

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA.**

**TESIS DE MAESTRIA**

**"Síntesis y caracterización de compuestos  
laminares FePS<sub>3</sub> con piridinas sustituidas"**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUIMICA  
PRESENTA:  
Q. TOMAS C. HERNANDEZ GARCIA.**

**ASESORADO POR: Dra. LETICIA LOMAS R.**

**Mexico D.F.**

**Marzo**

**1997**

---

**"Síntesis y caracterización de compuestos  
laminares FePS<sub>3</sub> con piridinas sustituidas"**

**TESIS DE MAESTRIA QUE PRESENTA EL**

**Q. TOMAS C. HERNANDEZ GARCIA.**

**PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE MAESTRO EN  
QUIMICA**

**ASESOR : Dra. LETICIA LOMAS ROMERO.**

**MARZO 1997**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-  
IZTAPALAPA.**

**DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA**

---

Mi agradecimiento a la Dra. Leticia Lomas Romero por el tiempo dedicado a la dirección de esta tesis y por enseñarme que el trabajo hay que hacerlo bien, no importa cuantas veces se repita.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada, sin la cual no habría realizado mis estudios de Maestría.

Al Departamento de Química por la ayuda directa e indirecta que contribuyo a la realización de este trabajo.

A mis amigos y compañeros del Departamento de Química por su apoyo en todo momento.

A mis padres con todo cariño,  
no tengo palabras para agradecer  
siempre lo que han hecho por mi.

A todos mis hermanos: Gracias.

Este trabajo se realizó en el Area de Química Inorganica de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, y forma parte del Proyecto de Investigación subvencionado por CONACYT, "Propiedades Magnéticas de Compuestos de Intercalación en Materiales Laminares  $MPS_3$ " (CAICP-2401-93; 2115-30519).

## RESUMEN

Muchos trabajos han sido consagrados en la química de intercalación de fases laminares, pero curiosamente la mayor parte de las investigaciones han profundizado sobre todo en grafito, dicalcogenuros de metales de transición ( $\text{MX}_2$ ) y silicatos.

Pensamos que es importante desarrollar la química de intercalación de nuevas familias de compuestos laminares, los recientes estudios de materiales tales como  $\text{FeOCl}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{RNH})_2\text{CuCl}_4$  y  $\text{MPS}_3$  estan basados en el estudio de fenómenos interesantes debidos a la intercalación.

En esta perspectiva, nuestro trabajo de investigación se orientó a la familia de los semiconductores laminares  $\text{MPS}_3$  quienes presentan gran interés por tener iones de metales de transición ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ect.) susceptibles de interaccionar fuertemente entre ellos.

En este trabajo utilizando la técnica de química de intercalación por intercambio de iones se sintetizaron y caracterizaron compuestos de formula general  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{n-picolina})_{2x}(\text{solv})_y$  donde n-picolina fueron las moléculas invitadas de 2, 3 y 4 picolina en la fase  $\text{FePS}_3$ , a los nuevos productos de intercalación se les caracterizo por espectroscopía IR, difracción de rayos X, análisis elemental y les realizó un estudio de propiedades magnéticas, además de un estudio de espectroscopía Mössbauer en algunos casos. La síntesis de estos nuevos productos de intercalación se realizó por vía directa y por una preintercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ .

Los resultados obtenidos muestran en todos los productos de intercalación un comportamiento antiferromagnético a bajas temperaturas.

# Indice

	Pagina
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>I Generalidades.</b>	<b>3</b>
I.1.- Reacciones de Intercalación. . . . .	3
I.2.- Síntesis de Compuestos MPS <sub>3</sub> . . . . .	5
I.3.- Estructura Cristalografica. . . . .	5
I.4.- Reactividad. . . . .	8
I.4.1.- Intercalación por donación de electrones. . . . .	8
I.4.2.- Intercalación por Intercambio de Iones. . . . .	8
I.5.- Propiedades Físicas. . . . .	12
I.5.1.- Propiedades Electrónicas. . . . .	12
I.5.2.- Propiedades Magnéticas. . . . .	12
A.- MnPS <sub>3</sub> intercalado con tetrametil amonio. . . . .	13
B.-FePS <sub>3</sub> intercalado con piridinio. . . . .	15
<b>II Parte experimental.</b>	<b>18</b>
II.1.-Estrategia. . . . .	18
II.2- Síntesis de la fase FePS <sub>3</sub> . . . . .	18
II.3- Síntesis de los clorhidratos de la 2, 3 y 4 picolina. . . . .	19
II.4.- Intercalación de moléculas en FePS <sub>3</sub> y caracterización de las fases intercaladas 2, 3 y 4 picolinio en la fase FePS <sub>3</sub> . . . . .	20
II.4.1.- Intercalación directa de 2, 3 y 4 picolinio en la fase FePS <sub>3</sub> . . . . .	20
II.4.2.- Pre-intercalación de Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> en FePS <sub>3</sub> . . . . .	21
II.4.3.- Intercalación de 2, 3 y 4 picolinio en la fase Fe <sub>1-x</sub> PS <sub>3</sub> (Et <sub>4</sub> N) <sub>2x</sub> (solv) <sub>y</sub> . . . . .	21
<b>III Caracterización y Resultados</b>	<b>23</b>
III.1.-Caracterización de la fase FePS <sub>3</sub> . . . . .	23

III.2.-Caracterización de los clorhidratos de la 2, 3 y 4 picolina. . . . .	25
III.3.-Caracterización de los compuestos de intercalación $Fe_{0.88}PS_{2.82}(2\text{-picolinio})_{0.17}(\text{solv.})_y$ , $Fe_{0.95}PS_3(3\text{-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$ y $Fe_{0.89}PS_{2.86}(4\text{-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$ . . . . .	28
III.4.-Caracterización de los compuesto de intercalación $Fe_{1-x}PS_3(Et_4N)_{2x}(\text{solv})_y$ . . . . .	31
<b>IV Propiedades Magnéticas de los compuestos de intercalación</b>	<b>38</b>
IV.1.-Estudio del inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de los compuestos intercalados: $Fe_{0.88}PS_{2.82}(2\text{-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$ , $Fe_{0.95}PS_3(3\text{picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$ $Fe_{0.89}PS_{2.86}(4\text{-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$ . . . . .	38
IV.2.-Estudio de la variación de la imantación (M) en función de la temperatura T(K) y del campo magnético aplicado de: $Fe_{0.95}PS_3(3\text{picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$ $Fe_{0.89}PS_{2.86}(4\text{-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$ . . . . .	42
IV.3.-Estudio del inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de los compuestos intercalación $Fe_{0.88}PS_{2.82}(2\text{-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$ , $Fe_{0.95}PS_3(3\text{picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$ $Fe_{0.89}PS_{2.86}(4\text{-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$ preparados por preintercalación de $Et_4N+Cl^-$ . . . . .	44
IV.4.-Estudio por espectroscopía Mossbauer de $^{57}Fe$ , en los compuestos de intercalación $Fe_{0.88}PS_{2.82}(2\text{-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$ , $Fe_{0.95}PS_3(3\text{picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$ y $Fe_{0.89}PS_{2.86}(4\text{-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$ . .	47
<b>V Conclusiones</b>	<b>51</b>
<b>Anexo 1</b>	<b>52</b>
A- Espectroscopía Mössbauer. . . . .	52
B.- Magnetómetro SQUID. . . . .	58
Tipos de Magnetismo. . . . .	59
<b>Bibliografía.</b>	<b>61</b>

## INTRODUCCION

La investigación de imanes moleculares a temperatura ambiente ha suscitado un gran interés desde hace algunos años. Siendo el ordenamiento magnético un fenómeno tridimensional, muchos químicos tratan de sintetizar compuestos que presenten estructuras bi o tridimensionales.

En los últimos años, numerosos esfuerzos han estado dirigidos a la síntesis en todos los dominios de la química (coordinación, organometálica, orgánica) para elaborar materiales moleculares ferro-(o ferri)-magnéticos. La estrategia generalmente utilizada consiste ya sea en tratar de construir apilamientos moleculares específicos (por ejemplo en decametilferricinio-TCNE)<sup>1</sup> o construir cadenas heterobimetálicas ordenadas para inducir el ferrimagnetismo. Siguiendo esta estrategia, así se han obtenido un gran número de materiales moleculares, pero las temperaturas de Curie ( $T_c$ ) siguen siendo bajas, del orden de 1-15 K.

La principal razón es que las interacciones magnéticas en este tipo de materiales, son fuertes solamente a lo largo de la dirección de la cadena pero son muy débiles entre las cadenas adyacentes.

En el transcurso de los últimos años, muchos materiales moleculares tridimensionales o cuasi-tridimensionales<sup>2</sup> se han sintetizado. Los mejores resultados desde el punto de vista de la temperatura crítica, se han obtenido a partir de compuestos binucleares de valencia mixta, derivados del azul de Prusia donde el ligando  $CN^-$  actúa como puente entre los iones metálicos<sup>3</sup>

Una estrategia alternativa para sintetizar ferroimanes moleculares es tratar de modificar materiales laminares, donde las interacciones son de naturaleza antiferromagnética para inducir una imantación. La bidimensionalidad de estos materiales permite esperar interacciones magnéticas más fuertes a lo largo de las dos dimensiones del espacio y por consecuencia una temperatura de orden mas alta que la de las cadenas.

El carácter bidimensional de los materiales  $MPS_3$  los hace muy apropiados para desarrollar esta nueva vía de síntesis en el caso donde M es un catión metálico paramagnético. Tomando en cuenta su particular reactividad en materia de intercalación, en relación a otros materiales laminares, es posible la elaboración de compuestos por intercambio de iones<sup>4</sup>, estas reacciones de intercalación que son difíciles de realizar en  $NiPS_3$ , se han estudiado mucho en  $MnPS_3$ . Recientemente se obtuvieron interesantes

resultados por intercalación en  $\text{FePS}_3$ . Un compuesto de intercalación de piridinio en  $\text{FePS}_3$  se imanta por abajo de  $92\text{K}^5$ .

En este trabajo se llevo a cabo la química de intercalación por el método de intercambio de iones. Las fases laminares  $\text{FePS}_3$  son las redesceptoras y los clorhidratos de 2-picolinio, 3-picolinio y 4-picolinio las especies visitantes.

## I.- GENERALIDADES.

### I.1.- Reacciones de Intercalación.

El término intercalación se usa para describir la inserción (reversible) de una especie visitante móvil (átomo molécula o ion) en una red cristalina aceptora que contiene un sistema de sitios vacíos interconectados de tamaño apropiado, la ecuación 1 muestra una reacción de intercalación según Schöllhorn<sup>6</sup>.



donde:

G - especies visitantes.

$\square$  -sitios vacantes en la estructura.

H - red aceptora.

Las reacciones de intercalación son generalmente reversibles, y se caracterizan por ser procesos topoquímicos, ya que la integridad estructural de la red aceptora se conserva, normalmente se llevan a cabo a temperatura ambiente, lo cual es importante, ya que en la mayoría de los procedimientos convencionales de síntesis del estado sólido se requieren altas temperaturas.

Las redes aceptoras laminares poseen fuertes enlaces covalentes intralaminares y débiles interacciones interlaminares. Las láminas pueden ser eléctricamente neutras o poseer una carga total la cual puede ser positiva o negativa, algunos ejemplos<sup>7</sup> de cada categoría se describen en la Tabla 1.

En los compuestos con láminas neutras, las interacciones interlaminares se describen como enlaces del tipo van der Waals y el espacio interlaminar es una malla conectada de sitios de red. En los sistemas con láminas cargadas, las láminas se mantienen unidas entre sí por fuerzas débiles de naturaleza electrostática, y los espacios interlaminares están parcialmente o completamente ocupados por iones o por una combinación de iones y moléculas de solvente.

La Tabla 2 muestra algunos ejemplos de especies "visitantes" que se utilizan en reacciones de intercalación.

TIPO DE RED	CARGA DE LA LAMINA
<b>Elemental</b>	
Grafito	neutra
Fósforo Negro	neutra
<b>Calcogenuros Metálicos</b>	
MX <sub>2</sub> (M=Ti,Zr,Hf,V,Nb,Ta,Mo,W; X=S,Se)	neutra
MPX <sub>3</sub> (M=Mg,V,Mn,Fe,Co,Ni,Zn,Cd; In,X=S,Se)	neutra
AMS <sub>2</sub> (A=Grupo IA; M=Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni)	neutra
<b>Oxidos Metálicos</b>	
M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (MoO <sub>3</sub> , Mo <sub>18</sub> O <sub>52</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , LiNbO <sub>2</sub> , Li <sub>x</sub> V <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	neutra
MOXO <sub>4</sub> (M= Ti, V, Cr, Fe, X = Cl, Br)	neutra
<b>Oxihaluros Metálicos</b>	
MOX (M= Ti,V,Cr,Fe; X = Cl, Br)	neutra
Titanatos (K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub> )	negativa
Niobatos [K [Ca <sub>2</sub> Na <sub>n-3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>2n+1</sub> ]; 3<n<7]	negativa
<b>Haluros Metálicos</b>	
a-RuCl <sub>3</sub>	neutra
b-ZrNCl	neutra
<b>Compuestos de Coordinación</b>	
Ni(CN) <sub>2</sub>	neutra
<b>Hidrotalcitas</b>	
LiAl <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> OH 2H <sub>2</sub> O,Zn <sub>2</sub> Cr(OH) <sub>6</sub> Cl.2H <sub>2</sub> O	positiva

Tabla 1.- Ejemplos de estructuras laminares

Especie visitante	Ejemplo	Red Aceptora
<b>Iones Atómicos</b>	H <sup>+</sup>	MoO <sub>3</sub>
	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> .	MS <sub>2</sub> , FeOCL
	Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> ,	MS <sub>2</sub> , VOPO <sub>4</sub>
	La <sup>3+</sup> , Ce <sup>2+</sup> .	TaS <sub>2</sub>
<b>Iones Moleculares</b>	NH <sup>4+</sup> , NR <sup>4+</sup> .	MS <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> .	grafito
	[M(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (M=Co,Cr)	MS <sub>2</sub> , MPS <sub>3</sub>
<b>Moléculas Neutras</b>	NH <sub>3</sub> NR <sub>3</sub> NR <sub>2</sub> H NRH <sub>2</sub>	MPS <sub>3</sub> , TaS <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>2</sub>	MPS <sub>3</sub> , TaS <sub>2</sub>

Tabla 2.- Ejemplos de iones atómicos y moleculares que presentan reacciones de intercalación.

