cambio en la pendiente y determinar la temperatura de Néel cuando ver figura IV.1.1.

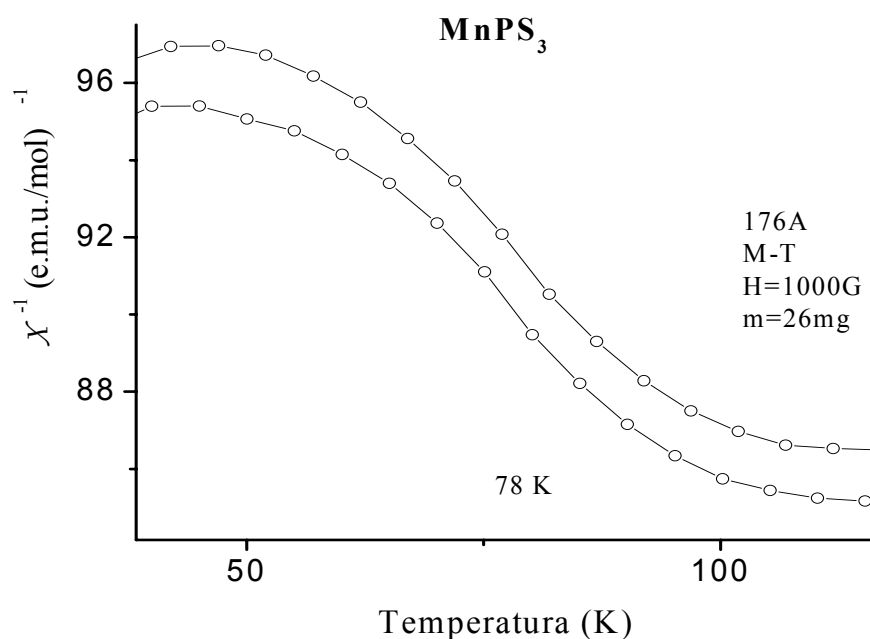


Figura IV.1.1 Inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura T(K) de MnPS₃.

Enseguida se muestra la gráfica del inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) por mol de compuesto en función de la temperatura (K) para el compuesto intercalado con 4-fenilpiridinio, de donde se aprecia el comportamiento ferromagnético, ver figura IV.2. Este cambio de un sistema antiferromagnético a uno ferromagnético confirma que las lagunas metálicas generan la descompensación de espín proporcionando comportamiento ferromagnético bajo la acción de un campo magnético externo de (H) 1000 Gauss.

En la figura IV.2.1. Se muestra una ampliación de la gráfica anterior, donde se visualiza mejor la determinación de la temperatura de transición del sistema ferromagnético ordenado al sistema paramagnético desordenado (Temperatura de Curie.).

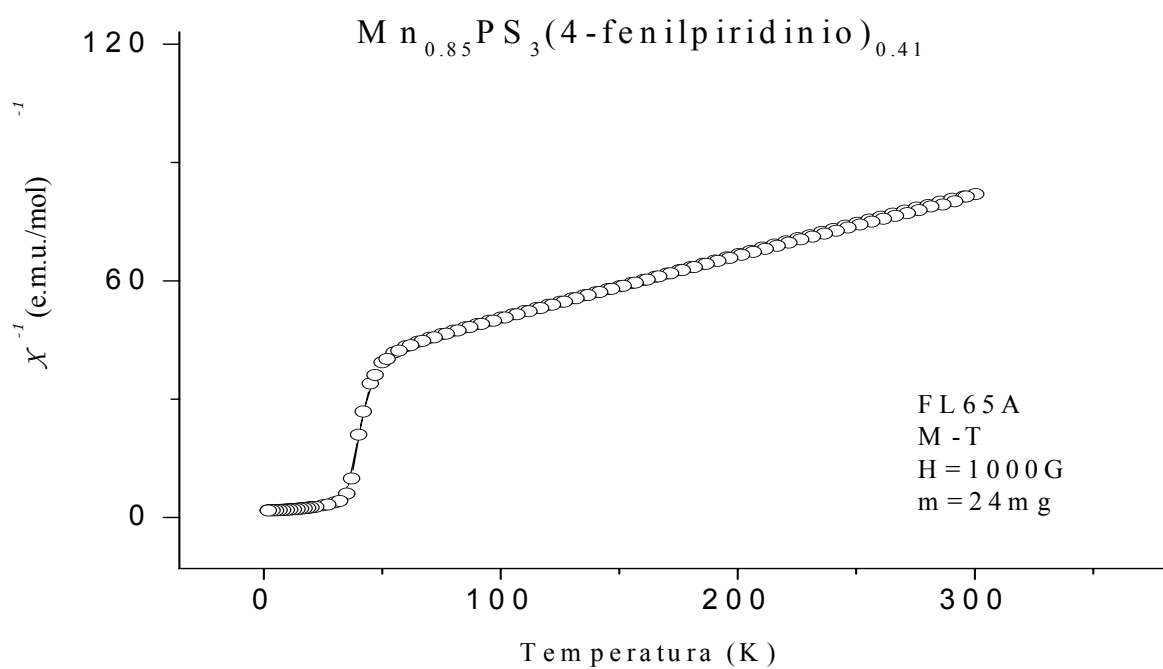


Figura IV.2. Inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura T(K) de $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

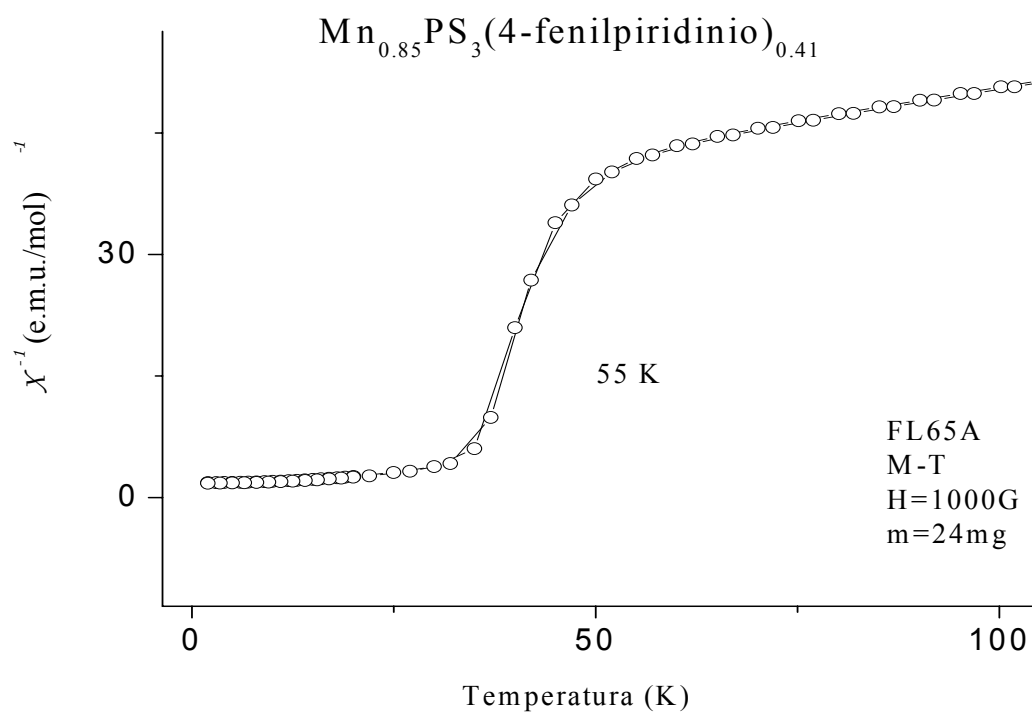


Figura IV.2.1 Inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura T(K) de $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

La figura IV.3. presenta el comportamiento del inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) por mol de compuesto en función de la temperatura en función de la temperatura (K), para el compuesto intercalado con imidazolio, nos muestra la gráfica de un comportamiento ferromagnético donde la descompensación de espin es generador de este ordenamiento magnético desde bajas temperaturas hasta la temperatura ambiente bajo la acción de un campo magnético aplicado (H) de 1000 Gauss.

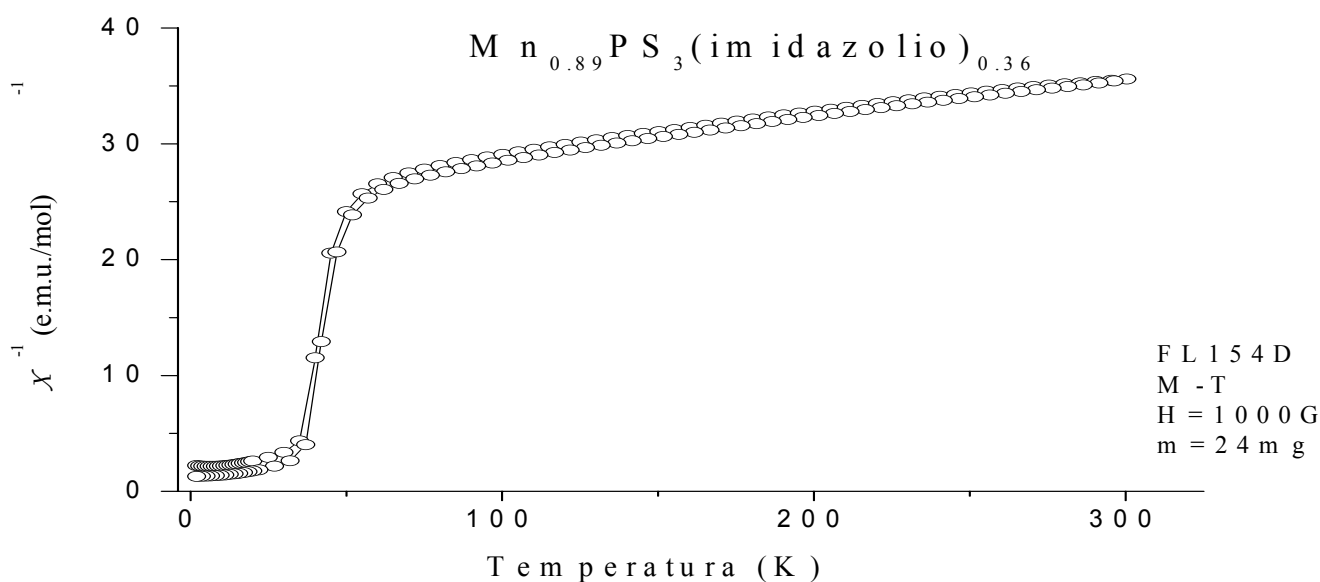


Figura IV.3. Inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura T(K) de $Mn_{0.89}PS_3(imidazolio)_{0.36} \cdot y(H_2O)$.

La figura IV.3.1. es una ampliación de la gráfica anterior con la finalidad de observar mejor el punto (temperatura) al cual se lleva a cabo la transición de fase magnéticamente ordenada de los espines a la fase paramagnética desordenada de los espines en función de la temperatura (Temperatura de Curie).

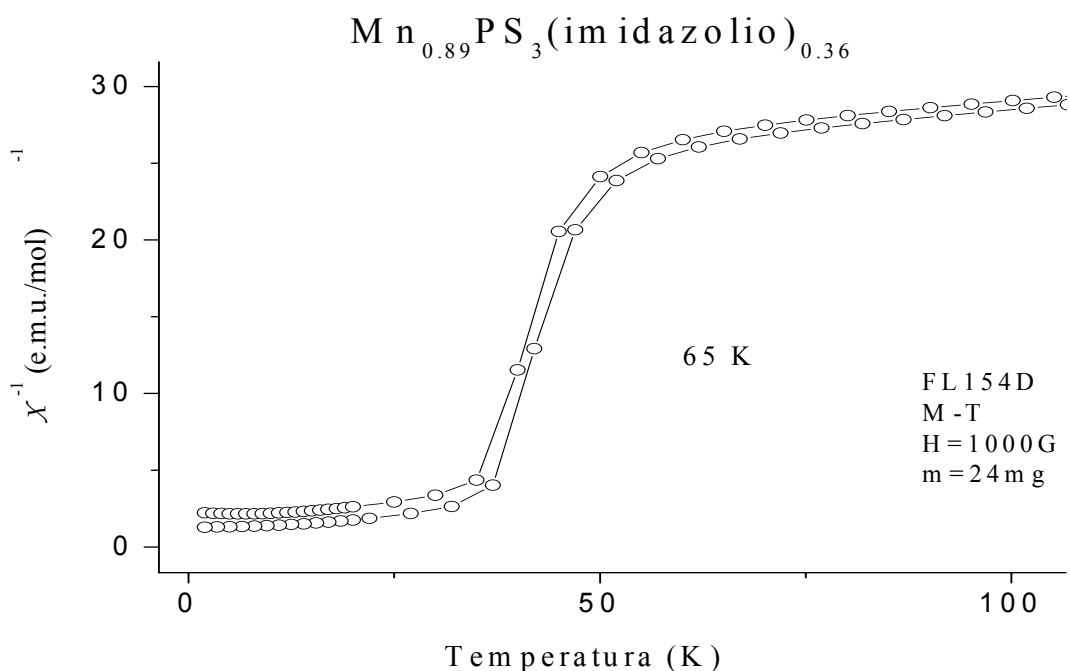


Figura IV.3.1 Inverso de la susceptibilidad magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura T(K) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

Enseguida se muestra una gráfica comparativa de la susceptibilidad magnética por mol de compuesto de magnética (χ^{-1}) en función de la temperatura T(K) para: La fase pura, $_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fe-nilpiridinio})_{0.41} \cdot y(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot y(\text{H}_2\text{O})$ de la que se aprecian los cambio en el comportamiento magnético en función del campo magnético aplicado (H) de 1000 G, podemos ver que una mayor cantidad de lagunas metálicas dá una temperatura de Curie menor que una menor cantidad de lagunas metálicas proporciona una mayor temperatura de Curie en los compuestos intercalados de aquí se puede decir que la cantidad de lagunas metálicas muestra una tendencia en la descompensación de espin en el sistema laminar con lagunas metálicas de MnPS_3 . Ver figura IV.4.

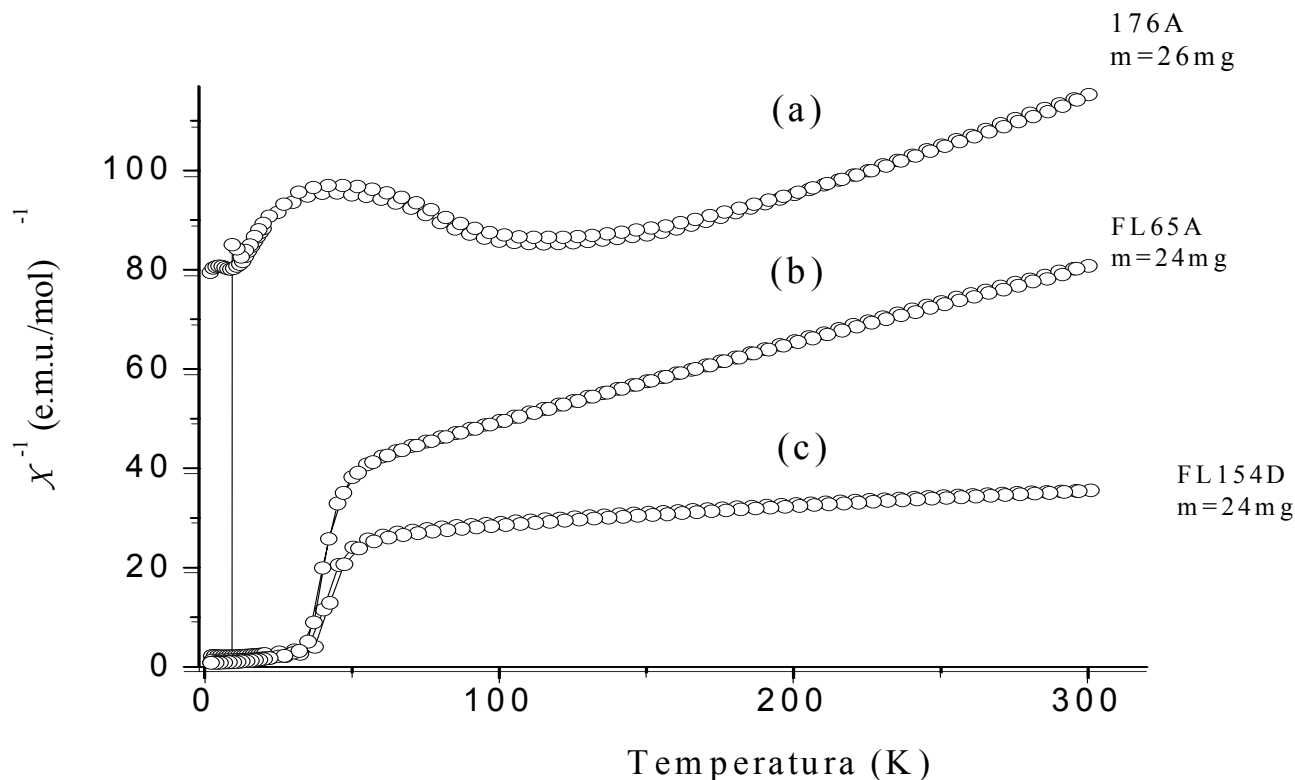


Figura IV.4. gráfico comparativo de las curvas de susceptibilidad magnética (χ^{-1}) por mol de compuesto en función de la temperatura $T(K)$ para: (a) $MnPS_3$, (b) $Mn_{0.85}PS_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41}\cdot y(H_2O)$ y (c) $Mn_{0.89}PS_3(\text{imidazolio})_{0.36}\cdot y(H_2O)$.

Los datos encontrados experimentalmente se resumen en la tabla IV.1., estos datos indican que aunque se tenga una distancia interlaminar mayor ($12.32 \text{ \AA}$) no es impedimento para que se diluya o elimine su comportamiento magnético comparado con aquel que presente una menor distancia interlaminar ($9.68 \text{ \AA}$), me refiero a los intercalados con 4-fenilpiridinio y al imidazolio respectivamente. La cantidad de lagunas de Mn^{2+} intralaminares es determinante en la temperatura de Curie, a mayor número de lagunas T_C menor y a menor número de lagunas T_C mayor como se puede ver de la tabla IV.1.

Compuesto	Distancia interlaminar	Temperaturas de transición
$MnPS_3$	$6.40 \text{ \AA}$	$T_N = 78 \text{ K}$
$Mn_{0.85}PS_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41}\cdot y(H_2O)$	$12.32 \text{ \AA}$	$T_C = 55 \text{ K}$
$Mn_{0.89}PS_3(\text{imidazolio})_{0.36}\cdot y(H_2O)$	$9.68 \text{ \AA}$	$T_C = 65 \text{ K}$

Tabla. IV.1. Temperaturas de transición halladas experimentalmente para: $MnPS_3$, y fase intercalada con 4-fenilpiridinio e imidazolio.

IV.2. Estudio de la variación de la imantación (M) en función del campo magnético aplicado (H) a diferentes temperaturas e intensidades del campo magnético aplicado en MnPS_3 , $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41}\cdot\text{y}(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36}\cdot\text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

Las figuras IV.5, IV.5.1 y IV.6, IV.6.1 muestran los resultados obtenidos para la imantación (M) en función de un campo magnético aplicado (H), para la fase pura de MnPS_3 en cada caso se aplicó un campo inicial (H_i) de 1000 G a 70 K y (H_i) de 3000 G a 70 K respectivamente, se observa que aunque se someta a diferentes intensidades del campo magnético aplicado, se mantiene un ordenamiento antiferromagnético.

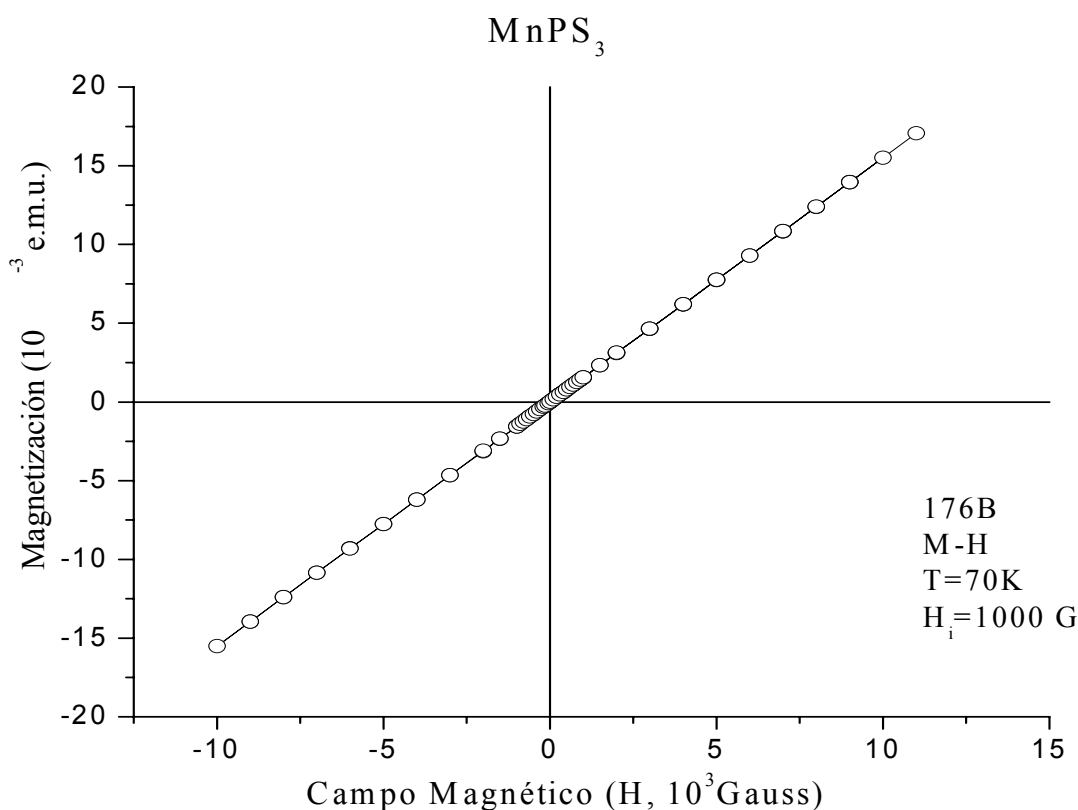


Figura IV.5. Variación de la Imantación (M) en función del campo magnético aplicado (H) de MnPS_3 .

Aún ampliando la gráfica anterior se observa que solo existe el comportamiento de carácter antiferromagnético (a esta intensidad del campo aplicado $H_i = 1000$ G y $T = 70$ K), el Ver figura IV.5.1., la línea recta de la gráfica indica que no hay histéresis magnética.

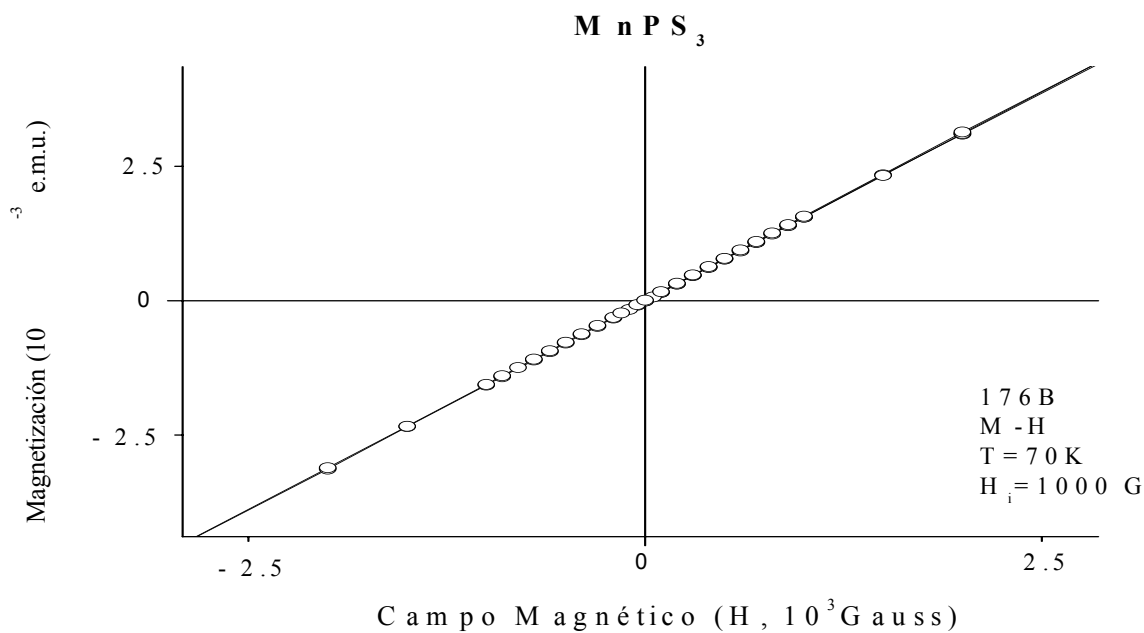


Figura IV.5.1 Variación de la imantación (M) en función del campo magnético aplicado (H) de MnPS₃.

Aunque se incrementó el campo magnético aplicado (H) a 3000G y a una temperatura menor, 20 K se observa un comportamiento antiferromagnético de MnPS₃. Ver figura IV.6.

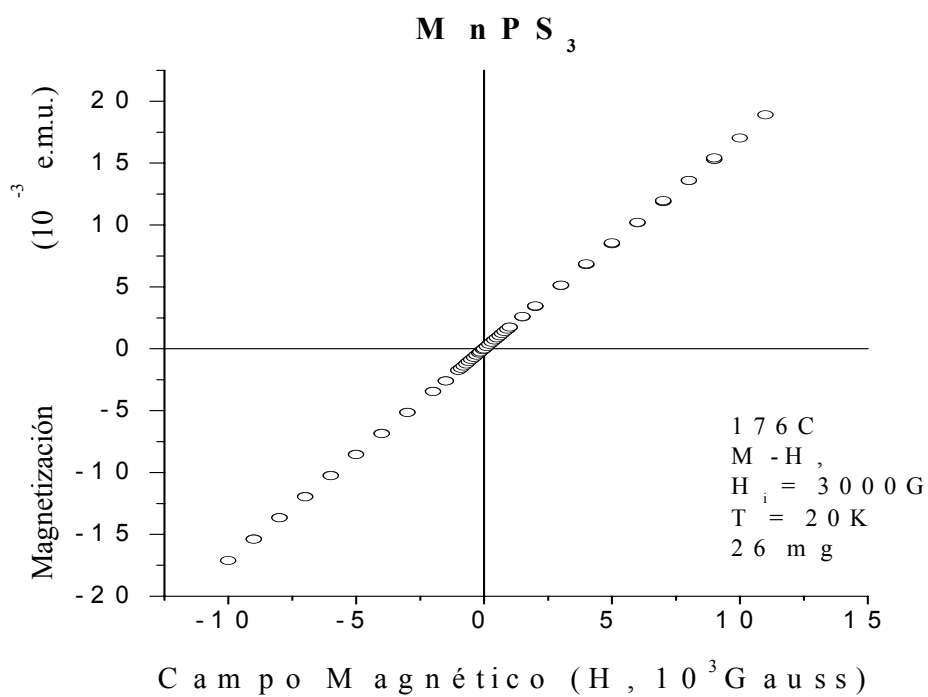


Figura IV.6 Variación de la imantación (M) en función del campo magnético aplicado (H) de MnPS₃.

Con la finalidad de observar posibles cambios se amplificó la gráfica anterior y se prueba de esta manera que el comportamiento sigue siendo de carácter antiferromagnético ya que no se observa ningún indicio de lazo de histéresis magnética. Ver Figura IV.6.1.

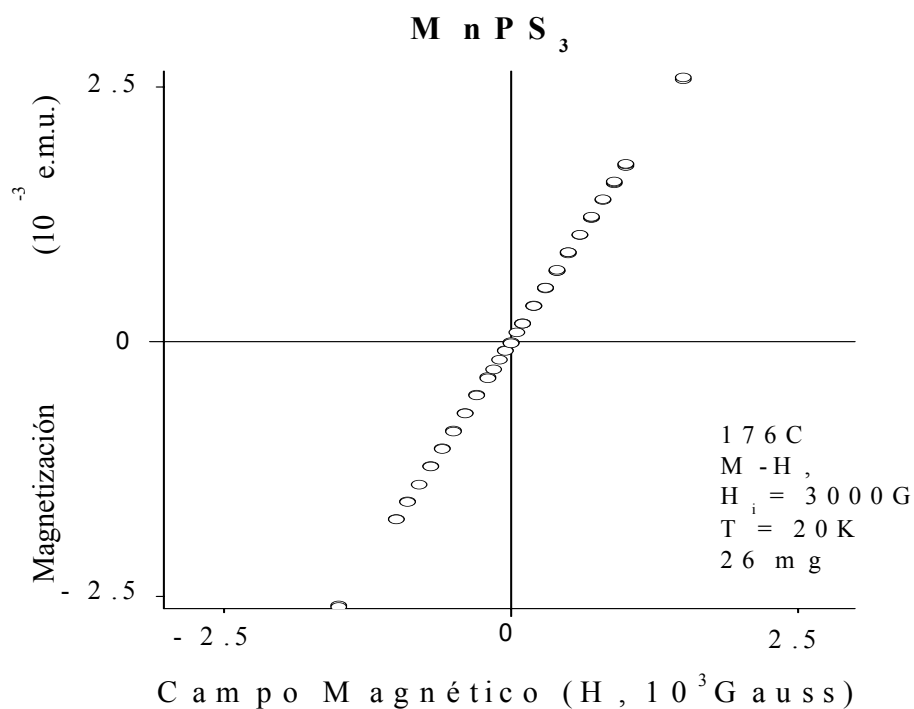


Figura IV.6.1 Variación de la imantación (M) en función del campo magnético aplicado (H) de MnPS₃.