## I.2.- Síntesis de Compuestos $MPS_3$ .

Los compuestos  $MPS_3$  forman una familia de materiales laminares, en los cuales M es típicamente un metal de transición en estado de oxidación  $2^+$  (M= Mg, V, Mn, Fe, Co, Zn, Ni, Pd y Cd..). En general, estos materiales se sintetizan por métodos del estado sólido<sup>8</sup> calentando las cantidades estequiométricas de cada uno de los elementos correspondientes en ampollas de cuarzo selladas a vacío, a  $700^\circ\text{C}$ . Estos compuestos laminares, se obtienen en forma de plaquetas transparentes o ligeramente coloridas (M = Cd, Zn, Mn,...) y en ocasiones oscuras y opacas (M=Fe, Co, Ni,...).

## I.3.- Estructura Cristalográfica

Todos los compuestos  $MPS_3$  tienen una estructura del tipo  $\text{CdCl}_2$ , y puede ser descrita como un "apilamiento" compacto ABC, de átomos de azufre, donde los intersticios octaédricos están ocupados, una capa sobre dos, por los iones  $M^{2+}$  (2/3 de sitios) o de pares  $[\text{P}^{\text{IV}}-\text{P}^{\text{IV}}]$  (1/3 de sitios)<sup>9</sup>

Estos materiales también pueden describirse por la química de coordinación donde cada lámina está formada por un conjunto de iones  $M^{2+}$  unidas entre sí por ligandos  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ . La superficie de cada lámina se describe como planos de azufre, que tomando en cuenta su valor de electronegatividad dan una carga ligeramente negativa a la superficie. La repulsión electrostática entre las láminas está compensada por interacciones de tipo van der Waals, asegurando así la cohesión del sistema (figura 1).

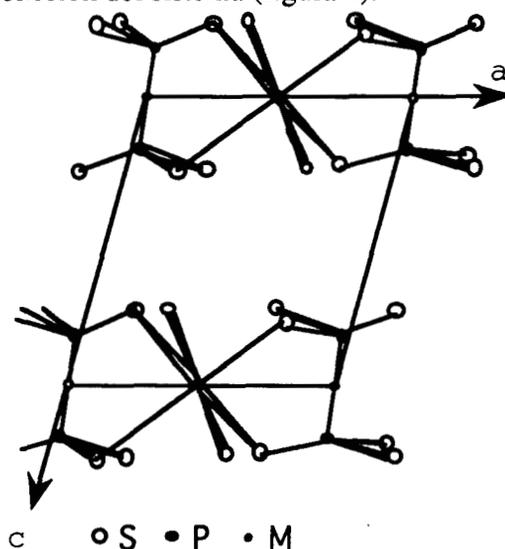


Figura 1. Vista en perspectiva de una celda unitaria de los compuestos  $MPS_3$  mostrando la coordinación del metal a los ligandos  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$

La estructura del compuesto  $\text{FePS}_3$ , fué resuelta inicialmente por Klingen<sup>9,10</sup> en 1973. Estos resultados fueron confirmados recientemente para otros representantes de la familia (  $M = \text{Mn, Co, Ni, Cd}$  ) y han confirmado el isomorfismo estructural<sup>11</sup>. La simetría ideal sería trigonal, pero una ligera deformación de la red conduce a una simetría monoclinica (grupo espacial  $C2/m$ .) La Tabla 3 indica el valor de los parametros  $a, b, c, \beta$ , para algunas de estas fases.

Compuestos	$a$ ( Å )	$b$ ( Å )	$c$ ( Å )	$\beta$ (grados)
$\text{FePS}_3$	5.947	10.300	6.722	$107.16^\circ$
$\text{MnPS}_3$	6.077	10.524	6.796	$107.35^\circ$
$\text{CdPS}_3$	6.218	10.763	6.867	$107.58^\circ$

Tabla 3.- Parametros cristalinos para algunas fases  $\text{MPS}_3$

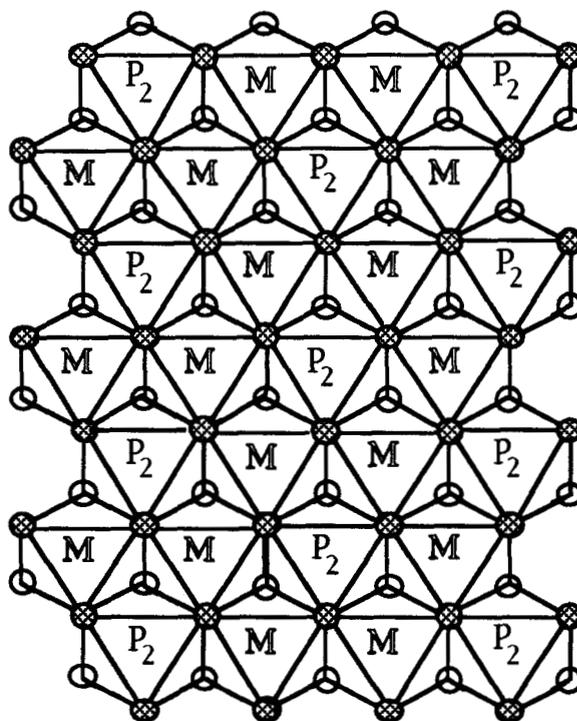


Figura 2.- Estructura de una lámina de  $\text{MPS}_3$  construída por la yuxtaposición de octaedros de átomos de azufre (círculos negros y blancos).

La Figura 3, presenta las proyecciones de Newman (vista superior al plano de la lámina). Se observa que en cada una de las láminas de los materiales  $\text{MPS}_3$ , un ion  $M^{2+}$

está rodeado por 3 especies  $P_2S_6^{4-}$ , y el  $M^{2+}$  está coordinado octaédricamente a 6 átomos de S.

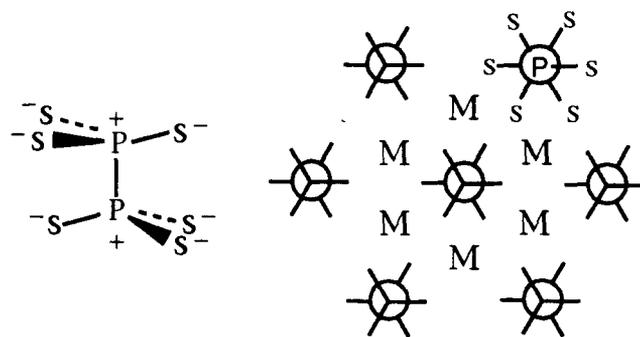


Figura 3.- Vista superior de una lámina MPS<sub>3</sub>.

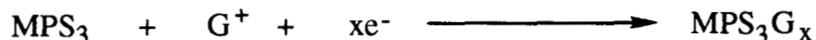
#### I.4.- Reactividad.

Muchas de las fases laminares  $\text{MPS}_3$  permiten acceder al fenómeno de intercalación. En general estos materiales presentan dos tipos de reacciones de intercalación.

##### I.4.1.-Intercalación por donación de electrones

El proceso de intercalación consiste en crear una reacción redox, entre la red aceptora y las especies invitadas.

Una especie G (invitada) se intercala en forma catiónica donando un electrón a las láminas. Algunos estudios han mostrado que los iones metálicos podían ser reducidos<sup>12</sup>. La reacción química puede escribirse como sigue:



La intercalación por procesos redox puede realizarse ya sea electroquímicamente donde x puede tener un valor variable (caso de la intercalación de Litio)<sup>11,13</sup> o químicamente donde x puede tomar un valor constante (intercalación de cobaltoceno)<sup>14</sup> ligado al apilamiento compacto de las especies intercaladas.

El lugar donde se encuentran los electrones transferidos fué durante mucho tiempo un problema. Parece ser que los electrones reducían una parte de los iones  $\text{M}^{2+}$  de las láminas en átomos  $\text{M}^0$  con un efecto de dominio<sup>15</sup> lo cual es poco usual en química de sólidos.

##### I.4.2.-Intercalación por Intercambio de Iones.

En ausencia de un agente reductor, ciertos compuestos  $\text{MPS}_3$  reaccionan espontáneamente, a temperatura ambiente, con soluciones acuosas iónicas, por ejemplo de  $\text{KCl}$ ,  $\text{Me}_4\text{NCl}$ ,  $\text{CoCp}_2\text{Cl}$ , etc., para dar compuestos de intercalación de fórmula  $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{G})_{2x}(\text{H}_2\text{O})_y$ . La electroneutralidad del sistema se conserva en este caso por la salida de iones  $\text{M}^{2+}$  inicialmente en sitio intralaminar, que pasan a la solución, mientras que los cationes solvatados ocupan el espacio interlaminar, Figura 4.

Entre más lábil sea el enlace M-L, el proceso es más espontáneo (caso de Mn, Cd). En ciertos casos ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Zn}$ ), es necesario agregar un agente complejante, como el EDTA, con el fin de ayudar a los cationes metálicos a salir de los sitios intralaminares. La fase  $\text{NiPS}_3$  no reacciona con facilidad, tal vez por la gran covalencia de los enlaces Ni-S. Si la

especie intercalada es pequeña (alcalinos,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ , ...) la intercalación es directa. Si la especie intercalada es de mayor tamaño, se debe realizar una reacción de preintercalación con una especie pequeña y después, esta se intercambia por una especie más grande [(ejemplo  $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ )].

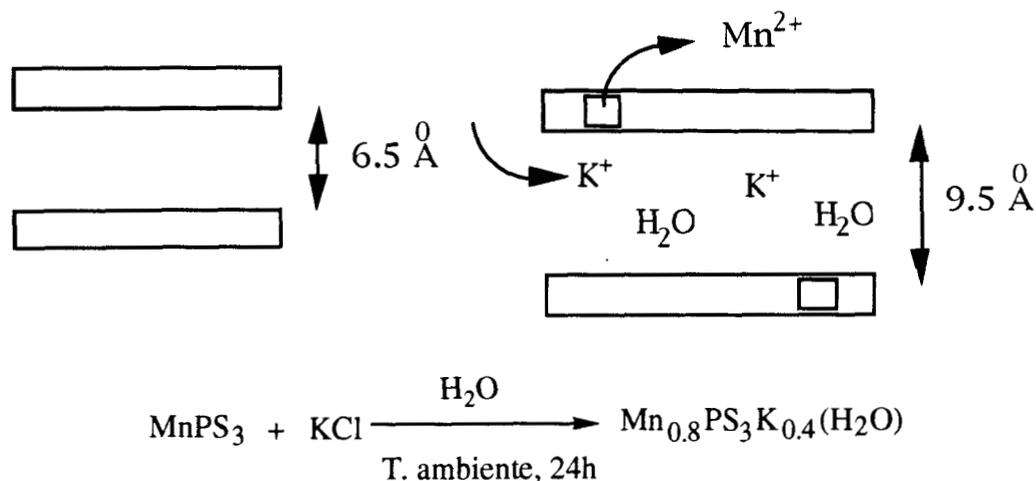
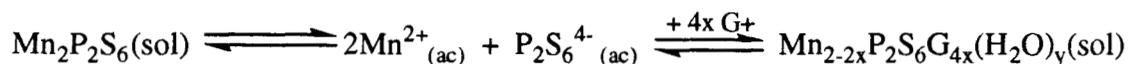


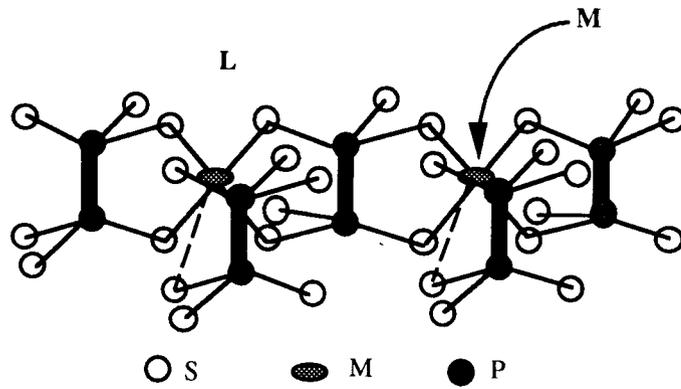
Figura 4.- Esquema y reacción por transferencia de iones.

Es sorprendente la excepcional movilidad de los iones  $\text{M}^{2+}$  que son capaces, por contacto con una simple solución acuosa, de dejar (o reintegrar) su posición intralaminar, mientras que el proceso de difusión en estos materiales es importante a temperaturas cercanas a  $700^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual se sintetizan.

René Clément sugiere que el solvente juega un papel esencial y propone considerar a cada lámina  $\text{MPS}_3$  como un complejo, en el cual el enlace metal ligando guarda una labilidad suficiente que permite la existencia de un equilibrio heterogéneo entre el material  $\text{MPS}_3$  sólido y las especies constituyentes, en un medio fuertemente solvatado y en una cercanía muy próxima de las láminas<sup>16,17</sup>



La formación del compuesto de intercalación resulta entonces de la recrystalización de los iones apropiados. La entidad  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  es una especie química que posee una existencia propia en solución<sup>18</sup>. Es importante señalar que ha sido posible preparar compuestos  $\text{MPS}_3$  por precipitación a partir de iones en solución<sup>(16)</sup>. El mecanismo de inserción se debe imaginar más como un proceso de destrucción-reconstrucción que de difusión al estado sólido<sup>19</sup>.



La labilidad M-L permite un equilibrio heterogéneo.