Por lo general la creación de lagunas metálicas en las fases laminares MPS_3 del espacio intralaminar conduce a un ordenamiento ferromagnético en los compuestos de intercalación [23], los resultados obtenidos en este trabajo muestran claramente que esto sucede, por lo que surgió la idea de ver el comportamiento magnético de estos compuestos bajo la acción de un campo magnético aplicado a distintas intensidades y distintas temperaturas, los resultados obtenidos corroboraron el comportamiento ferromagnético débil como resultado de la descompensación de espines, ver figuras IV.7, IV.7.1, IV.8, IV.8.1, IV.9, IV.9.1, IV.10, IV.10.1, IV.11, IV.11.1, IV.12 y IV.12.1

En la figura IV.7. La magnetización (M) se incrementa rápidamente con el incremento del campo magnético aplicado (H), con un campo magnético inicial (H_i) de 1000 G, se nota con claridad en pequeño lazo de histéresis magnética debido a la descompensación de espín.

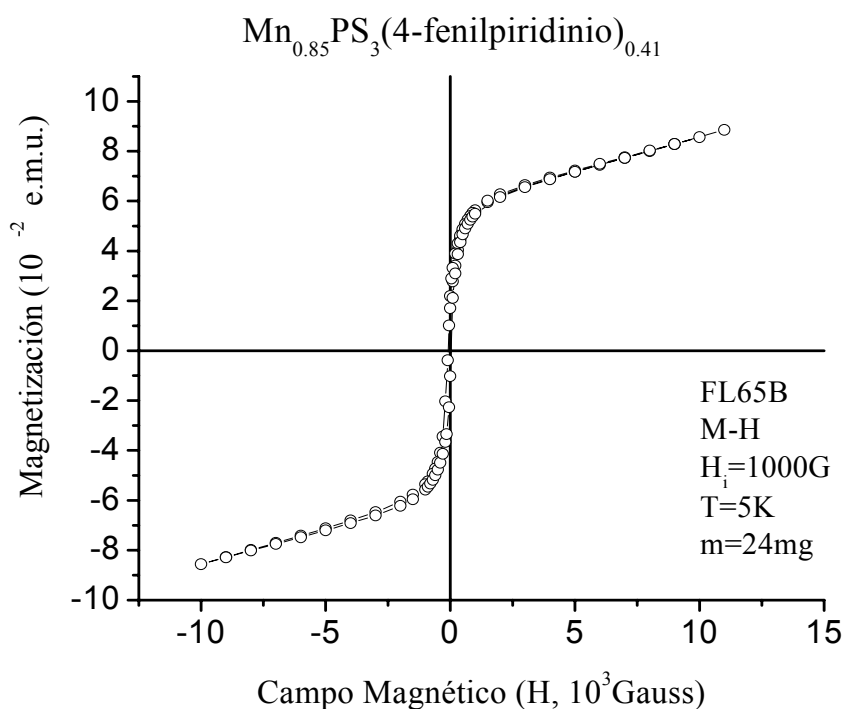


Figura IV.7. Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado de $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

La siguiente figura (figura. IV.7.1.) es una ampliación de la figura anterior donde se puede apreciar mejor el lazo de histéresis magnética ya que es débil, característico de un ferromagneto suave.

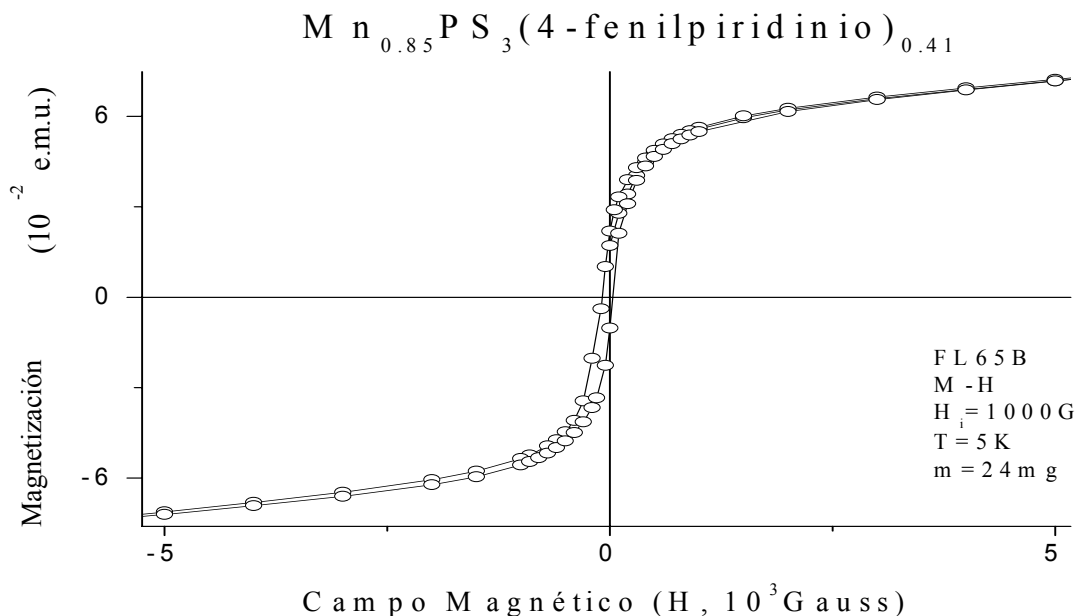


Figura IV.7.1 Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado de $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

En seguida se muestra la gráfica de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) a una temperatura de 5 K, donde se observa que la magnetización (M) se incrementa de manera rápida a medida que se incrementa la intensidad del campo magnético externo, con un campo magnético inicial (H_i) de 3000 G., este lazo de histéresis corresponde a un ferromagneto suave.

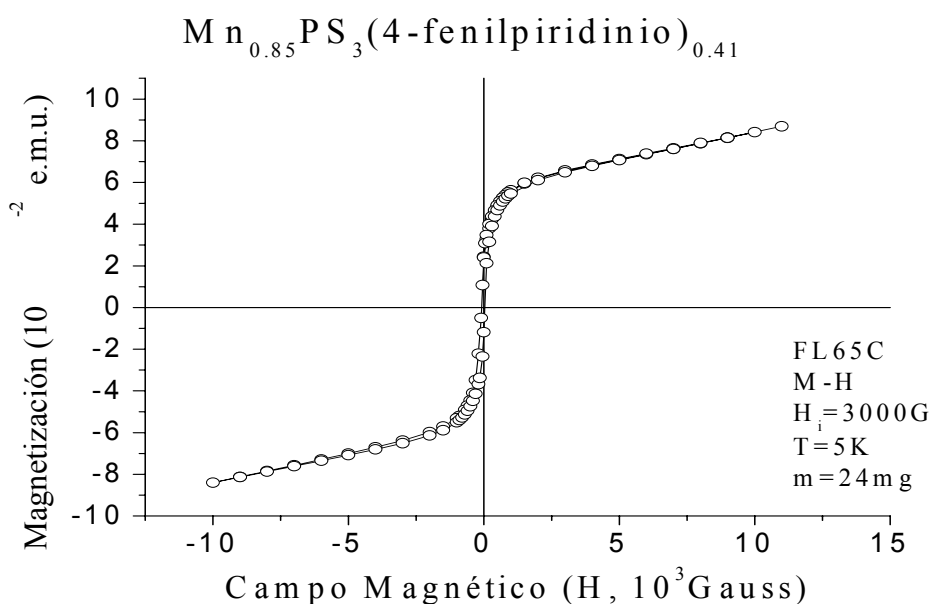


Figura IV.8. Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

A continuación se muestra una ampliación de la gráfica anterior para apreciar mejor el pequeño lazo de histéresis.

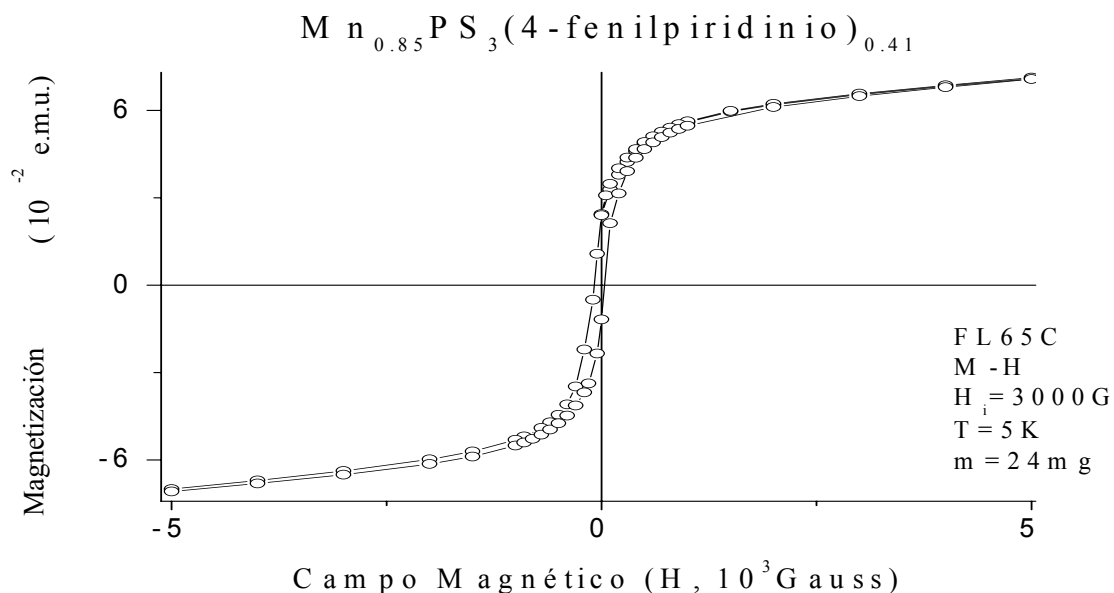


Figura IV.8.1 Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$.

Se muestra a continuación el comportamiento de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) del compuesto intercalado con imidazolio en MnPS_3 a diferentes temperaturas e intensidades de campo magnético aplicado que mostró un material con un comportamiento ferromagnético suave, ver las siguientes gráficas.

De la siguiente gráfica, la magnetización (M) se incrementa de manera súbita con el incremento del campo magnético externo aplicado (H), a una temperatura de 70 K cercana a su temperatura de Curie ($T_C = 65 \text{ K}$); obedeciendo con ello al comportamiento ferromagnético del compuesto de intercalación $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36}\cdot y(\text{H}_2\text{O})$, mostrando un pequeño lazo de histéresis característico de un ferromagneto suave.

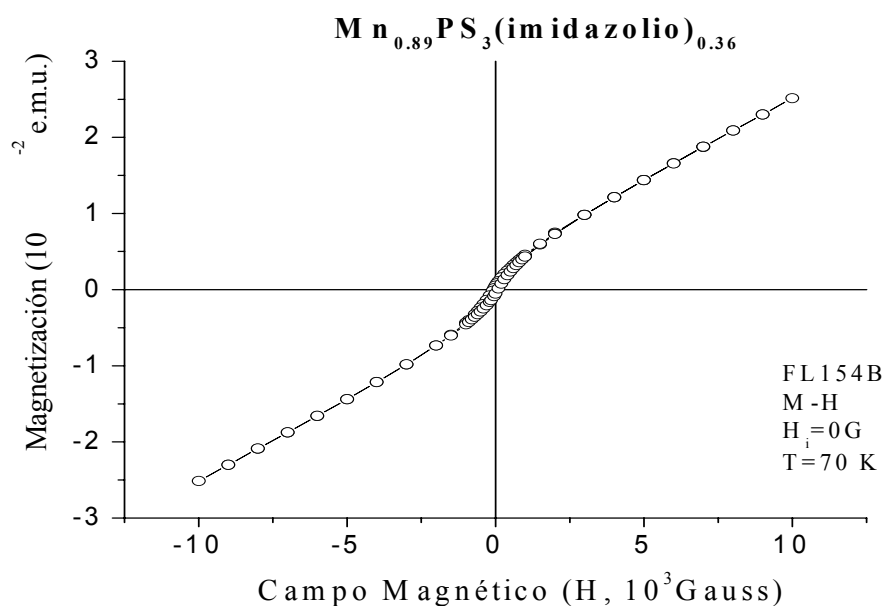


Figura IV.9. Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Se muestra una ampliación de la gráfica anterior para apreciar mejor el pequeño lazo de histéresis magnética, donde inicia en cero de magnetización (M) y de campo magnético (H) del pequeño lazo de histéresis magnética, ver figura IV.9.1.

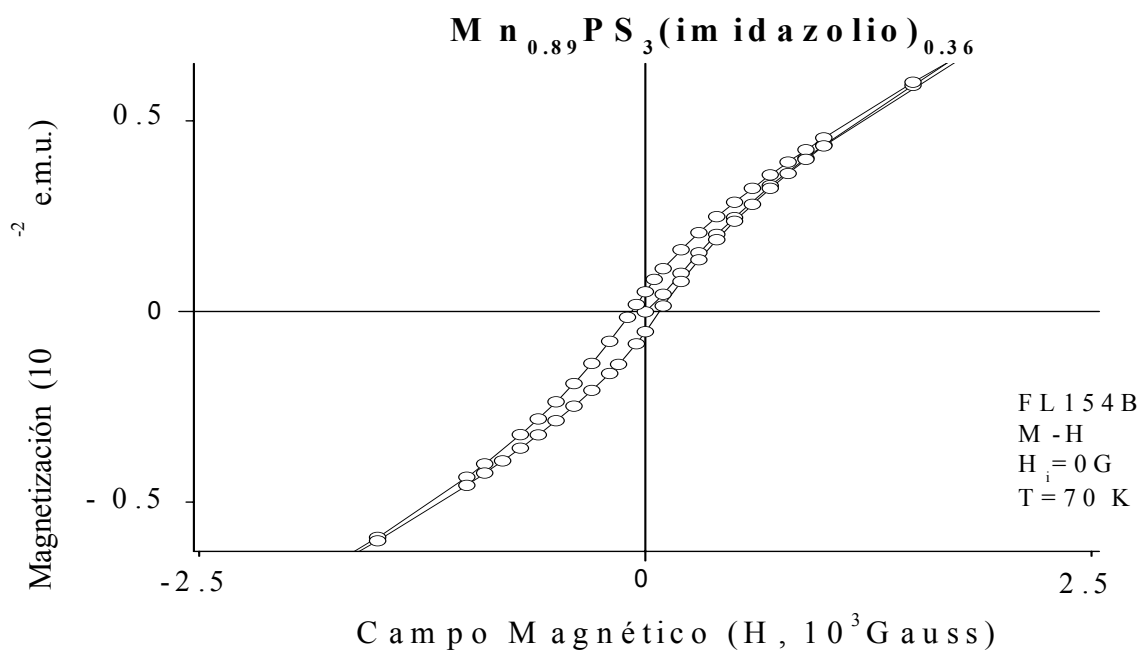


Figura IV.9.1 Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Se muestra la magnetización (M) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$ en función del campo magnético aplicado (H); con un campo magnético aplicado externo inicial $H_i = 1000 \text{ G}$ y 70 K , el cual muestra un comportamiento muy similar al anterior, solo que ahora no inicia en cero de magnetización y campo magnético en la gráfica, ver figura IV.10.