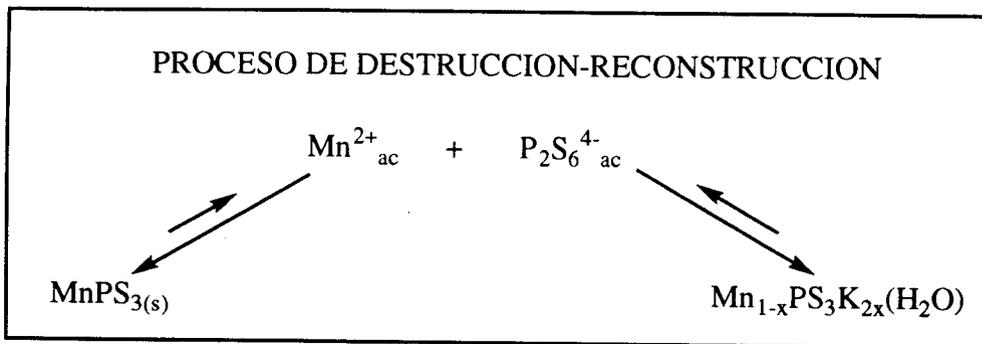


Figura 5.- Proceso de destrucción-reconstrucción de las fases  $\text{MPS}_3$

En la Tabla 4 se dan ejemplos de este tipo de reacciones.

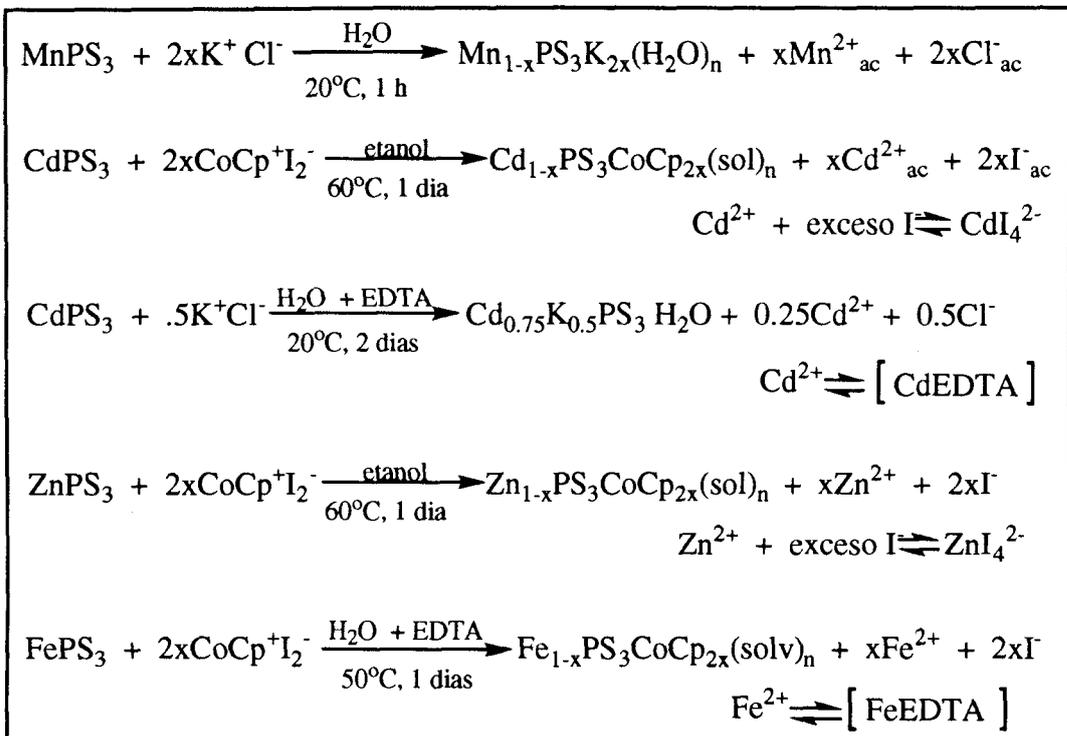


Tabla 4.- Resumen de condiciones generales en reacciones de intercalación por transferencia de iones en  $\text{MPS}_3$ .

## I.5.- Propiedades Físicas.

### I.5.1.- Propiedades Electrónicas.

La estructura electrónica de las fases  $MPS_3$  ha sido determinada, estos materiales se pueden describir como semiconductores de banda ancha, dependiendo de la naturaleza del ion metálico, el valor de energía para la apertura de banda óptica varía en un intervalo de 3.5 a 1.6 eV (Figura 6); el  $MnPS_3$  es verde con un valor de apertura de banda optica de 3.0eV, mientras que el  $FePS_3$  y  $NiPS_3$  son oscuros y opacos con un valor de 1.5 y 1.6 eV respectivamente<sup>13</sup>.

$MnPS_3$ 3.0 eV	$FePS_3$ 1.5 eV	$NiPS_3$ 1.6 eV	$ZnPS_3$ 3.4 eV
			$CdPS_3$ 3.5 eV

Figura 6.- Valores de banda óptica de los compuestos  $MPS_3$ .

El modelo de bandas electronicas<sup>20</sup> aplicado a estos materiales, demostró que son semiconductores con diferentes valores de energía entre 1.5 para  $FePS_3$  hasta 3.5eV para  $CdPS_3$ . Estos valores son una consecuencia de las transiciones tipo d-d del metal de transicion en cada una de las fases laminares.

### I.5.2.- Propiedades Magnéticas.

En la fase  $MnPS_3$  pura ( $Mn$ ;  $S = 5/2$ ), el acoplamiento entre los iones  $Mn^{2+}$  es de naturaleza antiferromagnética. Por debajo de la temperatura de Néel ( $T_N = 78K$ ) el compuesto se ordena magnéticamente y se tienen interacciones intraplanares antiferromagnéticas<sup>11</sup>.

En el caso de  $FePS_3$  ( $Fe$ ;  $S = 2$ ) también existe un orden magnético, al interior de las láminas cada espin hacia arriba está rodeado de dos espines hacia arriba y uno hacia abajo. Entonces se tienen cadenas de iones  $Fe^{2+}$  acopladas ferromagnéticamente, dos cadenas adyacentes se encuentran acopladas antiferromagnéticamente una en relacion a la otra. La temperatura de Néel de orden antiferromagnético es de 120K<sup>21</sup>

Las estructuras magnéticas para  $\text{NiPS}_3$ ,  $\text{MnPS}_3$  y  $\text{FePS}_3$  se presentan en la Figura 7.

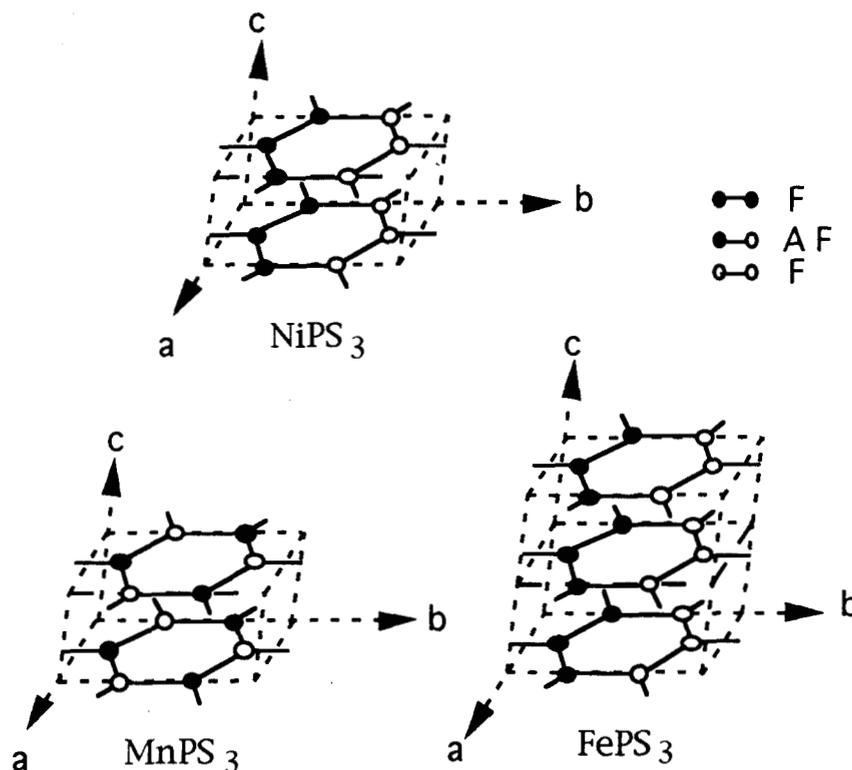


Figura 7.- Estructuras magnéticas de  $\text{NiPS}_3$ ,  $\text{MnPS}_3$  y  $\text{FePS}_3$ .

Una de las finalidades de la química de intercalación consiste en obtener materiales que presenten propiedades originales en relación a aquellas que ya posee la red aceptora. En este trabajo se tratará sobre las propiedades magnéticas y será necesario entonces utilizar fases donde el metal de transición posea un valor de espín  $S$  no nulo, por lo que se excluye al  $\text{ZnPS}_3$  y  $\text{CdPS}_3$ .

#### A.- $\text{MnPS}_3$ intercalado con tetrametil amonio

La intercalación del cloruro de tetrametil amonio en  $\text{MnPS}_3$  resulta por un proceso de intercambio de iones donde la inserción de la especie está compensada por la salida de iones  $\text{Mn}^{2+}$  de las láminas. El análisis elemental del compuesto intercalado da la siguiente fórmula:  $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N}^+)_{0.3}$ , y la distancia interlamina es de  $11.45 \text{ \AA}$ .

Los estudios magnéticos del compuesto mostraron que aparece un orden magnético y una imantación espontánea por abajo de una Temperatura de Curie ( $T_c$ ) igual a  $35\text{K}$ . La

variación de la imantación en función del campo fué medida a 10K, y se muestra en la Figura 8.

Esta curva es representativa de un orden ferromagnético, en la medida que crece rápidamente para alcanzar un valor de imantación a saturación<sup>22</sup>.

El valor de la imantación a saturación igual a 4200 emu/mol corresponde a 1/6 de la imantación si todos los spines  $S=5/2$  de los  $Mn^{2+}$  estuvieran paralelos ( $M_s = N_g \beta S = 28,000$  emu/mole) este valor de  $M_s$  corresponde a la cantidad de lagunas creadas en las láminas.

Con el fin de confirmar está hipótesis, se realizaron estudios de difracción de rayos X y de neutrones<sup>23</sup> y los resultados mostraron la presencia de una superestructura magnética, donde las lagunas se organizan sobre una de dos semi-redes de espines hacia arriba o de espines hacia abajo, esto puede esquematizarse en la figura 7.1.

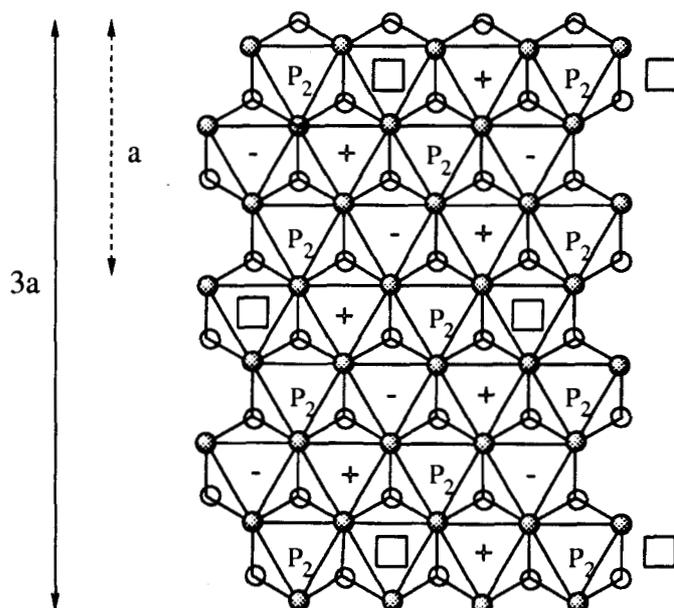


Figura 7.1.- Posible organización de lagunas creadas en el proceso de intercalación.

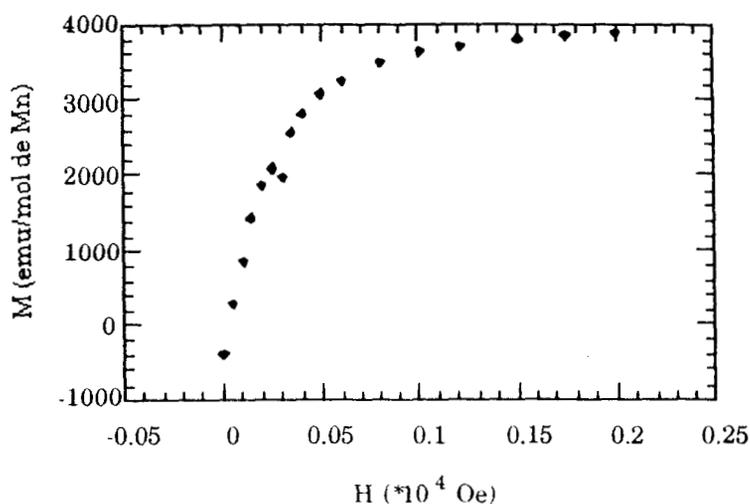


Figura 8.- Imantación en función del campo para el compuesto  $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N}^+)_{0.3}$  a 10 K.

Entonces, se observa un fenómeno de ferrimagnetismo que proviene de la no compensación de los espines <sup>24</sup>. La presencia de lagunas de  $\text{Mn}^{2+}$  en las láminas ofrece un mecanismo original para la obtención de ferroimanes, donde la temperatura de ordenamiento se encuentra que es elevada para materiales de baja dimensión.

### B.- $\text{FePS}_3$ intercalado con piridinio

En el caso de la intercalación en  $\text{MnPS}_3$  no se pueden esperar temperaturas de Curie elevadas. A causa de la dilución, esta temperatura no puede ser superior a la temperatura de Néel de orden antiferromagnético de la fase pura ( $T_N=78\text{K}$ ), por lo que resultó interesante estudiar el comportamiento magnético de las fases  $\text{FePS}_3$  intercaladas. La temperatura de Néel de  $\text{FePS}_3$  es de 120K.