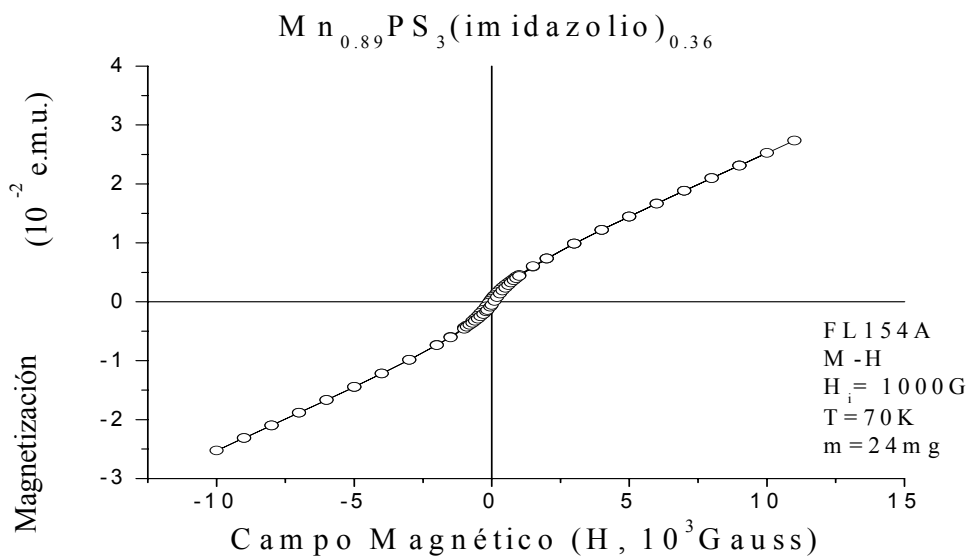


Figura IV.10. Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

Se muestra enseguida una ampliación de la gráfica anterior, con la finalidad de notar mejor el pequeño lazo de histéresis magnética que presenta el compuesto, ver figura IV.10.1.

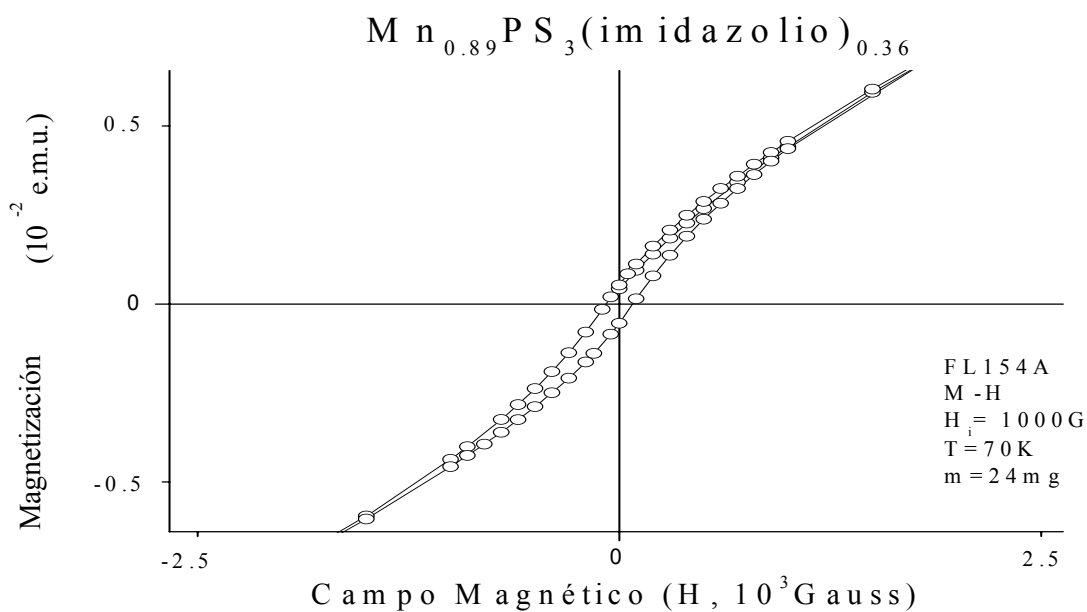


Figura IV.10.1 Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

Se muestra la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) del compuesto $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$ con un campo aplicado inicial (H_i) de 3000G a 70 K donde se muestra el comportamiento ferromagnético suave similar a los anteriores.

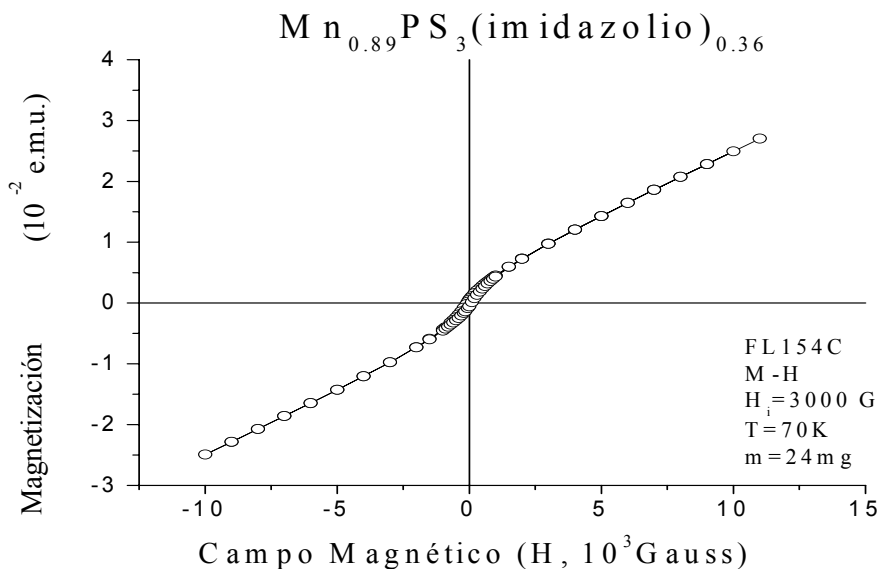


Figura IV.11. Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

En la figura siguiente se muestra una ampliación de la gráfica anterior con el fin de apreciar mejor el pequeño lazo de histéresis magnética, que es similar a los anteriores.

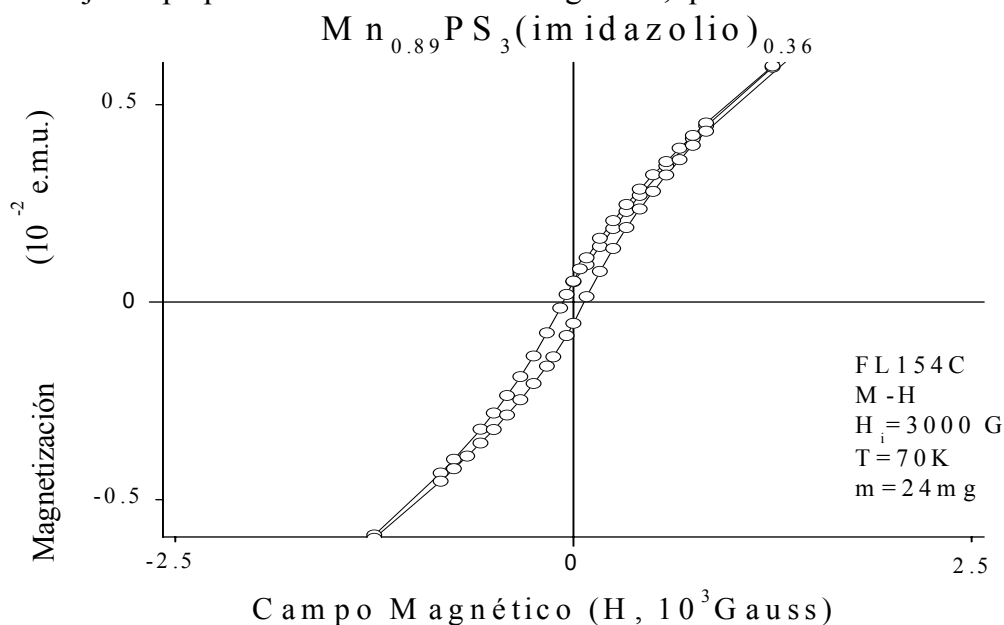


Figura IV.11.1 Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

En la gráfica IV.12. se muestra la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$, con un campo magnético inicial (H_i) de 3000 G y a 20 K (temperatura menor a la de su temperatura de Curie = 65 K), la magnetización crece de manera súbita con el incremento del campo magnético aplicado externo hasta alcanzar su saturación magnética, por encima esta, los espines se alinean al campo magnético aplicado de manera ya proporcionada con el campo magnético aplicado, este comportamiento es el de un ferromagneto suave, como se ha venido mencionado presenta un pequeño lazo de histéresis magnética.

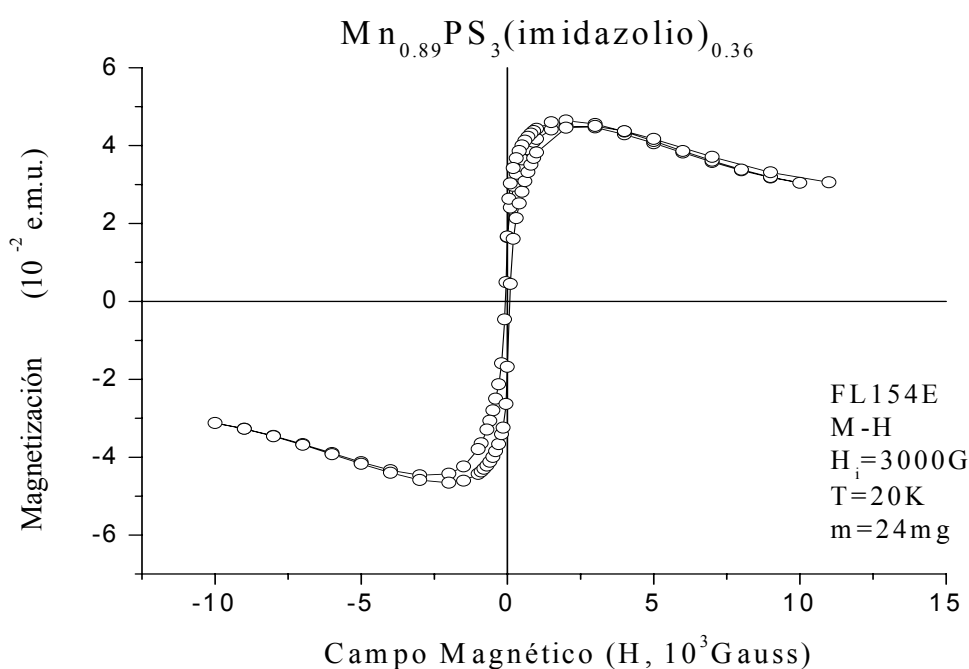


Figura IV.12. Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$.

La siguiente gráfica muestra una ampliación de la anterior para observar mejor este comportamiento.

La variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) en los compuestos de $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$ en sus pequeños lazos de histéresis magnética muestran una débil magnetización remanente y un campo coercitivo pequeño característico de un ferromagneto “suave” bajo la acción de un campo magnético fuerte aplicado a bajas temperaturas, como se esperaba.

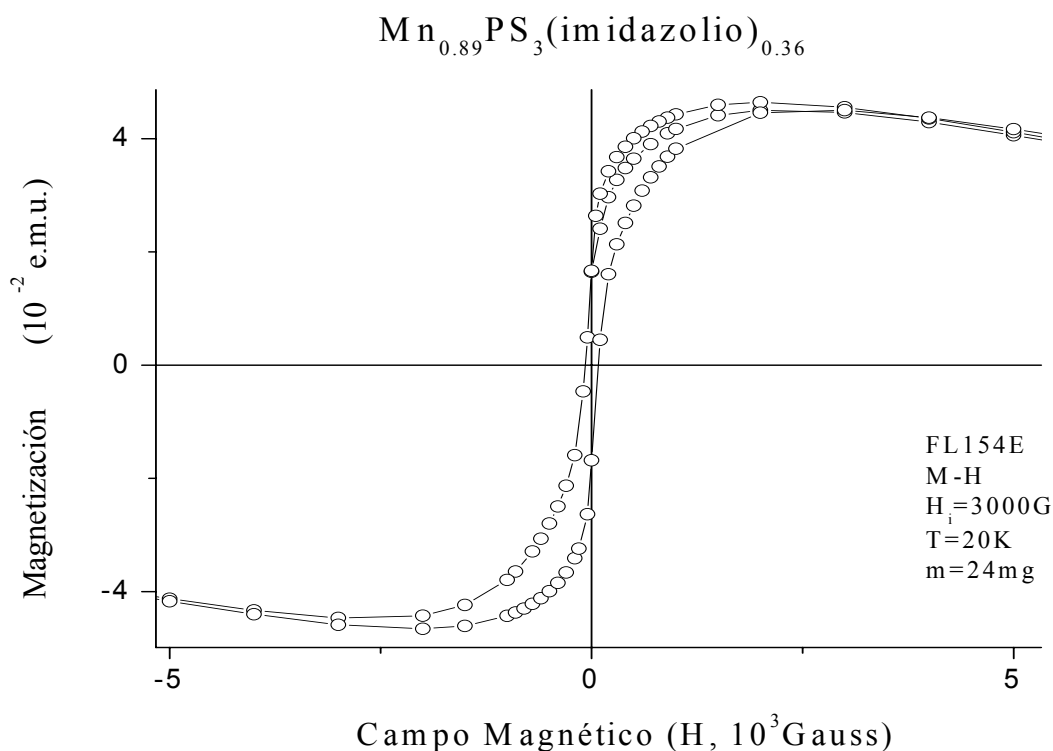


Figura IV.12.1 Variación de la magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) de $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Existe una fuerte relación entre las propiedades magnéticas y la estructura como era de esperarse (ver secciones I.1, I.3.2.y I.5), los modelos que explican este comportamiento son los de un arreglo hexagonal magnético ordenado antiferromagnéticamente entre los espines de los iones Mn^{+2} en la red microcristalina de los polvos de MnPS_3 , al generarse las lagunas metálicas generan una descompensación de los espines de los iones Mn^{2+} presentes, por ello todo este cambio en sus propiedades magnéticas como se ha mostrado.

La distancia entre las láminas de $6.4\text{\AA}$ (MnPS_3) y las de $9.7\text{\AA}$ y de $12.32\text{\AA}$ para los compuestos intercalados no modifica las propiedades magnéticas (ver tabla.IV.1), en estos dos casos se puede decir que las T_C de los intercalados están en función de las lagunas metálicas presentes.

CAPITULO V.

V.1. Discusión General.

La fase MnPS_3 se preparó mediante el calentamiento de sus elementos en cantidades estequiométricas y se colocaron en una ampolleta de cuarzo sellada al vacío, este compuesto es cristalino, la difracción de rayos x mostró la reflexión del plano con índices de Miller (001) de distancia interlamina de $6.4\text{\AA}$ [48], para la indexación de la muestra se usó una celda monoclinica grupo espacial $C_{2/m}$ [55]. La espectroscopía de infrarrojo muestra una banda en 573 cm^{-1} asignada al modo de extensión asimétrica $\nu_a(\text{PS}_3)$, la señal en 449 cm^{-1} corresponde a $\nu(\text{P-P})$, la banda en 315 cm^{-1} se atribuye a $\delta_s(\text{PS}_3)$ la banda de 254 cm^{-1} asignada a $\delta_a(\text{PS}_3)$ [56,57,58] características de los tricalcogenuros de metales de transición, el análisis elemental arrojó la fórmula MnPS_3 [48]. Los compuestos orgánicos que se intercalaron fueron los clorhidratos de 4-fenilpiridina, 4,4'-bipiridina e imidazol son sólidos blancos muy higroscópicos, en el infrarrojo estos clorhidratos presentan vibraciones $\nu(\text{OH})$ (presencia de H_2O).

La síntesis de los compuestos de intercalación se llevó a cabo bajo diferentes condiciones de reacción, bajo la acción de la radiación de las microondas a diferentes tiempos de exposición y potencia., el orden con que se intercalan es 4-fenilpiridinio > 4,4'-bipiridinio >> imidazolio (este último sintetizado por preintercalación). Los compuestos de intercalación solo presentan interacciones de tipo electrostático, entre el catión orgánico intercalado y la fase anfitriona.

Es importante mencionar que en la síntesis de los compuestos intercalados con 4-fenilpiridinio y el 4,4'-bipiridinio, se debe tomar en cuenta la estructura del catión orgánico, el catión 4-fenilpiridinio tiene un momento dipolar mayor de cero, hace que su estructura sea mas rígida y se logre una mejor intercalación que cuando se usó el catión 4,4'-bipiridinio que posee momento dipolar de cero (además de ser un dicatión), su estructura (posee un ángulo diedro de 39°), con una barrera de rotación muy pequeña respecto al enlace central (5 kJ/mol) [72]., lo que hace que su intercalación sea menos fácil en comparación a la del catión 4-fenilpiridinio lo que se observa claramente en los difractogramas de rayos X, la figura V.1. muestra las estructuras de los dos cationes.

En las indexaciones de los compuestos de intercalación se usó el mismo procedi-

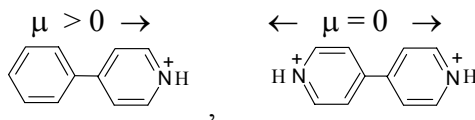


Figura V.1. Estructuras y momentos dipolares de los cationes: (a) 4-fenilpiridinio y (b) 4,4'-bipiridinio.

miento que el empleado en la indexación de la fase MnPS_3 pura, muestran claramente que la especie intercalada únicamente modifica la distancia interlaminar, parámetro c de las celdas unitarias de MnPS_3 , en las reflexiones de los planos ($001, 002, 003$ y 004), la especie intercalada se encuentra entre los planos a lo largo del eje c .

Las mediciones de las propiedades magnéticas indican claramente un cambio drástico de un sistema antiferromagnético de la fase MnPS_3 donde los espines de los iones Mn^{2+} ($S = 5/2$, alto espin) se encuentran orientados antiparalelos [20] de hexágonos a lo largo del eje c en la estructura magnética de MnPS_3 (que explica este comportamiento) que tiene una temperatura de Néel $T_N = 78$ K (momento magnético nulo, de un conjunto de bloques de MnPS_3), ver figura V.2. que es la estructura magnética de MnPS_3

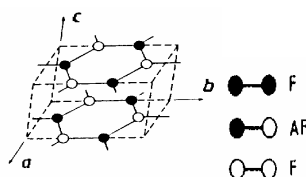


Figura V.2. Estructura hexagonal magnética que presenta la fase MnPS_3 . (F = ferromagnética, AF = antiferromagnética).

Mientras que gracias al proceso de intercalación por intercambio de iones con microondas, se generan lagunas metálicas y se produce una descompensación de espines en la estructura magnética [21,23,38], los nuevos compuestos de intercalación $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(4\text{-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot y(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot y(\text{H}_2\text{O})$ son ferromagnéticos con temperaturas de Curie de 55 K y 65 K. La cantidad de lagunas metálicas es importante en el efecto de descompensación de espines, ya que una menor cantidad de lagunas metálicas provoca una mayor temperatura de Curie. La magnetización (M) a temperaturas cercanas o menores a su temperatura de Curie de estos compuestos de intercalación crece rápidamente a medida que se incrementa el campo magnético aplicado externo (H) hasta alcanzar su saturación magnética, se presentan lazos importantes de histéresis magnética con campo coercitivo (H_C), de una magnitud de campo magnético aplicado, característico de un material ferromagnético “suave”.

V.2. Conclusiones:

1) Empleando el método de intercambio iónico y microondas se sintetizaron diferentes compuestos de intercalación, $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_{3.09}(\text{4-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Mn}_{0.94}\text{PS}_{2.94}(\text{4-fenilpiridinio})_{0.27} \cdot \text{y}(\text{DMF})$, $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_{2.87}(\text{4,4'-bipiridinio})_{0.24} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_{3.03}(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$, todos son cristalinos, estables al aire y fáciles de manipular.

2) Los resultados por espectroscopía infrarroja muestran las vibraciones características de las moléculas orgánicas intercaladas en MnPS_3 .

3) Los resultados obtenidos por difracción de rayos X muestran que se llevó a cabo la intercalación, resultando un incremento en la distancia interlaminar $\approx 3.5 \text{ \AA}$ que corresponde al radio de Van der Waals de las moléculas orgánicas intercaladas, las indexaciones cristalográficas de rayos X mostraron que solo hay cambios en el parámetro c de la celda monoclinica unitaria indicando así que los cationes orgánicos pueden estar orientados paralelos con respecto a las láminas.

4) Los resultados del análisis elemental confirman la presencia de lagunas metálicas.

5) Los nuevos compuestos de intercalación denotan un comportamiento ferromagnético a bajas temperaturas con temperaturas de Curie de 55K para el compuesto $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(\text{4-fenilpiridinio})_{0.41} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$ y 65K para el compuesto $\text{Mn}_{0.89}\text{PS}_3(\text{imidazolio})_{0.36} \cdot \text{y}(\text{H}_2\text{O})$, característico de un compuesto de comportamiento ferromagnético suave.

6) La intercalación química con microondas ofrece perspectivas en la síntesis de nuevos materiales con propiedades magnéticas genuinas.

APENDICE

TECNICAS DE CARACTERIZACION:

A.1. Difracción de Rayos-X de polvos.

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas con una longitud de onda muy corta con intervalo [73] de 0.5 a 2.5 Å.

La radiación de los rayos X se produce generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía al hacer incidir un haz de estos, acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de kV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X por efecto de bombardeo electrónico [74]. La diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite los electrones (cátodo) y el metal que sirve de blanco (ánodo), así la radiación $K\alpha_1$ de Cu de $\lambda = 1.5406\text{Å}$ se genera con un blanco [75] de Cu.

La difracción de rayos-X es el resultado de la dispersión de los rayos-X por un arreglo regular de celdas unitarias que son repetitivas y describen al enrejado de los átomos o iones que conforman el material sometido a este tipo de radiación electromagnética.

Cuando un haz de rayos X pasa a través de un sólido cristalino, cada átomo en el haz dispersa parte de la radiación. Las ondas dispersas de los diferentes átomos interfieren una con otra. La interferencia de las ondas, si las ondas están en fase, esto es si sus máximos y valles coinciden se unen entre sí para dar una onda de amplitud o de mayor intensidad este reforzamiento de la intensidad es interferencia constructiva y las intensidades de las reflexiones de los rayos X generadas por los planos cristalográficos son observadas en el patrón de difracción. Si las ondas están fuera de fase se genera una interferencia destructiva y se cancelan. Como puede verse en la figura A.1.

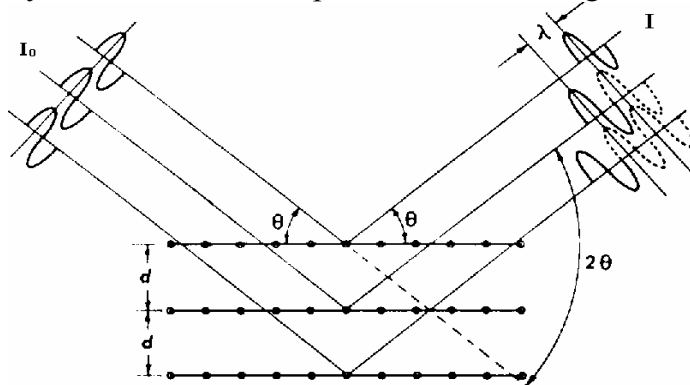


Figura A.1. Condiciones para la reflexión de rayos X desde planos sucesivos de red, requeridos por la ley de Bragg. θ = ángulo de difracción, 2θ ángulo de difracción; λ , longitud de onda; d , distancia interplanar. [76].

En la reflexión de rayos X de varias capas, la onda inferior viaja una distancia $2d \sin\theta$ más larga que la onda superior, para que las dos ondas estén en fase de nuevo,

después de la reflexión, debe cumplirse que $2d \sin \theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $n = 1, 2, 3, \dots$

El equipo difractómetro de Siemens empleado diseñado para la dispersión de rayos X monocromáticos, con goniómetro vertical (para evitar que los polvos se caigan) el detector y portarmuestras se mueven angularmente mediante un control graduado y computarizado para encontrar los ángulos en los que los rayos X son dispersados constructivamente por el polvo. Se mide la intensidad de la dispersión a este ángulo y los datos de varios millares de mediciones se analizan utilizando la computadora [76].

Para el cálculo de los distanciamiento interplanares, d_{hkl} [77,78,79,80]. en nuestro sistema monoclinico la ecuación empleada es:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right] \quad \text{ecuación A.1.}$$

Donde $(1/d_{hkl}) = Q$ representa valores de la red recíproca que son los que el programa trabaja, el programa convierte los datos suministrados de las distancias interlaminares en Å a posiciones angulares.

Ángulos interplanares, ρ , entre los planos (h_1, k_1, l_1) y (h_2, k_2, l_2) , para el sistema monoclinico es:

$$\cos \rho = \frac{d_1 d_2}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{(l_1 h_2 + l_2 h_1) \cos \beta}{ac} \right] \quad \text{ecuación A.2}$$

El volumen debe calcularse de la siguiente manera para nuestro sistema monoclinico:

$$V = abc \sin \beta \quad \text{ecuación A.3}$$

A.2. Espectroscopía Infrarroja.

La radiación infrarroja se refiere a la parte del espectro electromagnético que se encuentra entre las regiones del visible y las microondas, y dentro de esta tenemos la división en IR cercano, IR medio e IR lejano [81]. Las unidades en que se observa el espectro de IR (FT-IR), en $\text{cm}^{-1} = 10^4 / \mu\text{m}$, llamado número de onda.

La energía en 100 cm^{-1} del Infrarrojo es absorbida y convertida en energía de rotación molecular, esta absorción está cuantizada, de esta manera el espectro de IR consiste de líneas discretas. En el intervalo de $10,000$ a 100 cm^{-1} , la energía es transformada por las moléculas en energía molecular vibracional, esta energía es también cuantizada pero el espectro vibracional aparece como bandas mas que como líneas por un solo cambio en energía vibracional que es acompañado por un número de cambios de energía rotacional, en este intervalo. La frecuencia o longitud de absorción depende de la masa relativa de los átomos, constantes de fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos.

Las intensidades de las bandas pueden ser expresadas ya sea como transmitancia (T) o absorbancia (A). Transmitancia es la razón del poder radiante transmitido por una muestra a el poder radiante incidente en la muestra. Absorbancia es el logaritmo de base 10 del recíproco de la transmitancia; $A = \log_{10} (1 / T)$. Usualmente reportamos la intensidad de las bandas como media, fuerte, débil, etc. Los dos tipos de vibraciones moleculares: estiramiento y torcimiento, un estiramiento es un movimiento rítmico a lo largo del eje de enlace tal que la distancia interatómica incrementa o decrece. Una vibración de torcimiento consiste de un cambio en el ángulo de enlace entre enlaces con un átomo común o un grupo de átomos con respecto a remanente de la molécula sin movimiento de los átomos en el grupo con respecto a otro, etc. A continuación se ilustran algunas vibraciones características en el Infrarrojo [82]. La figura III.2 muestra algunas de las vibraciones más comunes.

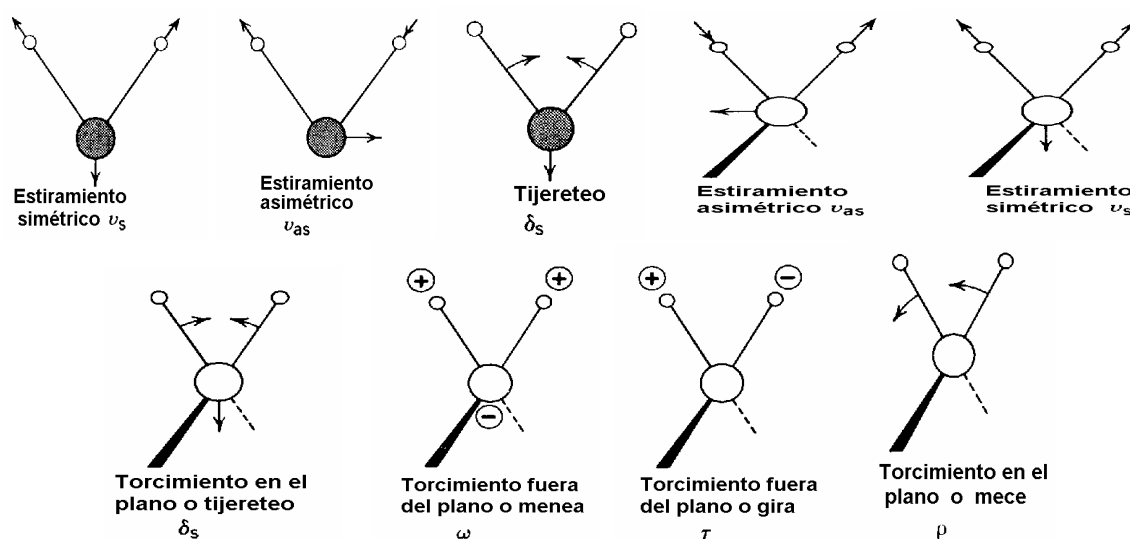


Figura A.2. Algunas de las vibraciones más comunes en el espectro infrarrojo.