En 1990 se publicó la síntesis de un interesante compuesto de intercalación por intercambio de iones, a partir de piridinio intercalado en  $\text{FePS}_3$ <sup>5</sup>. La intercalación se efectuó en dos días a 60°C cuando  $\text{FePS}_3$  se puso en contacto con una solución concentrada de piridinio usando como solvente etanol, el análisis elemental del compuesto dió la fórmula  $\text{Fe}_{0.87}\text{PS}_3(\text{pyH})_{0.25}(\text{solv})_y$ .

Cuando se realizó la medición de la imantación en función de la temperatura, se observó una transición a 92K. Las propiedades magnéticas fueron estudiadas con detalle. A un campo bajo (10 Oe) las curvas FCM (Field Cooled Magnetisation), RM (Remanente) y ZFCM (Zero Field Cooled Magnetisation) mostraron el carácter ferromagnético del compuesto, figura 9.

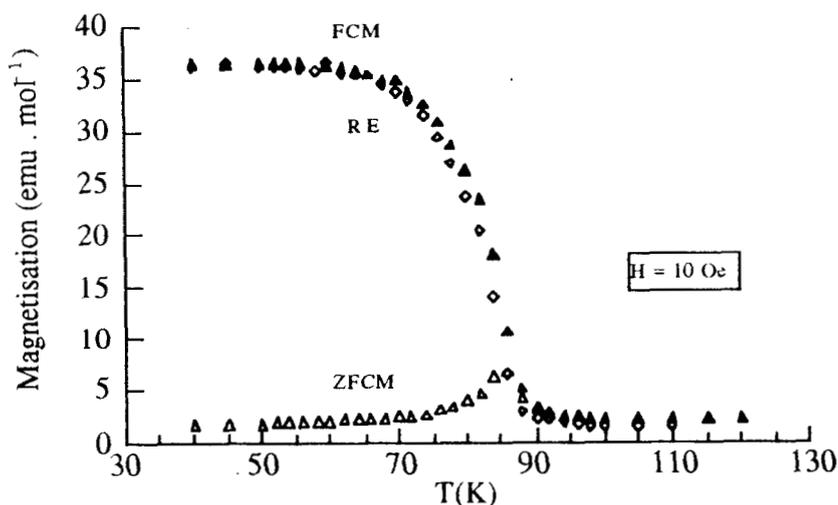


Figura 9.- Imantación en función de la temperatura de  $\text{Fe}_{0.87}\text{PS}_3(\text{pyH})_{0.25}(\text{solv})_y$ .

Las curvas de primer imantación  $M=f(H)$  se realizaron a diferentes temperaturas para  $T < T_c$ , figura 10. Las curvas no son típicas de un verdadero ferromagneto, donde la imantación debería crecer rápidamente bajo el efecto de un campo magnético externo. Sin embargo, se observa un efecto tal que aumenta solo cuando la temperatura es muy baja.

Para entender este comportamiento se han propuesto varios modelos, el primero sugiere que cada lámina posee una imantación resultante asociada, como en el caso de la fase  $\text{MnPS}_3/\text{Me}_4\text{N}^+$ , a la creación de lagunas y a la no compensación de espines, pero que existe un débil acoplamiento  $J'$  interlamina. Así, una imantación global no aparece sino hasta que un campo magnético logra vencer esta interacción antiferromagnética débil ( $J' = kT = g\beta H$ ).

Otra propuesta sería que el sistema es fuertemente anisotrópico y presentaría un comportamiento metamagnético (transición antiferromagnética). La puesta en evidencia de este fenómeno necesitaría un estudio a campo magnético elevado.

Finalmente, una tercera hipótesis es que las paredes de Bloch de los dominios imantados sean difíciles de desplazarse.

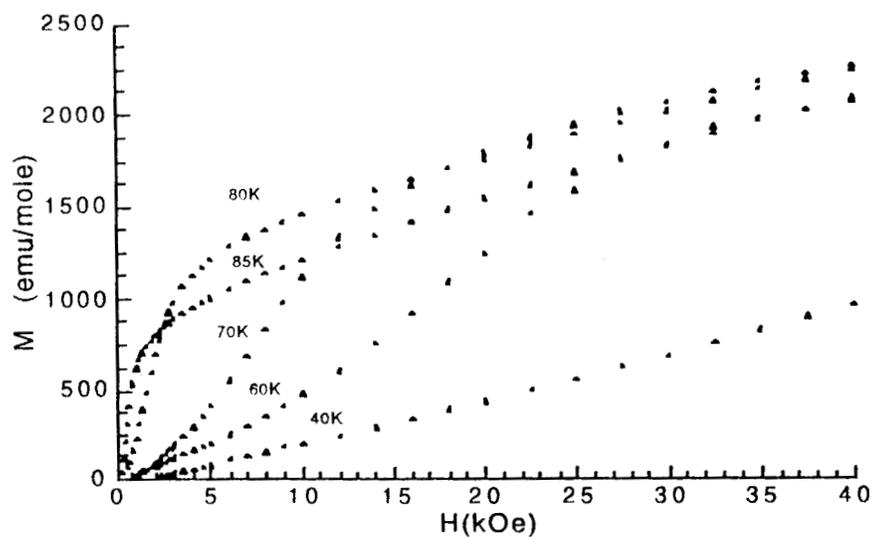


Figura 10.- Imantación en función del campo para el compuesto  $\text{Fe}_{0.87}\text{PS}_3(\text{pyH}^+)_{0.25}(\text{solv})$

## II.- PARTE EXPERIMENTAL.

### II.1 Estrategia

Como se mencionó en el capítulo anterior, el compuesto FePS<sub>3</sub>/piridinio presentó un comportamiento magnético muy interesante ya que se imanta a 92K.

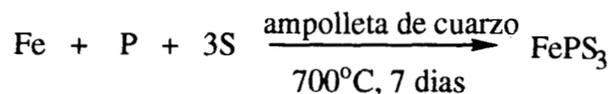
Este comportamiento es sorprendente ya que es necesario imponer un campo no despreciable para adquirir esta imantación. Por otra parte, recientemente se han realizado algunos ensayos y se logró intercalar el metilviológeno en FePS<sub>3</sub>, los resultados preliminares de los estudios magnéticos muestran que el material obtenido presenta el comportamiento de un verdadero ferroimán. Fué suficiente aplicar un campo magnético muy débil (10 Oe) para que el material adquiriera una imantación. Por el contrario, la temperatura de transición es más baja (80K) comparada con el caso del piridinio.

Una primera idea ha sido suponer que la diferencia del comportamiento magnético esté eventualmente ligada a las interacciones de puentes de hidrógeno (en el caso del piridinio) con las láminas (azufre). También, se puede sospechar en un cambio de apilamientos en las láminas, una en relación a las otras (deslizamiento que daría una eventual interacción interplanar ferromagnética) o simplemente una organización de las lagunas, diferente según la naturaleza de las moléculas intercaladas.

Con el fin de estudiar esta diferencia de comportamiento, en este trabajo se realizó el estudio de la intercalación de moléculas que presentan una estructura intermedia entre el piridinio y el metilviológeno.

### II.2 Síntesis de la fase FePS<sub>3</sub>.

La fase laminar FePS<sub>3</sub> se preparó utilizando métodos de síntesis del estado sólido<sup>8</sup>. Se pesaron cuidadosamente las cantidades estequiométricas de los elementos correspondientes, esta mezcla sólida se colocó en una ampollita de cuarzo, la cual se selló a vacío, la temperatura se aumentó gradualmente hasta alcanzar 750°C. Se obtuvo un sólido negro opaco, el cual es estable y fácil de manipular. La caracterización se realizó por espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X y análisis elemental.



### II.3- Síntesis de los clorhidratos de la 2, 3 y 4 picolina.

Las moléculas catiónicas (Figura 11) que se eligieron para las reacciones de intercalación en  $\text{FePS}_3$  son: 2-picolinio, 3-picolinio y 4-picolinio

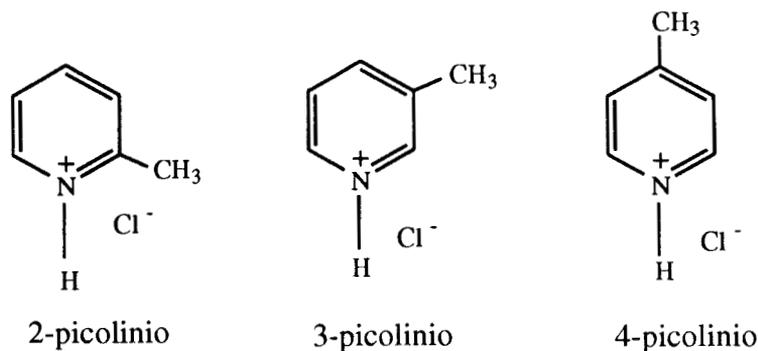


Figura 11.- Estructuras de las moléculas invitadas.

#### 1.- Síntesis del cloruro de 2, 3 y 4 picolinio

Las sales de los cloruros de las tres picolinas se obtuvieron por protonación sobre el nitrógeno de cada una de ellas en presencia de  $\text{HCl}$  gaseoso<sup>25</sup>. El montaje experimental se representa en la Figura 12.

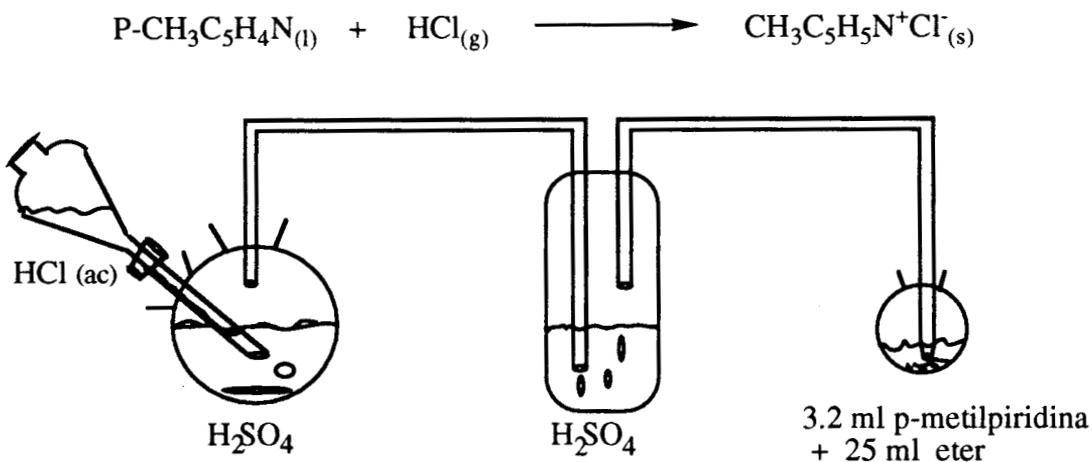


Figura 12.- Esquema de obtención de los clorhidratos.

El ácido clorhídrico concentrado ( $\text{HCl}$ ) reacciona con el ácido sulfurico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) para producir  $\text{HCl}$  gaseoso. Este último, totalmente deshidratado por el paso en otra solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , reacciona al contacto de la piridina sustituida por metilos, disuelta en eter seco (el eter se destiló con sodio metálico para evitar trazas de humedad) en

una relación 20/80, para dar la sal correspondiente. Estas sales se filtran y se lavan con éter seco, inmediatamente se secan a vacío para eliminar el solvente.

El tiempo de reacción para la obtención de los clorhidratos varía dependiendo del tipo de picolina. En todos los casos se obtiene un precipitado blanco. Es muy importante que el éter sea anhidro, en caso contrario el precipitado se disuelve en la solución y difícilmente se obtiene el respectivo clorhidrato.,

#### II.4.- Intercalación de moléculas en FePS<sub>3</sub> y caracterización de las fases intercaladas

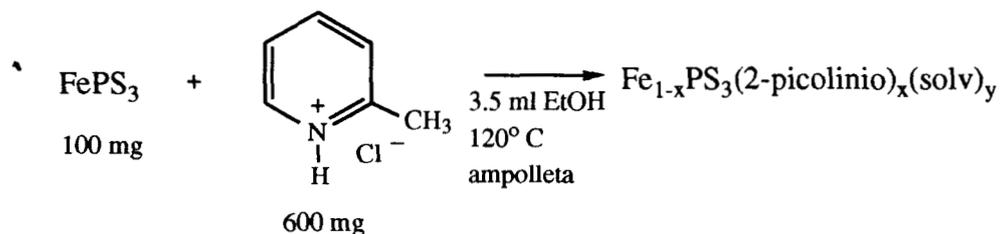
La intercalación de los cloruros de piridinas sustituidas se llevó a cabo por intercambio de iones. Por este método es difícil controlar el nivel de intercalación. El único punto de referencia que se tiene para saber si la intercalación es completa es el estudio de difracción de rayos X en polvos y los espectros infrarrojo de los diferentes compuestos. .

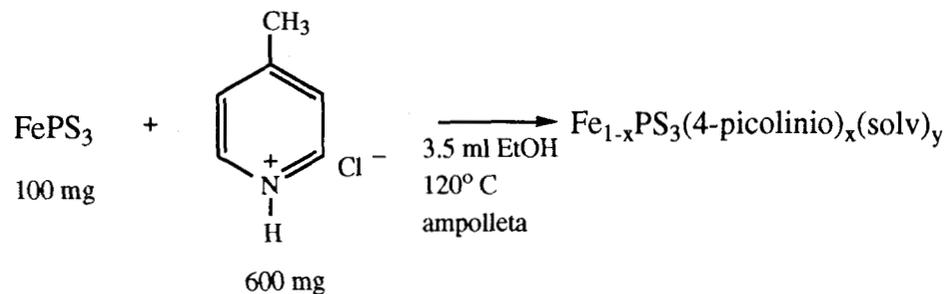
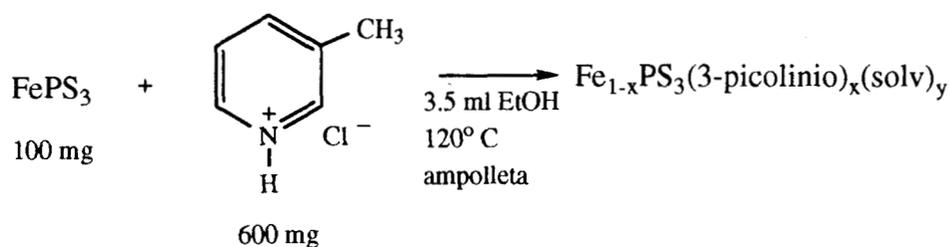
En principio se tomó como referencia la reacción de intercalación del piridinio en FePS<sub>3</sub> la cual se realizó en solución muy concentrada de piridinio (3g) en etanol a 60°C.

Sin embargo esta síntesis no parece ser ideal en algunos casos, por lo que se decidió realizar las reacciones de intercalación intercalando directamente los clorhidratos de picolina y realizando una preintercalación con cloruro de tetraetil amonio el cual se intercambiara posteriormente por la piridina sustituida.

##### II.4.1.- Intercalación directa de 2, 3 y 4 picolinio en la fase FePS<sub>3</sub>.

En una ampollita de vidrio se colocaron 100 mg de FePS<sub>3</sub>, se agregaron 600 mg. de la respectiva sal de picolina disuelta en 3.5 ml de etanol, y se selló cuidadosamente a vacío. Se calentó a una temperatura de 120°C durante 3 días, el sólido obtenido se lavó con etanol y posteriormente se secó. Las reacciones efectuadas son:

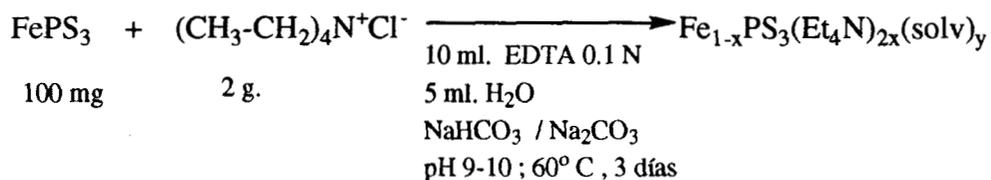




#### II.4.2.- Pre-intercalación de $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ en $\text{FePS}_3$

Se colocaron 100 mg de  $\text{FePS}_3$  en un schlenck y se le agregó una solución que contenía 2g del  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  disueltos cuidadosamente en 10 ml de EDTA 0.1N y 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , a esta solución se le agrega  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  hasta alcanzar un  $\text{pH} = 9$ .

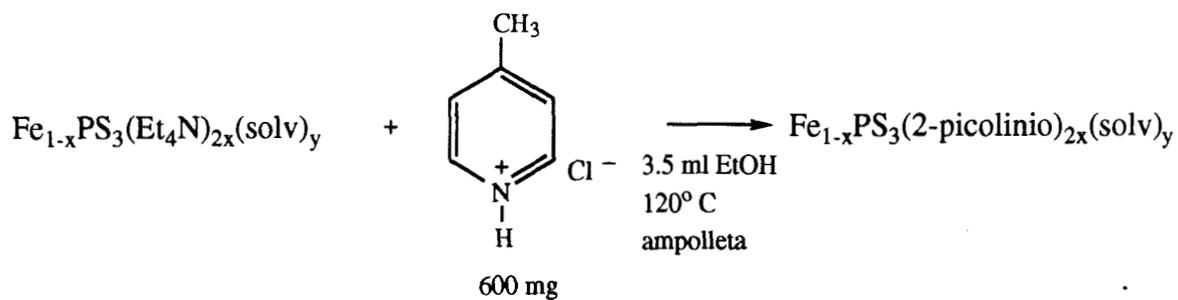
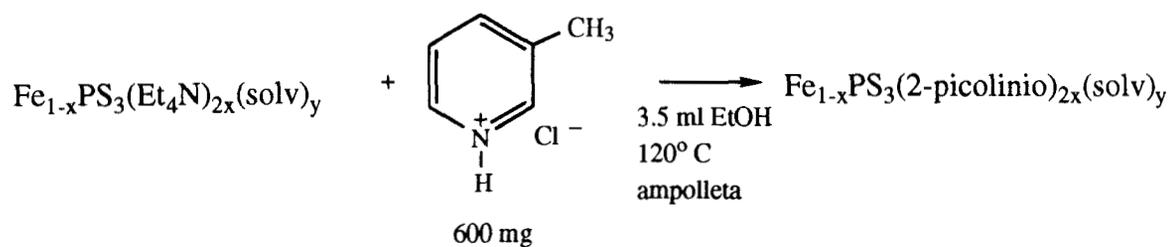
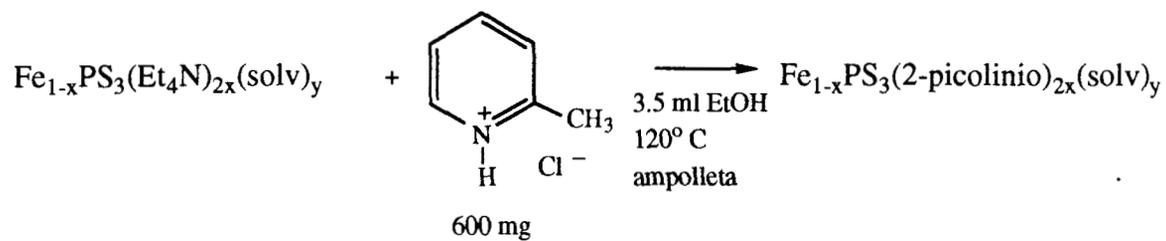
La reacción se calentó a  $60^\circ\text{C}$  durante 3 días. El producto obtenido se lavó 3 veces con  $\text{H}_2\text{O}$  y una con  $\text{EtOH}$ <sup>19</sup>.



#### II.4.3.- Intercalación de 2, 3 y 4 picolinio en $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Et}_4\text{N})_{2x}(\text{solv})_y$ .

Se colocaron en una ampolleta de vidrio 100mg de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Et}_4\text{N}^+)_{2x}(\text{solv})_y$  y se agregó una solución de 600 mg de 2, 3, y 4-picolina disueltos en cada caso en 3.5 ml de

etanol, se selló a vacío, y se calentó a una temperatura de 120°C durante 3 días, el producto se lavó con etanol y posteriormente se secó. Las reacciones son:



### III.- Caracterización y Resultados

La caracterización de la fase  $\text{FePS}_3$  y de los nuevos compuestos de intercalación se llevó a cabo por espectroscopía Infrarroja (IR) en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1600 de la serie FTIR, se usó la técnica de la pastilla (diluyendo la muestra en KBr seco), por Difracción de Rayos X en un difractor Siemens modelo D-500 con ánodo  $\alpha\text{-Cu}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), utilizando el método de polvos. Los análisis elementales de algunas muestras se realizaron en los Laboratorios de Análisis del CNRS en Gif sur Yvette, Francia.

El estudio de las propiedades magnéticas se realizó en un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) a campos de 10,000 G y a temperaturas de 10 K en el Instituto de Materiales en la UNAM.

Los espectros Mossbauer se realizaron a temperatura ambiente, empleando un espectrometro que opera en el modo de aceleración constante, se utilizó una fuente de  $^{57}\text{Co}$  en una matriz de Rodio. Los corrimientos isoméricos son relativos al hierro metálico. Las mediciones se hicieron en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

Estos resultados se muestran a continuación, siguiendo el mismo orden que en la parte experimental.

#### III.1 Caracterización de la fase $\text{FePS}_3$

Los compuestos  $\text{MPS}_3$  puros presentan esencialmente una banda intensa cerca de  $570\text{cm}^{-1}$ , ligada al movimiento de elongación asimétrica de los grupos  $\text{PS}_3$ . Esta banda aparece simétricamente desdoblada en tres componentes, cerca de 557, 570 y  $606\text{cm}^{-1}$ , cuando las fases están intercaladas. La mayor parte de los compuestos estudiados indican que este desdoblamiento se debe a la presencia de lagunas intralaminares que hacen a las vibraciones  $\text{PS}_3$  no equivalentes<sup>26</sup>.

Todos los compuestos de intercalación obtenidos, después del lavado y secado, presentan en la parte de  $600\text{-}400\text{cm}^{-1}$  el desdoblamiento de la banda del vibrador  $\text{PS}_3$  y la presencia de la molécula intercalada en la región de  $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$ .

La figura 13 muestra el espectro infrarrojo de la fase  $\text{FePS}_3$  pura; se observa una banda (muy intensa) a  $571\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a las vibraciones  $\nu(\text{PS}_3)$ , típica en este tipo de compuestos laminares, así como otras asignaciones (Tabla 5)<sup>26</sup>.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad	Asignación
571	muy fuerte	$\nu_d(\text{PS}_3)$
444.5	media	$\nu(\text{P-P})$
302.4	media	$\delta_d(\text{PS}_3)$
288	fuerte	$\delta_s(\text{PS}_3)$
254.1	fuerte	$\delta_d(\text{PS}_3)$

Tabla 5.- Asignación de vibraciones en el infrarrojo para FePS<sub>3</sub>.

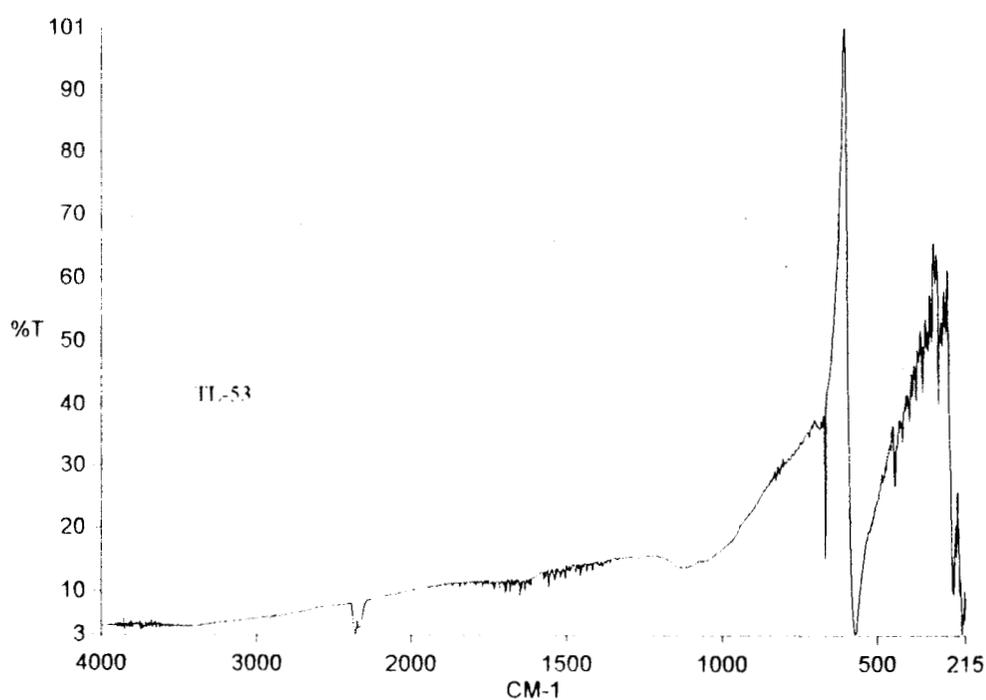


Figura 13.- Espectro infrarrojo de la fase laminar FePS<sub>3</sub>.

La fase FePS<sub>3</sub> presentó excelente cristalinidad, por lo que se procedió a obtener el difractograma de Rayos X, se observa la reflexión (001), el espacio interlamilar calculado es de 6.3 Å ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ;  $d=6.3$  Å) que se muestra en la Figura 14, este valor corresponde al obtenido<sup>8</sup> en las fases MPS<sub>3</sub>.

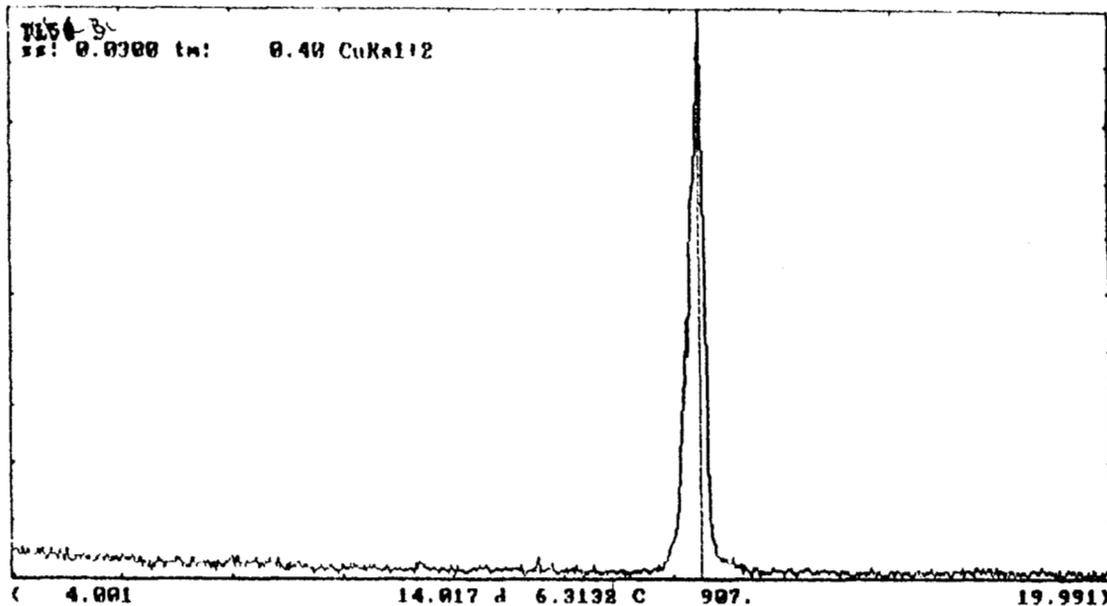


Figura 14.- Difractograma de rayos X de la fase laminar FePS<sub>3</sub>.

Para poder comprobar la estequiometría de la fase FePS<sub>3</sub>, se realizó el análisis elemental, (Laboratorios del CNRS en Gif sur Yvette Francia). En la Tabla 6 se muestran los resultados.

Análisis Elemental (%)			
	Fe	P	S
teorico	30.5	16.9	52.5
experiemntal	29.81	15.71	50.9

Tabla 6.- Análisis elemental de la fase laminar FePS<sub>3</sub>.