A.3 Espectroscopía de Absorción Atómica.

Si un vapor atómico que contiene átomos libres de un elemento en su estado basal es iluminado por una fuente de luz que irradia luz de una frecuencia característica del elemento presente en el vapor, los átomos neutros libres presentes en el vapor pueden absorber la frecuencia resonante. Los átomos excitados regresan a su estado original de energía volviendo a emitir energía de la misma frecuencia. De hecho cuando tal vapor es iluminado por un rayo de luz apropiado, un átomo en ese estado absorbe un fotón de luz, y la energía del fotón produce un cambio en la distribución de un electrón en un átomo, brincando así a un estado excitado. La energía neta de este estado es igual a la energía del fotón absorbido. Como cada especie de átomo puede existir solo en ciertos estados excitados con energías definidas, solo fotones de energía definida pueden ser absorbidos (energía definida corresponde a frecuencia definida, y entonces a longitud de onda definida), o sea solo fotones de aquellas longitudes de onda correspondientes a las líneas del espectro de absorción atómica del elemento son absorbidas [83,84,85].

La figura A.3, ilustra el entendimiento preliminar del proceso de absorción

atómica que muestra la transición entre el nivel de energía o estado E al estado $E + h\nu$. Esta transición es producida en un átomo como un resultado de una absorción de energía radiante correspondiente a frecuencia ν . El retorno desde el nivel mas alto al nivel E es acompañada por la emisión de energía radiante.

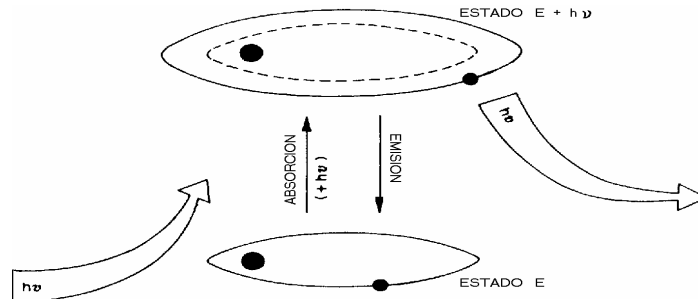


Figura A.3 Transición entre dos estados de energía.

Un rayo de luz de intensidad definida y longitud de onda específica proveniente desde una fuente y pasa a través de un medio absorbente. Si no hubo absorción (como es el caso cuando una solución blanco es suministrada al interior de la flama; si hubo alguna pequeña absorción, el instrumento debe ajustarse a cero) toda la luz debe alcanza la entrada óptica del detector. Pero si hay algunos átomos (átomos neutros libres en el estado basal) ellos pueden absorber una parte de la energía radiante, esta parte es usada en excitar los átomos, estos también retornan la energía en forma radiante, pero es transmitida en todas direcciones, y en la mayoría de los casos la fracción observada por el espectrómetro no es alterada por esta emisión como se puede ver de la figura A.4..

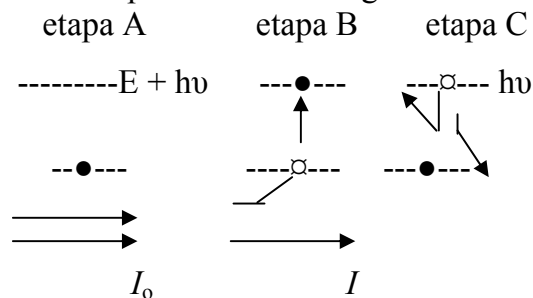


Figura A.4.. Proceso de absorción atómica.

Aspecto cuantitativo del proceso de absorción; la ley de Lambert-Beer es fundamental en el proceso cuantitativo, si la celda de absorción tiene un grosor b , y contiene una concentración de átomos c , el medio de transmitancia está dado por: $T = \exp - kbc$, haciendo las transformaciones necesarias tenemos: $T = 10^{-abc}$; $\log_{10} I_0/I = \log_{10} 1/T = abc$, la expresión puede ser resumida de la forma: $A = abc$, donde a es el coeficiente de proporcionalidad en este sistema lineal, representa el valor de la *absorbancia* A por unidad de c y b ; a conocido como absortividad con valor característico para cada sistema analítico estudiado (para cada analito y cada serie de parámetros instrumentales).

Los valores de absorbancia A , en el trabajo experimental representan variaciones cuantitativas medibles (% de absorción) como una función de la concentración de las soluciones, A es calculada como:

$$A = \log \frac{100}{100 - \% \text{ Abs.}} \quad \text{ó bien:} \quad A = 2 - \log (100 - \% \text{ Abs.}) ; \quad A = 2 - \log T_{(\%)}$$

En el trabajo cuantitativo se usa un parentesco lineal y su forma mas simple es:

$A = mC$. No siempre este parentesco es lineal y las curvas son usadas para representar las variaciones de A como una función de los valores de concentración C , esta última ecuación es basada en el parentesco funcional $c = \varphi(C)$ que relaciona la concentración de átomos en el medio absorbente a la concentración, C , del analito en la solución rociada (esta función es principalmente gobernada por la eficiencia en el proceso de rocío y atomización).

La figura A.5 muestra el proceso práctico de la cuantificación.

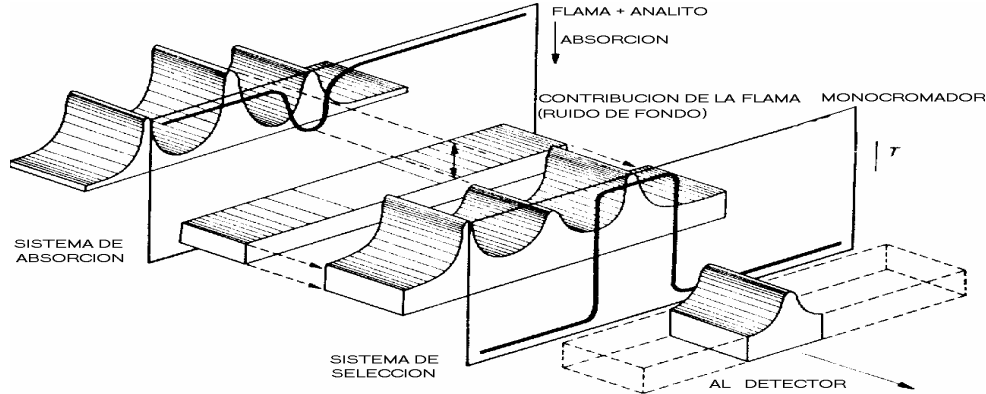


Figura A.5. Representación del proceso de absorción y selección de la radiación en absorción atómica con contribución del ruido de fondo por la flama.

La figura A.6. muestra esquemáticamente el equipo de absorción atómica.

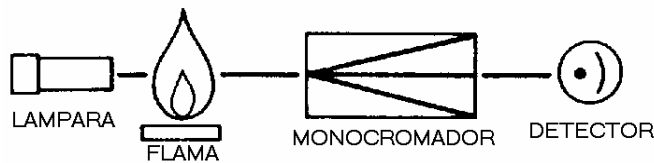


Figura A.6. Equipo de absorción atómica.

La siguiente tabla resume las condiciones para la determinación de Mn por absorción atómica.

Elemento	Longitud de onda	Límite de detección	Muestra preparada
Mn	279.5 nm*	0.002 ppm**	En solución ácida (HNO ₃)

Tabla A.1. Condiciones necesarias en la determinación de Mn por Absorción Atómica..(* nm = 10⁻⁹ m; ** 1ppm = µg/ml = mg/L).

A.4. Espectroscopia de Emisión Atómica por Plasma Inducido de Argón.

La descarga del plasma acoplado inductivamente es usado hoy en día para espectrometría de emisión atómica. El gas argón es dirigido a través de una antorcha consistiendo esta de tres tubos concéntricos de cuarzo. Un espiral de cobre (bobina de carga) rodeando el extremo superior de la antorcha y es conectado a un generador de radio frecuencia [86]., cuando el generador de radiofrecuencia (700-1500 watts), se aplica a la bobina de carga, una corriente alterna oscila dentro de la bobina proporcional a la frecuencia del generador (27 ó 40 MHz), esto causa en la bobina que campos eléctricos y

magnéticos se establezcan en el área del extremo de la antorcha. Con el gas argón arremolinado a través de la antorcha, una chispa se aplica al gas causando que algunos electrones se liberen de sus átomos de argón. Los electrones son entonces tomados en el campo magnético y acelerados por si mismos. (la adición de energía a los electrones por el uso de una bobina es conocido como acoplamiento inductivo), estos electrones con alta energía en choque con otros átomos de argón liberando aún mas electrones. Esta ionización por colisión del gas argón continúa en una reacción en cadena, descomponiendo el gas dentro de un plasma consistente de átomos de argón, electrones e iones argón formando lo que se conoce como un plasma acoplado inductivamente (ICP) la carga es mantenida dentro de la antorcha y la energía de radiofrecuencia como bobina de carga es continuamente transferida a través del proceso de acoplamiento inductivo. Como se muestra en la figura A.7.

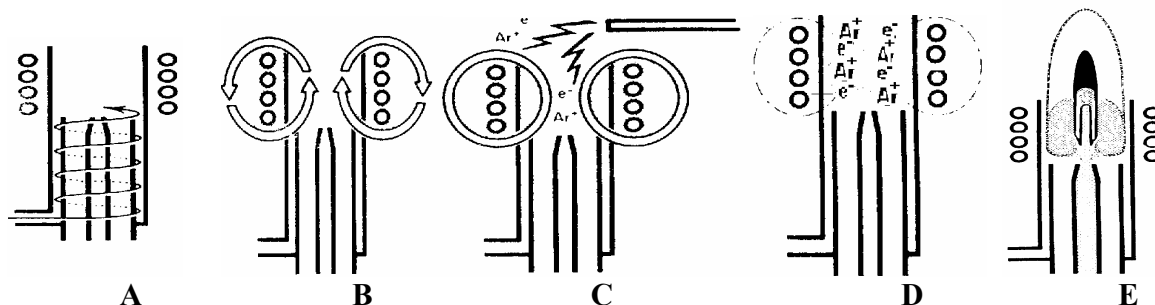


Figura A.7. Sección transversal de una antorcha ICP y bobina de carga describiendo una secuencia de ignición. **A-** Gas argón arremolinado a través de la antorcha. **B-** Poder de radiofrecuencia aplicado a la bobina de carga. **C-** Una chispa produce unos electrones libres en el argón. **D-** Los electrones libres son acelerados por el campo de radiofrecuencia causando adicional ionización y formando un plasma. **E-** La muestra fluye acarreada en aerosol por el nebulizador que perfora un orificio en el plasma. La siguiente figura muestra las zonas del plasma acoplado inductivamente.

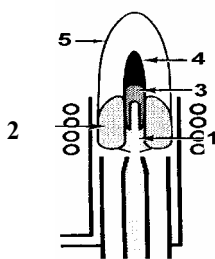


Figura A.8. Zonas del ICP. **1-** Zona de precalentamiento, **2-** Región de inducción, **3-** Zona de irradiación inicial, **4-** Zona analítica normal y **5-** Cola de pluma de la llama.

La mayoría de las muestras llegan como líquidas que son nebulizadas hacia el interior de un *aerosol*, una niebla muy fina de microgotas de muestra, que son introducidas al centro del ICP por el arrastre del flujo de argón en el nebulizador, el proceso toma lugar como se muestra en la Figura A.9.

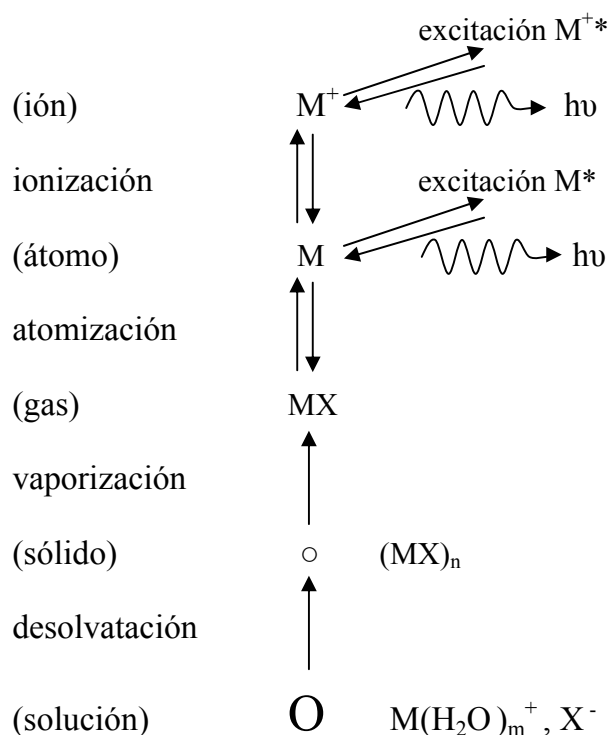
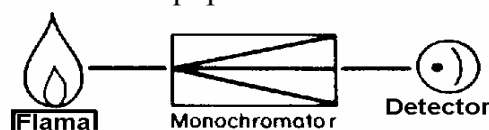


Figura A. 9. Proceso que toma lugar cuando una gota de muestra es introducida dentro de una descarga ICP.

La luz emitida por los átomos e iones excitados en el plasma para obtener información acerca de la muestra, ya que estos emiten en varias diferentes longitudes de onda, con ayuda de sistemas policromáticos la luz es separada en longitudes de onda individuales para los diferentes elementos. Al igual que en absorción atómica el sistema óptico del ICP, se rige por la Ley de Lambert-Beer en el cuanteo de la cantidad de el o los elementos presentes en la muestra, esto es acompañado por graficar intensidad de la emisión contra concentración (curva de calibración), que se compara contra soluciones llamadas estándares, usando como regla una solución “blanco” que son también sometidas al ICP. La figura A.10 esquematiza el equipo ICP.



La figura A.10 Esquema generalizado de un equipo ICP.

La siguiente tabla resume las condiciones para la determinación de fósforo por ICP.

Elemento	Longitud de onda	Límite de detección	Muestra preparada
P	213.617 nm*	0.001 ppm**	En solución ácida (HNO_3)

Tabla A.2 .Condiciones para la determinación de P por ICP. (* nm = 10^{-9} m;

** 1ppm = $\mu g/ml$ = mg/L).

A.5. Análisis Elemental de C, H, N y S.

Para la determinación de CHN se usó el equipo; Analizador CHN/S Perkin-Elmer PE24-00, de 2 a 3 mg de muestra se agregan a una cápsula de Estaño, esta se cierra, dobla, aplana y dobla, se deposita en un receptor de muestras que después de accionar iniciar en el equipo, la cápsula es adicionada a un tubo de combustión de cuarzo vertical [54,87]., llega al receptor vial por el que circulan He como gas de arrastre y O_2 , para la combustión, la muestra es quemada en el tubo de combustión que contiene una mezcla física de los óxidos de Zirconio y Tungsteno, luego los gases generados, pasan por Cu, el tubo de combustión se encuentra a una temperatura de $925^{\circ}C$, la combustión oxidativa de los elementos C, H, N y S producen CO_2 , H_2O , NO_2 y SO_2 , estos productos arrastrados por He pasan a un tubo de reducción que se encuentra a una temperatura de $640^{\circ}C$, donde los óxidos de nitrógeno se reducen a N_2 . A continuación se muestran los tubos de combustión y reducción del equipo analizador de C, H, N y S empleado.