### III.2.- Caracterización de los clorhidratos de la 2, 3 y 4 picolina

Los espectros IR para los clorhidratos de la 2, 3 y 4-picolina, preparados en el laboratorio, se muestran en las Figuras 15-17, los cuales concuerdan con lo reportado en la literatura <sup>27,28</sup>. Las señales de las vibraciones se resumen en la Tabla 7.

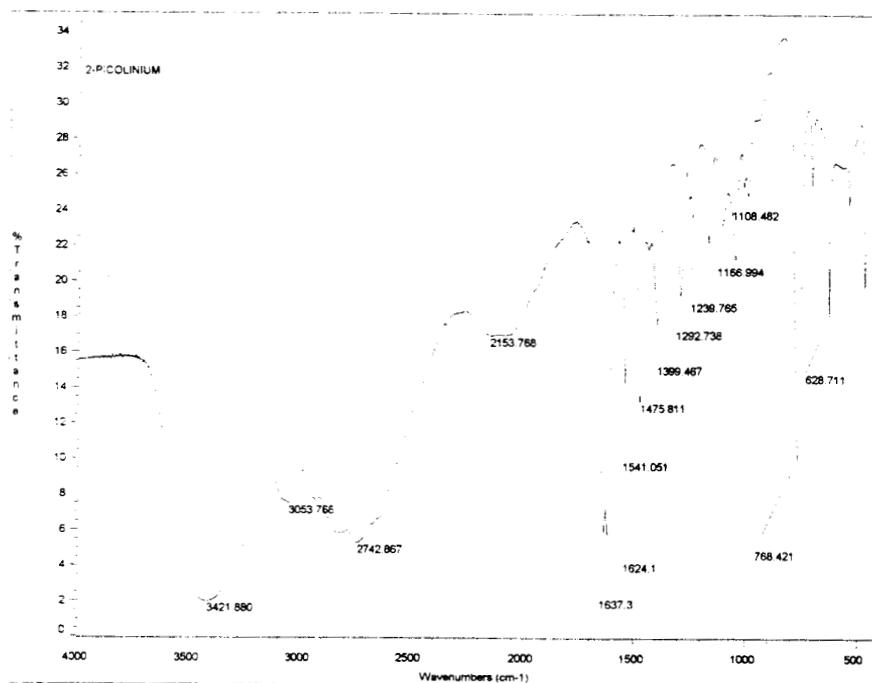


Figura 15.- Espectro infrarrojo del clorhidrato de 2-picolina.

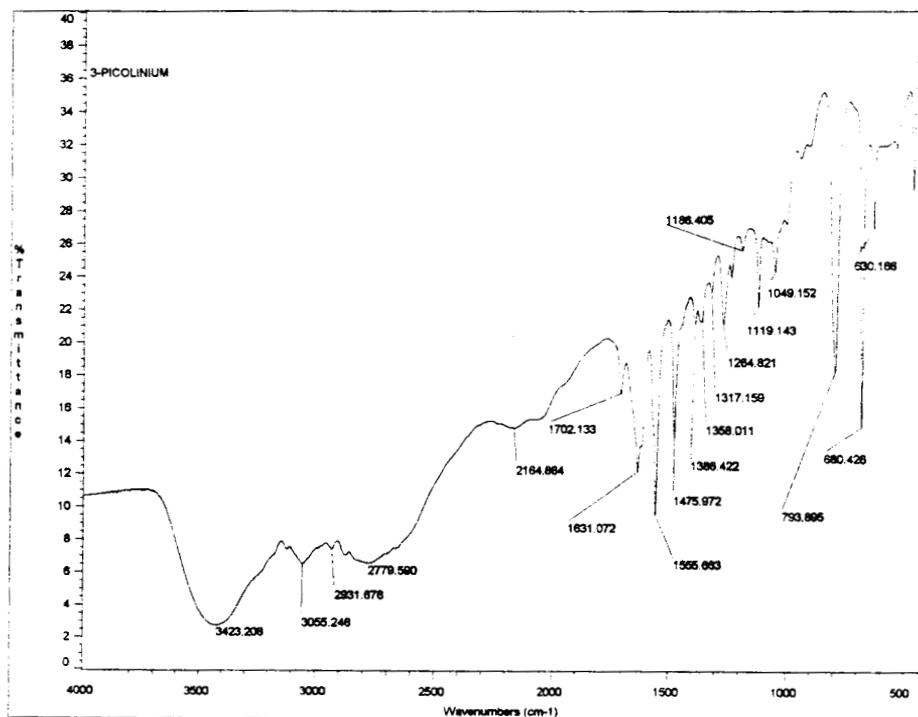


Figura 16.- Espectro infrarrojo del clorhidrato de 3-picolina.

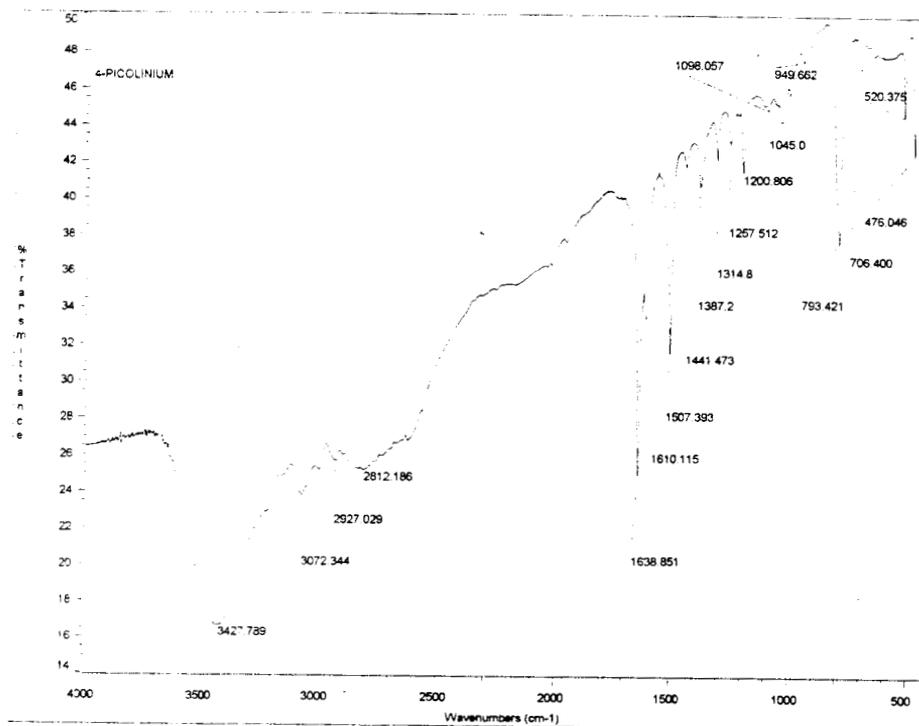


Figura 17.- Espectro infrarrojo del clorhidrato de 4-picolina.

Asignación	2-picolinio	3-picolinio	4-picolinio
estiramiento C-H en el anillo	3053	3055	3072
estiramiento -OH	3421	3423	3427
estiramiento N-H <sup>a</sup>	2742	2779	2812
C=C aromático	1624, 1637	1612, 1631	1610, 1638
C-N amina aromática	1314, 1257	1317	1314, 1257
deformación simétrica (-CH <sub>3</sub> )	1399	1386	1387
5 hidrogenos adyacentes	768	793	793

a: Esta banda puede estar interferida por la banda de OH

Tabla 7.- Asignación de vibraciones en el infrarrojo para los clorhidratos de la 2,3 y 4-picolina

### III.3.- Caracterización de los compuestos de intercalación $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv.})_y$ , $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$ y $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$

Como ya se mencionó, los compuestos de intercalación preparados se caracterizaron por IR y difracción de rayos X. Las Figuras 18 y 19 muestran el espectro infrarrojo y el difractograma de rayos X de  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv.})_y$ , las Figuras 20 y 21 los de  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$  y las figuras 22 y 23 el compuesto  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$ , respectivamente.

En todos los espectros IR de los compuestos, se observa que la banda de estiramiento asimétrico  $\nu(\text{PS}_3)$  a  $571\text{ cm}^{-1}$  para la fase pura  $\text{FePS}_3$ , se desdobra en tres componentes a aproximadamente  $555$ ,  $570$  y  $606\text{ cm}^{-1}$ , que como ya se mencionó, es característica<sup>26</sup> de la intercalación y formación de lagunas intralaminares en  $\text{MPS}_3$ .

Los difractogramas de RX para los compuestos de intercalación con el 2, 3 y 4 picolinio presentan una reflexión (001) en  $2\theta$ , la distancia calculada es de  $10.25$ ,  $9.87$  y  $9.96\text{ \AA}$  respectivamente, que corresponde a un aumento de aproximadamente  $3\text{ \AA}$ , que es el radio de van der Waals de cada una de las moléculas visitantes.

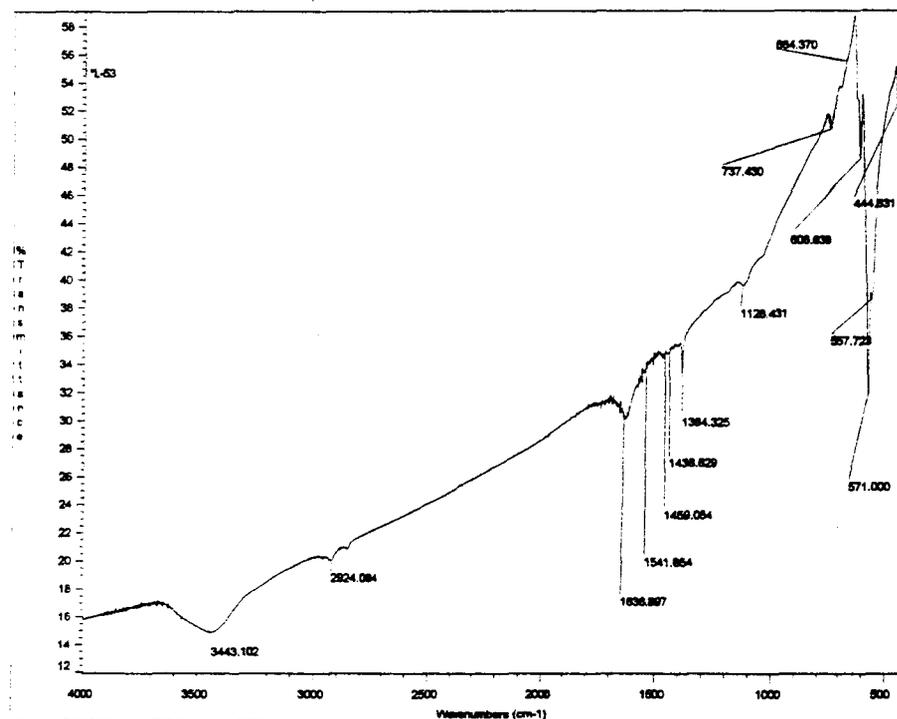


Figura 18.- Espectro IR para el compuesto  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv.})_y$

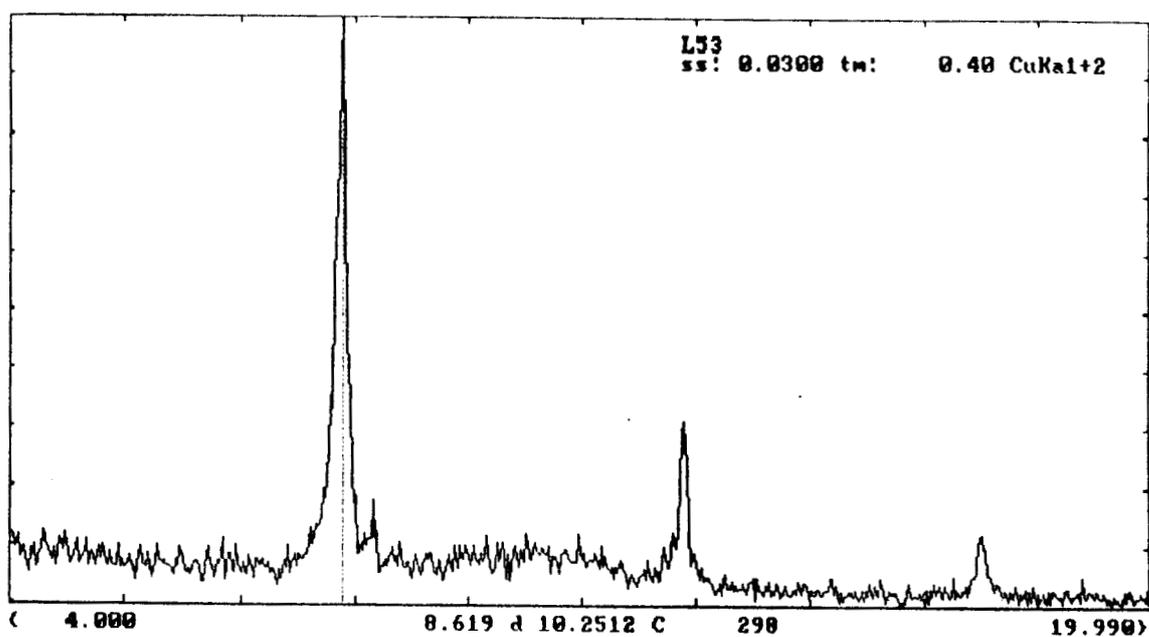


Figura 19.- Difractograma de rayos X de  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv.})_y$

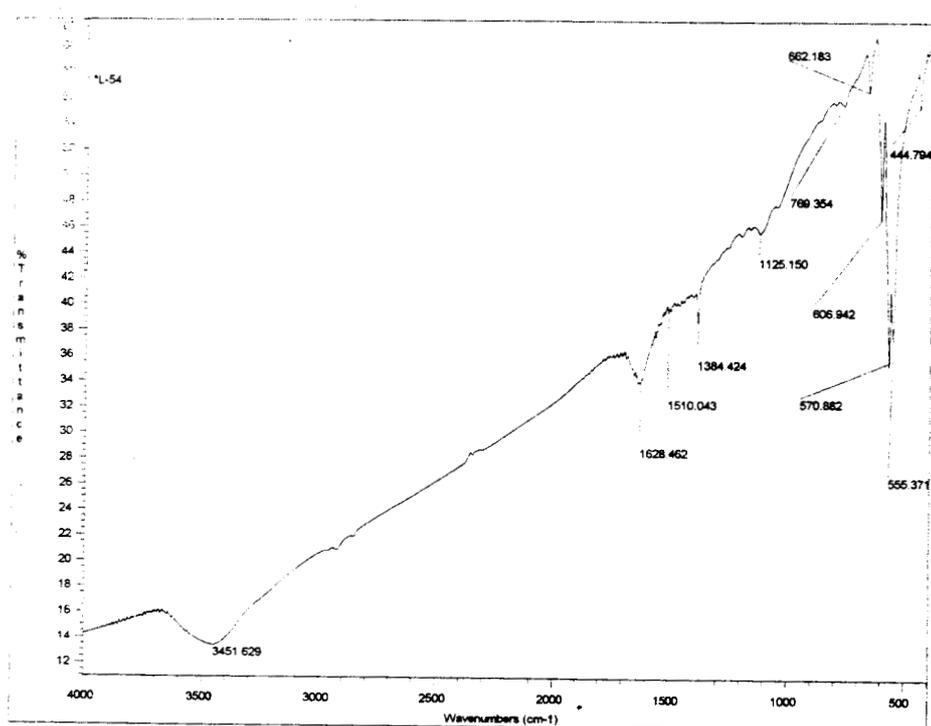


Figura 20.- Espectro de IR para el compuesto  
 $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$

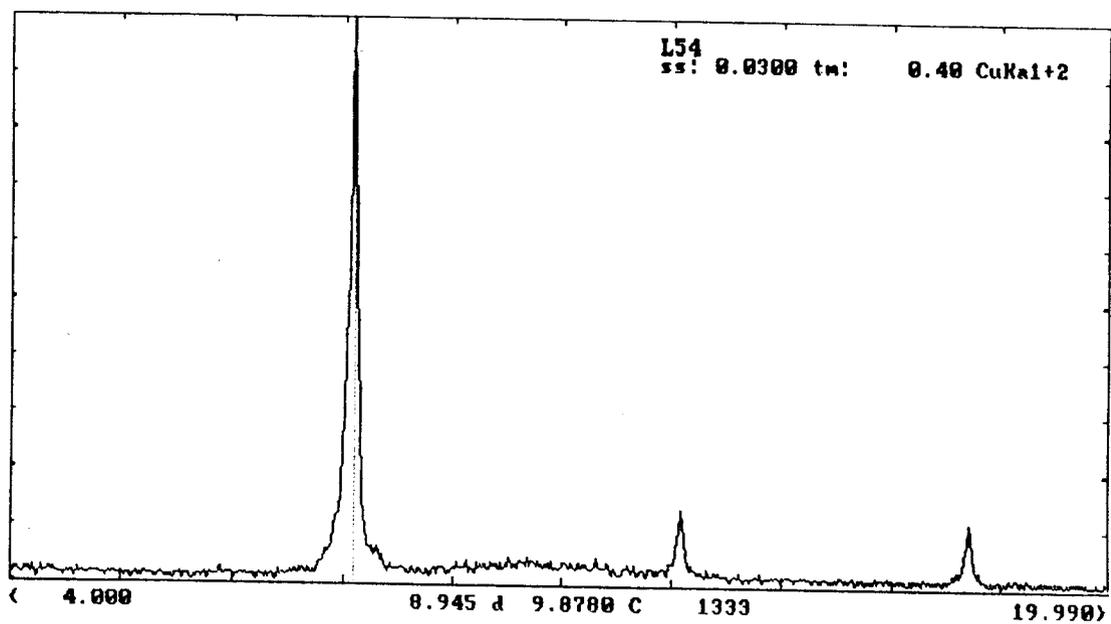


Figura 21.- Difractograma de rayos X de  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(3\text{-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$

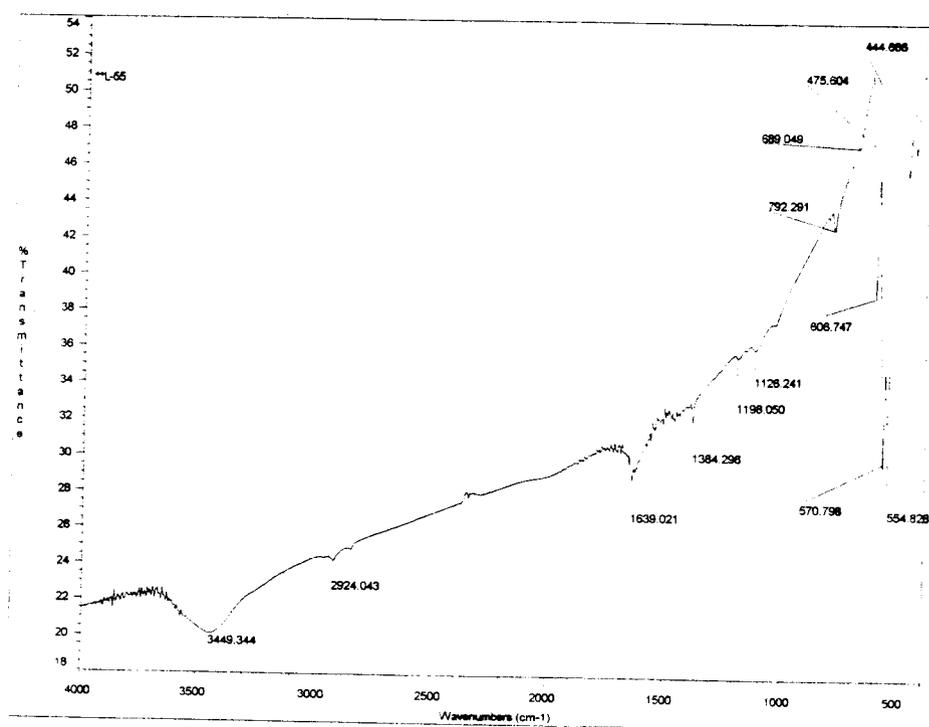


Figura 22. Espectro de IR para el compuesto  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(4\text{-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$

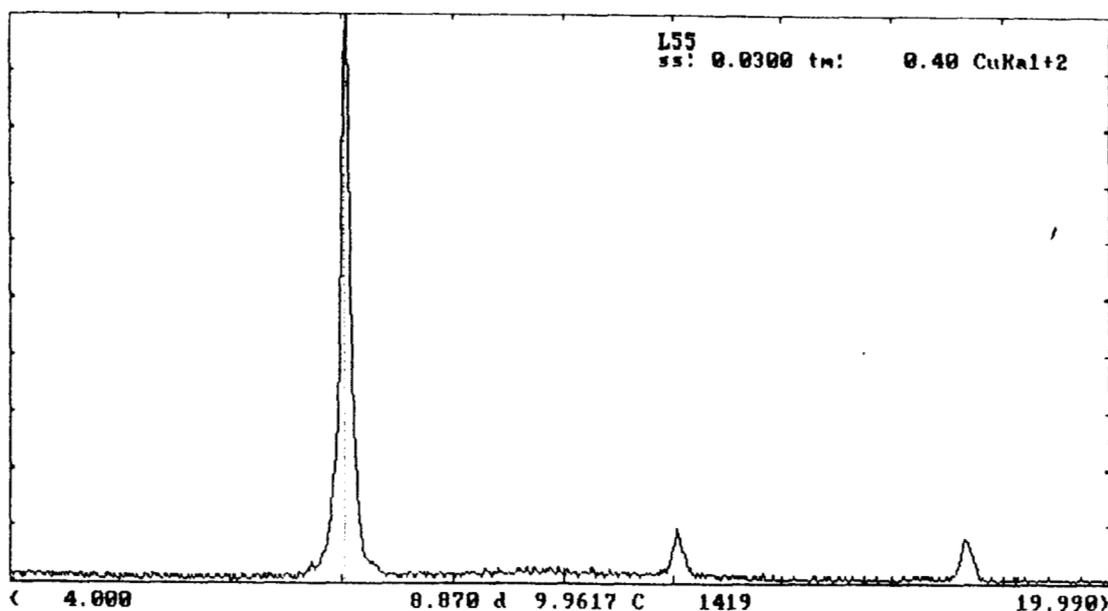


Figura 23.- Difractograma de rayos X de  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$

Al igual que la fase pura, los compuestos de intercalación se enviaron a análisis elemental, la Tabla 8 resume los datos obtenidos y las fórmulas para cada uno de ellos:

DATOS DEL ANALISIS ELEMENTAL (%)						FORMULA
Fe	P	S	C	N	H	
24.41	15.34	44.79	6.05	0.92	0.95	$\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2picolinio})_{0.17}(\text{solv.})_y$
24.10	14.11	44.61	7.93	1.15	1.08	$\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$
24.34	15.25	45.14	8.32	1.21	1.08	$\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$

Tabla 8.- Resultado del análisis elemental de los nuevos compuestos de intercalación

Los resultados obtenidos indican claramente, como ya se observó por IR y Difracción de RX que se llevó a cabo la intercalación. Se observa que existe una pérdida de azufre en dos de ellos.

#### III.4.- Caracterización de los compuestos de intercalación $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Et}_4\text{N})_{2x}(\text{solv.})_y$

Como ya se mencionó se prepararon otra serie de compuestos de intercalación con el  $\text{FePS}_3$  y cloruro de tetraetilamonio. En las Figuras 24 y 25 se presentan el espectro IR y el

difractograma de rayos X, en la Tabla 9 se muestran las asignaciones de las vibraciones<sup>28</sup> para estos compuestos, los cuales posteriormente servirán como materia prima para intercambiar al  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  por cada uno de los clorhidratos de las piridinas sustituidas, usando el método de intercambio iónico.

Frecuencia $\text{cm}^{-1}$		Asignación
Literatura	Este trabajo	
1485-1445	1478	deformación -CH <sub>2</sub>
1380-1370	1384	-CH <sub>3</sub> simétrico
1065	1173	N-C primario
1000-950	999	N-R4

Tabla 9.- Asignaciones de vibraciones en el IR para  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

En los espectros IR se observa que la banda de estiramiento asimétrico  $\nu(\text{PS}_3)$  a  $571\text{cm}^{-1}$ , se desdobra en tres componentes  $551$ ,  $583$  y  $604\text{cm}^{-1}$ , y por otro lado aparecen las bandas del cloruro de tetraetil amonio. Las Figuras 24 y 25 muestran el espectro IR y el Difractograma de Rayos X del compuesto  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Et}_4\text{N}^+)_{2x}(\text{solv.})_y$  ( $x \sim 0.14$ )

El aumento en la distancia interlaminar es de  $\sim 4.75\text{ \AA}$ , que corresponde al radio de van der Waals del ión  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , teniendo una distancia interlaminar de  $10\text{ \AA}$ .

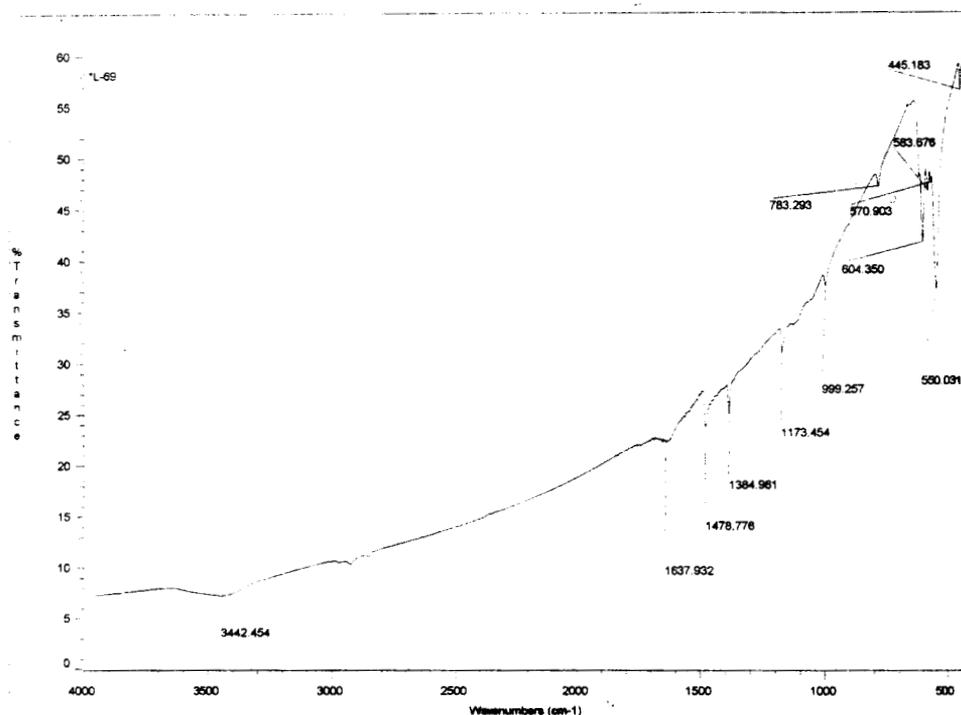


Figura 24.- Espectro IR de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Et}_4\text{N})_{2x}(\text{solv.})_y$

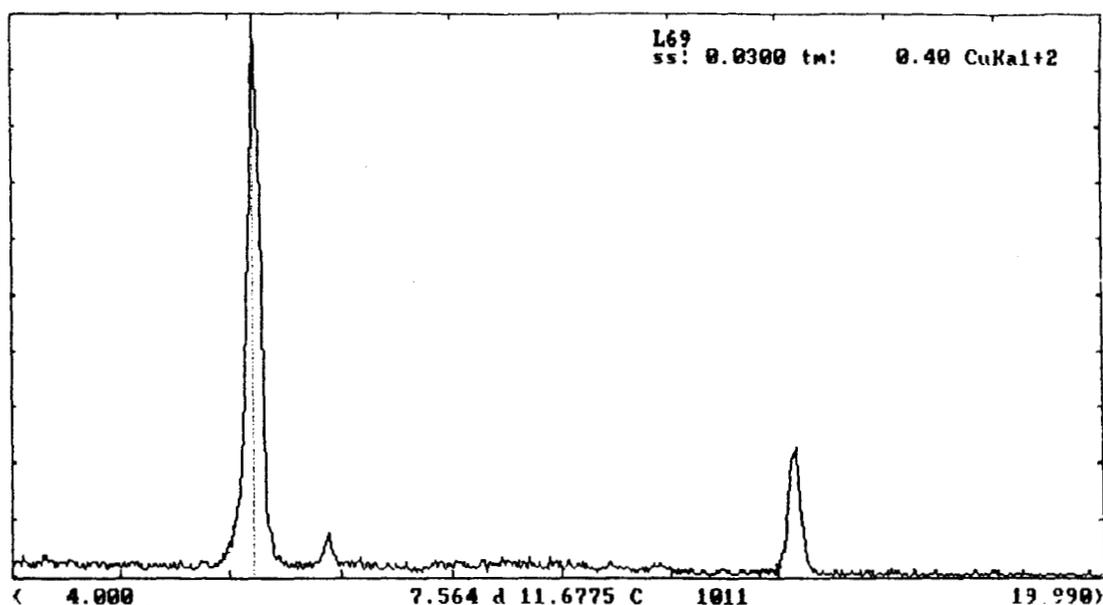


Figura 25.- Difractograma de rayos X de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Et}_4\text{N})_{2x}(\text{solv.})_y$

Después de haber caracterizado los compuestos preintercalados con el cloruro de tetraetil amonio  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{Et}_4\text{N})_{2x}(\text{solv.})_y$ , se realizaron las reacciones para intercambiar el ion tetraetil amonio por los tres clorhidratos de las picolinias sustituidas respectivamente. Las condiciones de reacción fueron las mismas que las utilizadas en la intercalación directa.