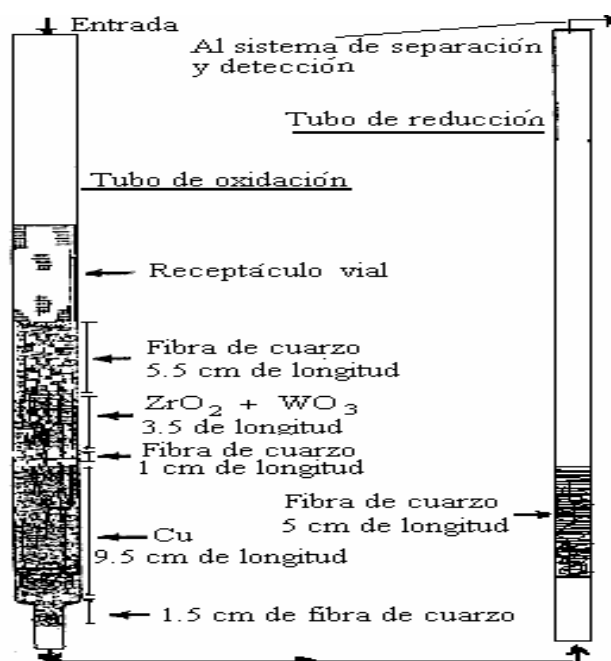
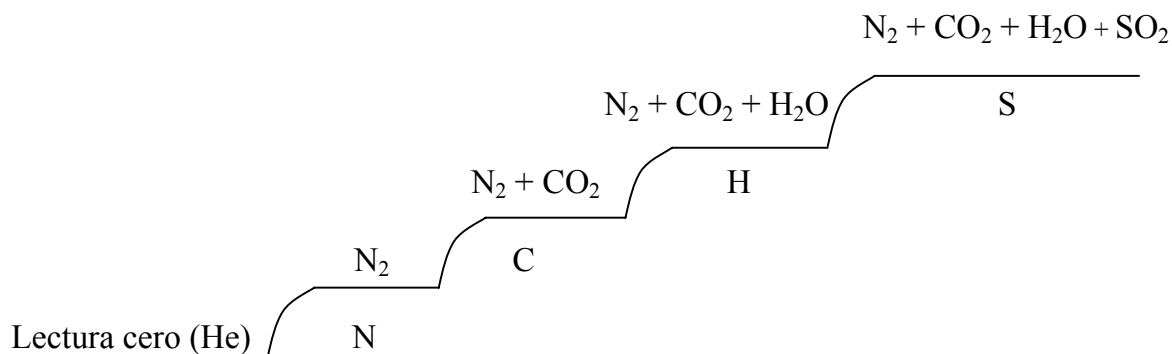


Figura A.11. Muestra el flujo de los gases generados en los tubos de combustión y reducción en el analizador elemental de C,H,N y S.

La mezcla de gases homogenizada CO_2 , H_2O , N_2 y SO_2 es controlada a condiciones exactas de presión, temperatura y volumen, es llevada a depresurizarse a través de una columna donde son separados en secuencia de etapas reguladas y detectadas en función de su conductividad térmica (este horno se encuentra a $82.2^{\circ}C$) ahí se integra la señal y proporciona el % de C, H y N. Para la obtención de datos confiables deben correrse al menos 2 blancos instrumentales, 3 blancos analíticos, 3 factores K y una “muestra”, estos 2 últimos con cistina, si los datos impresos del reporte de la “muestra” corresponden a los datos de C,H, N y S del estándar de cistina entonces el equipo está en condiciones de analizar muestras.



La figura A.12. Muestra la separación de gases para las determinaciones de C, H, N y S.

De manera que:

La señal de nitrógeno = Lectura de Nitrógeno – Lectura cero (He).

La señal de carbono = Lectura de carbono – Lectura de nitrógeno.

La señal de hidrógeno = Lectura de hidrógeno – Lectura de carbono.

La señal de azufre = Lectura de azufre – Lectura de hidrógeno.

La corrida del blanco para análisis de C, H, N y S está definida como:

Blanco de nitrógeno (NB) = lectura de nitrógeno – Lectura cero.

Blanco de nitrógeno (CB) = lectura de carbono – Lectura de nitrógeno.

Blanco de nitrógeno (HB) = lectura de hidrógeno – Lectura de carbono.

Blanco de azufre (SB) = lectura de azufre – Lectura de hidrógeno.

El equipo calcula los porcentajes de C, H, N y S de la siguiente manera:

NR = Lectura de la muestra para nitrógeno.

ZR = Lectura del gas de arrastre (He).

$$\% N = \left[\frac{(NR - ZR) - NB}{Sw \times NKF} \right] \times 100$$

NB = Lectura del blanco para nitrógeno.

NKF = Lectura del último factor K para nitrógeno.

Sw = masa de la muestra en microgramos.

$$\% C = \left[\frac{(CR - NR) - CB}{Sw \times CKF} \right] \times 100$$

CR = Lectura de la muestra para carbono.

NR = Lectura de la muestra para nitrógeno.

CB = Lectura del blanco para carbono.

CKF = Lectura del último factor K para carbono.

$$\% H = \left[\frac{(HR - CR) - HB}{Sw \times HKF} \right] \times 100$$

HR = Lectura de la muestra para hidrógeno.

CR = Lectura de la muestra para carbono.

HB = Lectura del blanco para hidrógeno.

HKF = Lectura del último factor K para hidrógeno.

$$\% S = \left[\frac{(SR - HR) - SB}{Sw \times SKF} \right] \times 100$$

SR = Lectura de la muestra para azufre.

HR = Lectura de la muestra para hidrógeno.

SB = Lectura del blanco para azufre.

HKF = Lectura del último factor K para azufre.

A.6 Magnetómetro S.Q.U.I.D:

Cuando se quiere medir la magnetización a un material que presenta propiedades magnéticas se debe por inicio tomar en cuenta la cantidad de respuesta de tal material a un campo magnético aplicado. Las mediciones son la magnetización y el momento magnético, entonces se debe considerar otra medición como es la susceptibilidad, estas medidas son a campos fuertes.

S.Q.U.I.D (por sus siglas en Inglés Superconducting Quantum Interferences Devices) son los magnetómetros de más alta resolución [88].

Principio SQUID.

La muestra entra en un campo magnético aplicado H con una gran exactitud con la ayuda de una bobina superconductora [89], la muestra pasa antes por las bobinas captoras, el desplazamiento de la muestra crea una cierta variación de flujo en las bobinas captoras que transmite estas variaciones bajo la forma de flujo magnético conectado a un “buckle” superconductor llamado SQUID, ver la figura A.13.

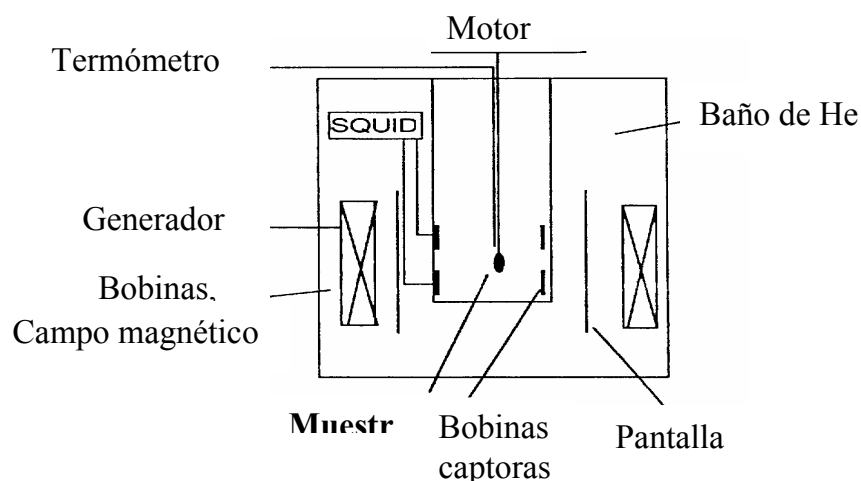


Figura A.13. Esquema del principio SQUID.

El SQUID consiste en un ciclo superconductor cerrado, formado de un anillo superconductor que tiene una junta débil, este superconductor está seccionado por una unión llamada unión de flujo de Josephson (dos metales superconductores se colocan uno junto a otro, separados por una capa aislante delgada como podría ser su cubierta superficial de óxido, fluirán una corriente en ausencia de cualquier voltaje aplicado, como la barrera no es muy gruesa los pares de electrones que pueden cruzar la unión entre un superconductor y el otro sin disociarse), la variación del flujo magnético en el “buckle” superconductor se cuantifica y su valor es de 2.068×10^{-5} GB, se llama a este el tamaño de quantum de flujo creado por un campo magnético llamado H_0 , este valor corresponde al flujo creado por un campo magnético 10^{-5} veces mas pequeño que el campo magnético terrestre, a la diferencia que atraviesa de 1 mm^2 que se iguale en la otra parte, es posible medir fragmentos de quantum de flujo magnético.

La variación de flujo magnético es directamente proporcional a la imantación de la muestra, el pasaje entre los dos sistemas de bobinas (bobinas captoras N° 1 ó bobinas captoras de superiores y bobinas captoras N° 2 ó bobinas captoras inferiores) es debida a la multiplicación de los factores; un factor dependiente del dispositivo y posiblemente otro factor característico de la forma de la muestra.

El SQUID está provisto de un sistema criogénico que permite estudiar la imantación en el intervalo desde temperatura ambiente a 2K ó incluso 1.7K, el contacto térmico entre la muestra y el depósito de Helio por medio de un gas de intercambio Helio es lo que circula en el compartimiento de la muestra, el sistema de regulación de temperatura permite un control estable de la temperatura, temperaturas por abajo de 4 K por bombeo del depósito de He, el calor latente de rocío permite refresca al He y a la muestra, algunos equipos tienen el sistema de He líquido dentro en un contenedor N₂ [90,91].

Los dispositivos son automatizados con una computadora compatible con el equipo SQUID.

Principio de la medida de magnetismo en extracto:

La muestra es colocada al final de un tallo en un material diamagnético, un motor efectúa el movimiento vertical a la vez que el SQUID registra la variación del flujo, se registran los máximos de flujo cuando la muestra pasa antes de las bobinas captoras, como se puede ver en la figura A.14.

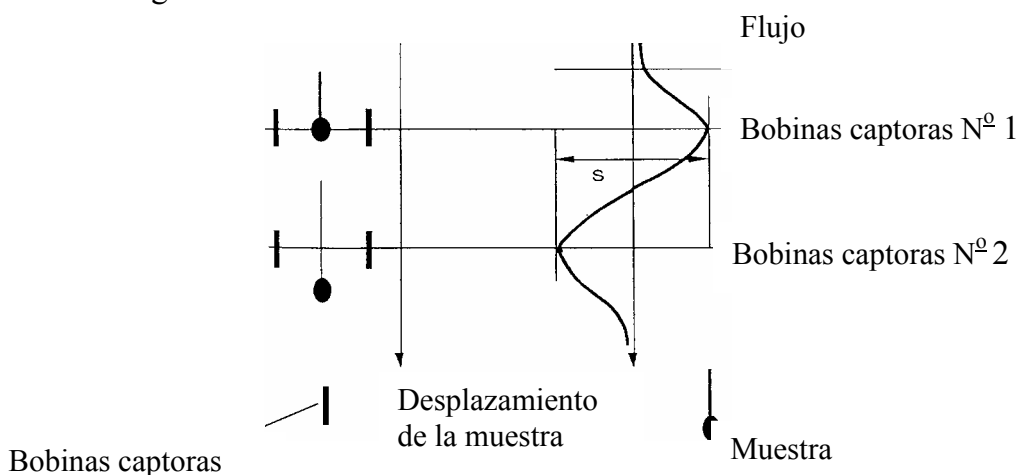


Figura A.14. Medida en extracto.

Medida del momento magnético.

La muestra se pone en un campo magnético constante entre las dos bobinas dobles (B1,B2) y (B3, B4) los levantamientos en serie y en oposición, con la ayuda de un hidráulico la muestra cambia de sitio de repente en una cierta longitud, esto provoca una variación en la inductancia de la bobina detector y una cierta fuerza electromotriz que se absorbe por el tiempo por efecto ohmico, la integración de este signo eléctrico en un periodo de 2 segundos conduce a una magnitud directamente proporcional a la imantación. El factor de regularización que se mete en estos dos valores es determinado para una muestra en una posición central que corresponde a una señal máxima, es necesario siempre buscar esta posición óptima de la sensibilidad precisamente, como puede verse en la figura A.15.

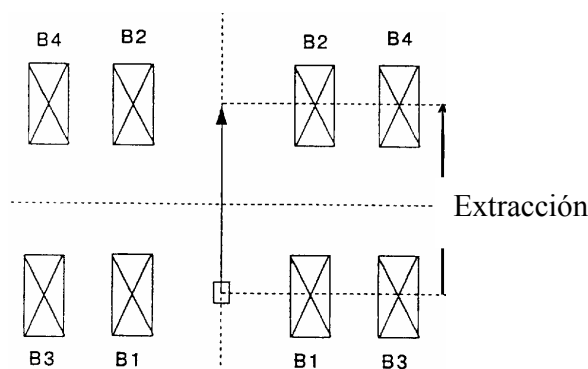


Figura A.15. Medida en extracto de un magnetómetro SQUID.

En general se presentarán resultados bajo la forma de la imantación molar en magnetones de Bohr según el campo en Tesla o en kiloOersted.

Análisis de datos; el magnetómetro SQUID detecta la imantación paralela en el campo aplicado (también la perpendicular si se cuenta con una muestra de monocristal).

La definición termodinámica de un componente de la imantación es:

$$M_{\alpha} = N_a \frac{\sum_i (\partial E_i / \partial H_{\alpha}) \exp(-E_i / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)}$$

Donde; N_a , Número de Abogador, k la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, H_{α} la componente del campo magnético aplicado en la dirección de M_{α} y E_i son las energías propias del sistema. En el mejor de los casos el momento orbital se bloquea y M_{α} como una función del espín electrónico S como: $M_{\alpha} = N_a g_{\alpha\beta} \langle S_{\alpha} \rangle T$, donde g_{α} es el factor g en la dirección α, β , el magnetón de Bohr es $\langle S_{\alpha} \rangle T$ el valor medio termodinámico de la componente α° de espín.

Cuantificación del flujo magnético. Se fundamenta en el hecho de que el flujo magnético total cruza el “buckle” superconductor, se cuantifica y es en conserva: La posibilidad de hallar la variación muy débil por medio de la unión de Josephson cuando el SQUID se enfría por debajo de la temperatura crítica T_C en presencia de un campo magnético externo que crea el flujo magnético externo de Φ_{ext} , establece un I_S actual como:

$\Phi = \Phi_{\text{ext}} + L \cdot I_S$ donde; Φ es un múltiplo entero de Φ_0 ($\Phi_0 = 2.068 \cdot 10^{-15}$ Web). L es el “buckle” superconductor. Pero el fenómeno mas interesante es la compensación de variaciones de Φ_{ext} por I_S para mantener Φ_{ext} a un valor constante. supongamos que el pasaje de una muestra crea una variación de $\Delta\Phi_{\text{ext}}$ a través de una bobina captora.

A.7. Magnetometría.

Cuando se tiene un material magnético se deben considerar las cantidades que representa la respuesta que uno espera de las mediciones magnéticas, de manera que cuando un material paramagnético es colocado en un campo magnético no homogéneo un desplazamiento de fuerza es ejercido en la muestra atrayéndolo dentro de la región de campo alto, desde que el desplazamiento de fuerza depende de ambos; la magnetización y el gradiente del campo, la medición de las fuerzas proporciona información directa de la susceptibilidad del material. La figura A.16. muestra la manera de como se mide la fuerza de la susceptibilidad magnética (a) método de Gouy y (b) método de Faraday.

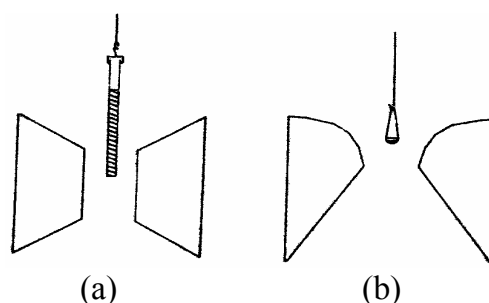


Figura A.16. (a) Método de Gouy y (b) método de Faraday.

De manera que los electrones son atraídos por un campo magnético y es demostrado por un aparente incremento en la masa de la muestra cuando se acciona el campo magnético, la susceptibilidad es corregida por varios factores incluyendo el diamagnetismo (repulsión de la muestra al campo magnético aplicado) de la muestra y el mango de la muestra. Existen otros equipos de medición del campo magnético indicando su grado de alcance. Que detectan campos tan débiles como 10^{-14} Tesla, (10^{-10} Gauss) Ver tabla. A.3. [92,93,94].

Equipos	Intervalo (T)
Métodos inductivos	10^4 a 10^{-9}
SQUID s	10^{-8} a 10^{-14}
Magnetorestrictivos	10^{-4} a 10^{-10}
Efecto Hall	10^{-1} a 10^{-5}
Magnetómetros de Resonancia de Puerta de Flujo	10^{-3} a 10^{-12}

Tabla. A.3 diferentes equipos y sus intervalos grado de alcance.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] A. K. Cheetham and P. Day, Solid State Chemistry Compound, Oxford Science Publications, **1992**, 183, 201-5.
- [2] H. Selig and L. B. Ebert, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, **1980**, 23, 281-325.
- [3] K. Fredenhagen and G. Cadenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1926**, 158, pag. 249.
- [4] K. Fredenhagen and H. Suck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1929**, 178, pag. 353.
- [5] R. Schöhlhorn, *Physica 99B*, **1980**, 89-99.
- [6] A. H. Thompson and M. S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, **1977**, 12, 741-4.
- [7] R. Brec, *Solid State Ionics*, **1986**, 22, 3-30.
- [8] G. Ouvrard, R. Brec and J. Rouxel, *Mat. Res. Bull.*, **1985**, 20, 1181-9.
- [9] F. S. Khumalo and H. P. Hughes, *Am. Phys. Soc., Physical Review B*, 15 may **1981**, 23, No. 10, 5375-83.
- [10] Inorganic Materials 2nd Edit. Duncan W. Bruce and D. O'hare, **1996**, 208-9.
- [11] P. A. Joy and S. Vasudevan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7792-7801.
- [12] R. Clement, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 647-8.
- [13] R. Clemen, *J. Am. Chem. Soc., Commun.*, **1981**, 103, No. 23, 6998-7000.
- [14] J. Votinsky and L. Benes, *Collect. Czech. Chem. Commun*, **1991**, 56, 2859-67.
- [15] J. S. O. Vans, and D. O'Hare, *Advanced Materials*, **1994**, 6, No. 9, 646-8.
- [16] S. M. Clark, J. S. O. Evans, D. O'Hare, C. J. Nuttall and H-V Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 809-10.
- [17] V. Manriquez, A. Galdámez, A. Villanueva, P. Aranda, J. C. Galván and E. Ruiz-Hitzky, *Materials Research Bulletin*, **1998**, 34, No. 5. 673-83.
- [18] P.J. S. Foot, N. G. Shaker, *Materials Research Bulletin*, **1983**, 18, pag. 173.
- [19] R. Brec, D. M Schleich, G. Ouvrard, A. Loupy and J. Rouxel, *Inorg. Chem.*, **1979**, 18, No. 7, 1814-8.
- [20] G. Le Flem, R. Brec, G. Ouvrard, A. Loupy and P. Segransan, *J. Phys. Chem. Solids*, **1982**, 43, No. 5, 455-61.
- [21] R. Clement, J.J. Girerd and I. Morgenstern-Badarau, *Inorganic Chemistry*, **1980**, 19, No. 9, 2852-4.

- [22] P. A. Joy and S. Vasudevan, *Physical Review*, **1992**, 46, No. 9, 5425-33.
- [23] R. Clément, ACS Symposium Series N^o 581, Hybrid Organic-Inorganic Composites ed. by J. E. Mark, C. Y-C. Lee and P. A. Bianconi, *American Chemical Society*. Washington D. C. **1995**, Chapter 4.
- [24] D. R. Baghurst and D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 1-47.
- [25] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli and P.A. Ramakrishnan, *Chem. Mater*, **1999**, 11, 882-95.
- [26] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead and D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Reviews*, **1998**, 27, 213-23.
- [27] D. R. Baghurst and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 674-7.
- [28] T. W. G. Solomons, Química Orgánica, Ed. Limusa México, **1982**, 690.
- [29] Caddick, S. *Tetrahedron*, **1995**, 10403-32.
- [30] R. Knipf *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, No. 10, 1411-2.
- [31] A. G. Whittaker and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 2751-2.
- [32] D. R. Baghurst and D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 829-830.
- [33] C. C. Landry and A. R. Barron, *Science*, june, **1993**, 260, 1653-5.
- [34] X. Xu, W. Yang, L. Liu and L. Lin, *Adv. Mater. Commun.*, **2000**, 12, No. 3, 195-8.
- [35] D. R. Baghurst, A. M. Chippindale and D. M. P. Mingos, *Nature Scientific Correspondence*, 24 march **1988**, 332, 311.
- [36] D. M. P. Mingos and D. R. Baghurst, *Journal*, **1992**, 91, No. 4, 124-7.
- [37] K. Chatakundu, M. L. H. Green, D. M. P. Mingos and S. M. Reynolds, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1515-6.
- [38] L. Lomas, L. Azcue, G. Negrón, J. Flores y R. Clément., *Rev. Soc. Quím. Mex.*, **2000**, 44, No. 2, 112-5.
- [39] E. Benavente and G. González, *Materials Research Bulletin*, **1997**, 32, No. 6, 709-717.
- [40] J. W. Johnson, Intercalation Chemistry, Academic Press Inc., Chapter 8, **1992**, pags, 267-83.
- [41] R. Schöhlhorn and H-D. Zagefka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 16, No. 3, pags. 199-200.

- [42] S. Yamanaka, H. Kobayashi and M. Tanaka, *Chem. Letters.*, **1976**, pags. 329-32.
- [43] O. Poizat, C. Sourisseau and Y. Mathey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1984**, 80, pags. 3257-74.
- [44] J. Qin, C. Yang, K. Yakushi, Y. Nakazawa, and K. Ichimura, *Solid State Communications*, **1996**, 100, No. 6, pags. 427-431.
- [45] M.K. Bhide, R. M. Kadam, M. D. Sastry, J. Qin, C. Yang. K. Yasushi, Y. Nakazawa, K. Ichimura, A. K. Sra, and J. Yakhmi, *Mol. Cryst and Liq. Crystal*, **2000**, 341, pags. 119-24.
- [46] T. Coradin, M. Veber, A. H. Francis and R. Clément, *J. Material Chemistry*, **1998**, 8, No. 6, pags. 1471-5.
- [47] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, **1993**, Chapter 12, pags. 287-332.
- [48] W. Klingen, R. Ott and H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1973**, 396, 271.
- [49] G. P. Lacroix., *Chem. Matter*, **2001**, 13, 3495-3506.
- [50] O. Kahn, Pei Y, Verdager M. Renard J. P. and J. Sletten., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 110, 782-9.
- [51] E. M. Arnett and B. Chawla, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100.1, No. 4, 214-6.
- [52] C. J. Poucherd, *The Aldrich Library of Infrared Spectra Edition III*, Aldrich Chemical Company, Aldrich Inc. **1981**, Catalog No.Z10, 750-G.
- [53] *Manual de Productos Químicos Finos*, Catálogo Aldrich, **1996-7**, 843.
- [54] A. Torres S, *Tesis de Maestría, ESIA del IPN*, Mayo-2001, 44-48 y 58.
- [55] Taylor B, *et al*, *J. Solid State Chem.*, **1973**, No. 7, 461.
- [56] Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau and G. Lucazeau, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2773-9.
- [57] C. Souriseau, J. P. Forgerit and Y. Mathey, *J. Solid State Chem.*, **1983**, 49, 134-49.
- [58] P. A. Joy and S. Vasudevan, *J. Phys. Chem. Solids*, **1993**, 54, No. 3, 343-8.
- [59] G.L. Bottger and A. L. Geddgges, *Spectrochim. Acta*, **1965**, 21 , 1701-8.
- [60] A. S. Hume, W. C. Holland and F. Fry, *Spectrochim. Acta, Part "A"*, **1968**, 24, 786-8.
- [61] K. M. Harmon, I. Gennick and S. L. Madeira, *J. Physical Chemistry*, **1974**, 78, No. 25, 2585-91.
- [62] D. Cook, *Canadian J. Chem.*, **1961**, 39 , 2009-24.

- [63] S. Bayari, A. Topaclic and A. Aydinli, *Spectroscopy Letters*, **1994**, 27, No. 9, 1083-1096.
- [64] C. K. Pearce, D. W. Grosse and W. Hessel, *J. Chem. And Engin., Data*, **1970**, 15, No. 4, 567-70.
- [65] A. Topaclic and S. Akyüz, *Spectrochimica Acta*, **1995**, 51A, No. 4, 633-41.
- [66] S. Akyüz, T. Akyüz and J. E. D. Davies, *J. Molecular Structure*, **1995**, 349, 61-4.
- [67] M. Cordes de. N. D. And J. L. Walter, C. S. N., *Spectrochimica Acta*, **1968**, 24A, 237-52.
- [68] A. M. Bellocq et C. Garrigou-Lagrange, *Spectrochimica Acta*, **1971**, 27A, 1091-4.
- [69] Manual del programa TREOR exhaustivo de Siemens Analytical X-Ray Systems "Win- index" Copyright Sigma-C, **1990**, 49-61.
- [70] N. Sukpiron, C.O. Oriakhi and M. M. Lerner, *Material Research Bulletin*. **2000**, 35, 325-31.
- [71] D. Zhang, J. Qin, K. Yakushi, Y. Nakazawa and K. Ichimura, *Materials Science and Engineering*, **2000**, A 286, 183-87.
- [72] D.J. Barker, J.S. Buckleton, G. R. Clark, R. P. Cooney and C.E. F. Richard, *J. Molecular Structure*, **1990**, 239, pages 249-55.
- [73] A. Guinier, X-Ray Difraccion in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies, Edit., Dover Publications, Inc. New York, **1994**, capítulos 1-3.
- [74] Marcos Rodríguez Ramírez, Tesis de Ingeniero Químico Industrial, ESIQIE-IPN, enero de 1991, 30-33.
- [75] Cristalografía de Policristales por Difracción de Rayos-X, Primer Congreso Nacional de Cristalografía, *Soc. Mex. Crist.*, Nov. **1997**, 5-50.
- [76] W. Parrish, X-Ray Analysis Paper, Gentrex Publishing Company Eindhoven, **1965**, 9-12, 113, 149-152.
- [77] C. Hammond, The Basis of Crystallography and Diffraction, School of Materials, University of Leeds, International Union of Crystallography Oxford University Press, **1997**, 214-5.
- [78] Manual del programa TREOR exhaustivo de Siemens Analytical X-Ray Systems "Win- index" Copyright Sigma-C, **1991**, 49-61.
- [79] K. D. M. Harris and M. Tremayne, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, (11), 2554-70.
- [80] H. P. Klug and L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures, Edit. By John

- Wiley & Sons, Inc., **1974**, 425-67.
- [81] R. Chang, Principios Básicos de Espectrometría, Editorial AC, libros científicos y técnicos, Madrid España, **1977**, 156-195.
- [82] R. M. Silverstein and F. X. Webster, Spectrometric Identification of Organic Compound, **1998**, Sixth Edition, Edit. By John Wiley & Sons, Inc., 71-104.
- [83] J. Ramirez-Muñoz, Atomic-Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry, Elsevier Publishing Company, **1968**.
- [84] G. F. Kirkbright and M. Sargent, Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy, Academic Press. (AP), **1974**.
- [85] S. U. Pacheco A, Tesis de Doctorado, Octubre del **2000**, apéndice II, 179-187.
- [86] C. B. Boss and K. J. Fredeen, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Perkin-Elmer, **1989**, capítulos 1-3.
- [87] Manual de Operación del Equipo Perkin-Elmer Analizador Elemental C, H, N / S, PE-2400 Series 11, **1993**.
- [88] J. Clarke and R. H. Koch, *Science*, **1988**, 242, 217-23.
- [89] P. Bergerat, Rapport de stage a Olivier Kahn, *Laboratoire de Chimie Inorganique, Université de Paris Sud*, Juin, **1991**, 1-34.
- [90] J. C. Picoche, M. Guillot and A. Marchand, *Elsevier Science Pub. B. V. Physica B*, **1989**, 155, 407-10.
- [91] E. P. Day, T. A. Kent, P. A. Lindahl, E. Munch, W. H. Orme-Johnson, H Roder and A. Roy, *J. Biophysical Soc.*, **1987**, 52, 837-53.
- [92] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, No.203, pags. 214-227.
- [93] H. Rogalla and C. Huiden, *Appl. Phys.*, 1977, 14, pags. 161-168.
- [94] J. C. Picoche, P. Rub, and H. J. Schneider-Muntau, *J. Magnetism and Magnetic Materials*,