Las figuras 26 y 27 muestran el espectro IR de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(2\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv.})_y$  y su difractograma de rayos X; las figuras 28 y 29 de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(3\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv.})_y$  y finalmente las figuras 30 y 31 para  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv.})_y$

Los espectros de IR para los compuestos intercalados en dos etapas son idénticos a los obtenidos por intercalación directa, por lo que se está seguro que los iones  $\text{Et}_4\text{N}^+$  fueron intercambiados totalmente por iones picolinio en el espacio interlaminar de  $\text{FePS}_3$ .

Los resultados de difracción de RX presentan una reflexión (001) correspondiente en cada caso a distancias interlaminares calculadas de 10.25, 9.87 y 9.96 Å para  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(2\text{-picolinio})_{0.17}(\text{solv.})_y$ ;  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(3\text{-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$  y  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(4\text{-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$  presentan una reflexión (001) respectivamente, concluyéndose que este aumento en la distancia interlaminar corresponde al valor del radio de van der Waals de cada una de las moléculas de picolinio intercaladas. Estas distancias son similares a las observadas en el caso de la intercalación directa.

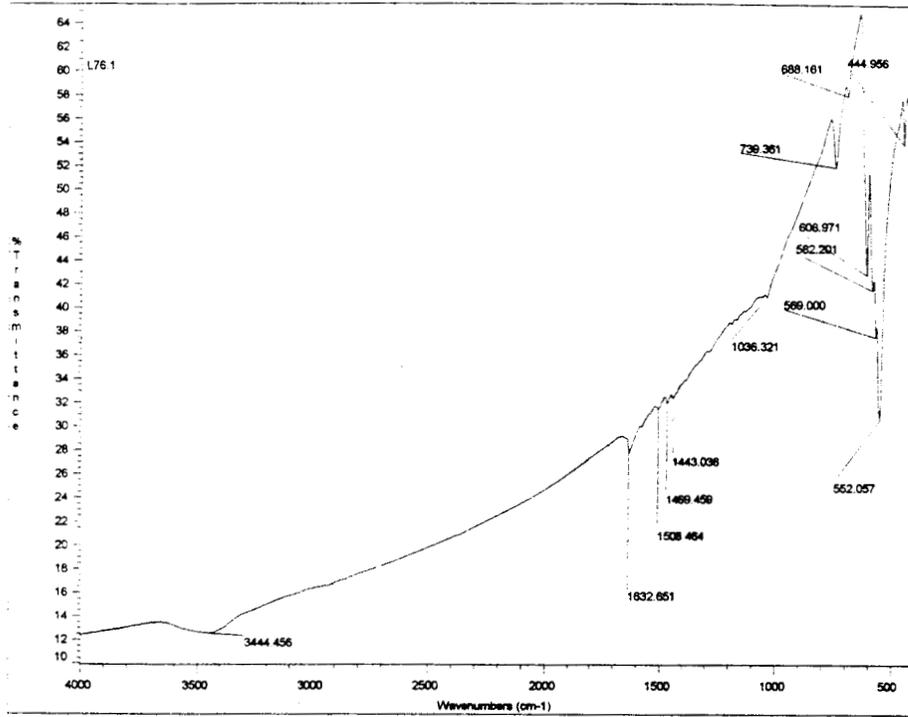


Figura 26.- Espectro IR de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(2\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv})_y$  obtenido por preintercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

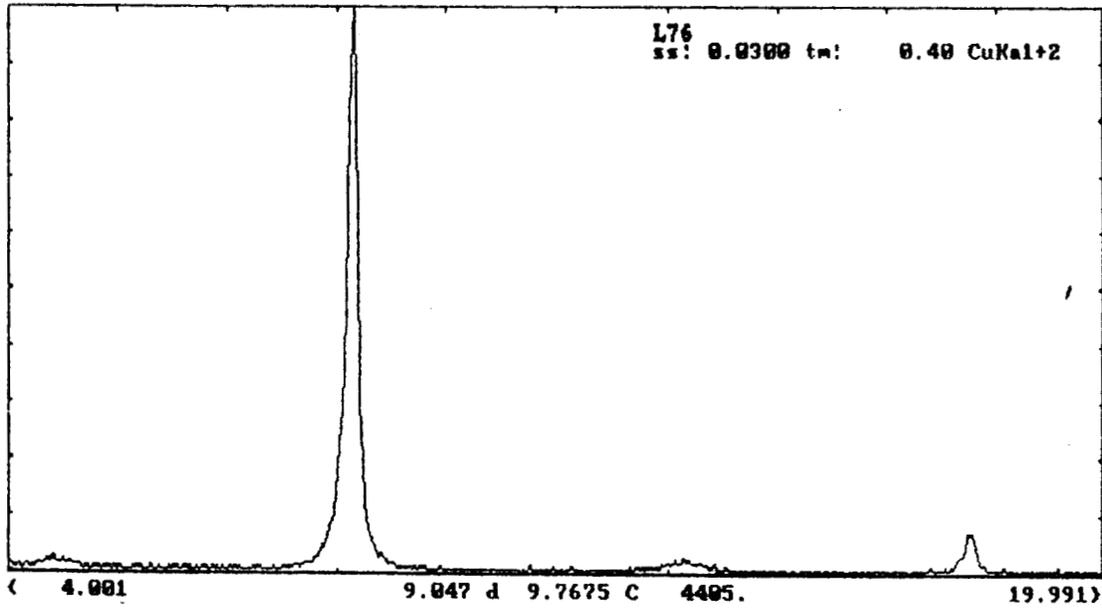


Figura 27.- Difractograma de rayos X de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(2\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv})_y$  obtenido por preintercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

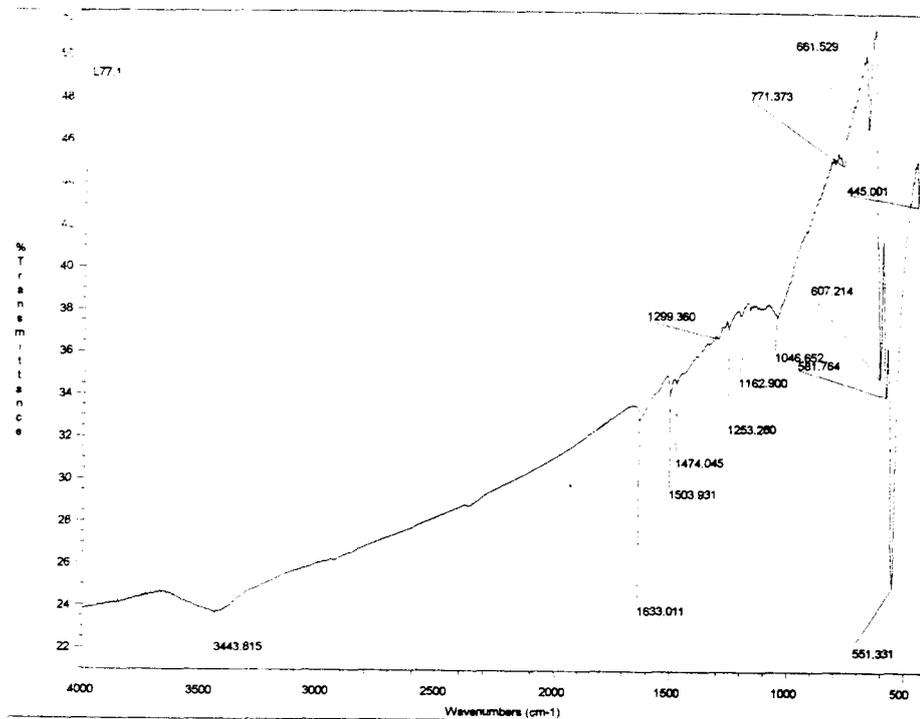


Figura 28.- Espectro IR de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(3\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv})_y$  obtenido por preintercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

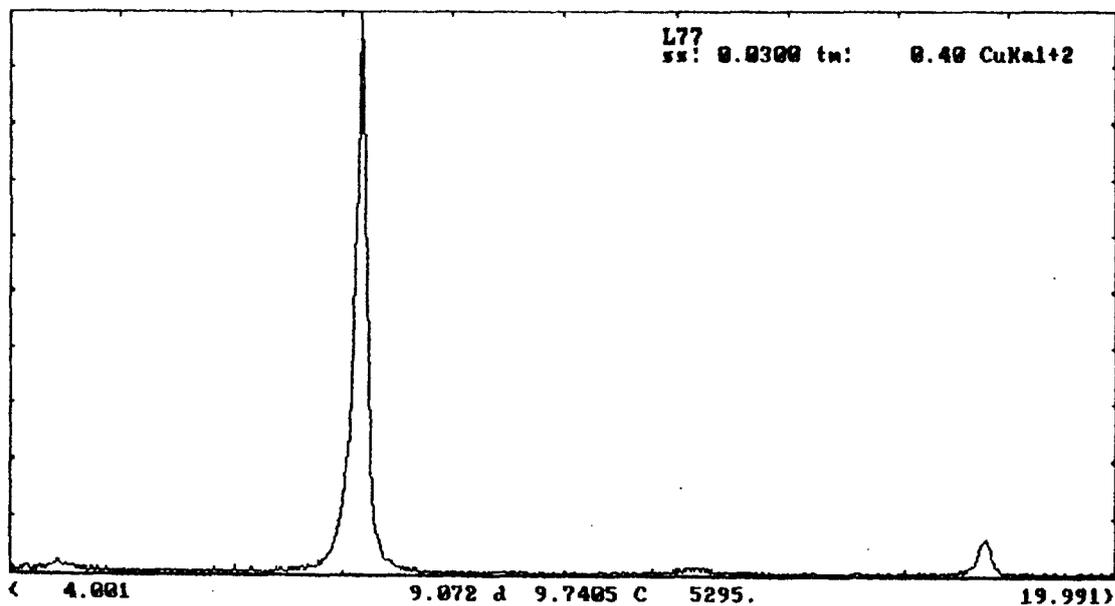


Figura 29.- Difractograma de rayos X de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(3\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv})_y$  obtenido por preintercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

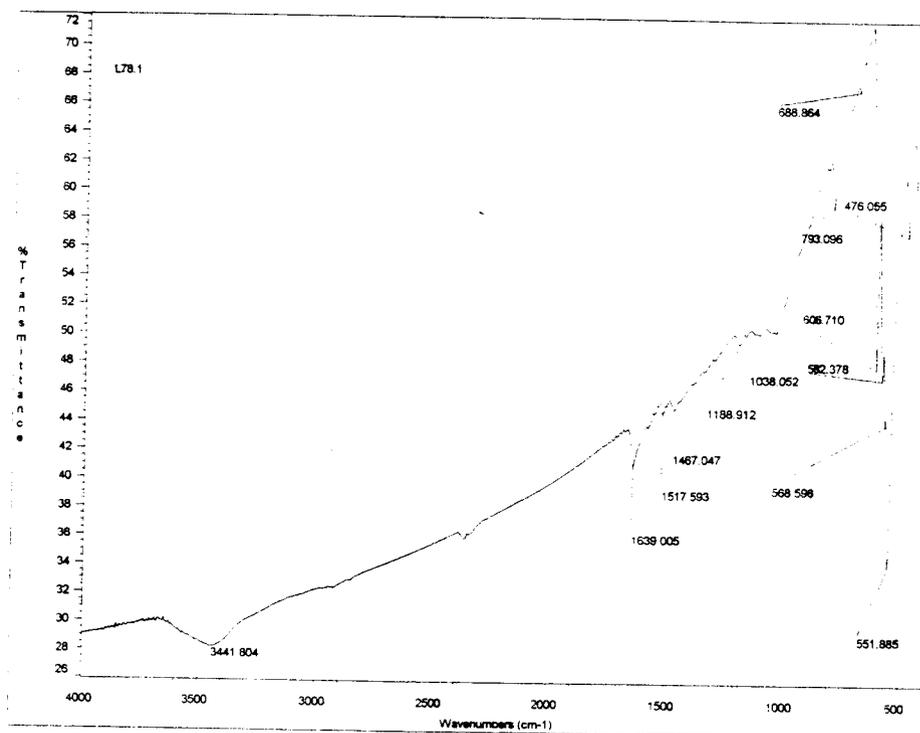


Figura 30.- Espectro IR de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv})_y$  obtenido por preintercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

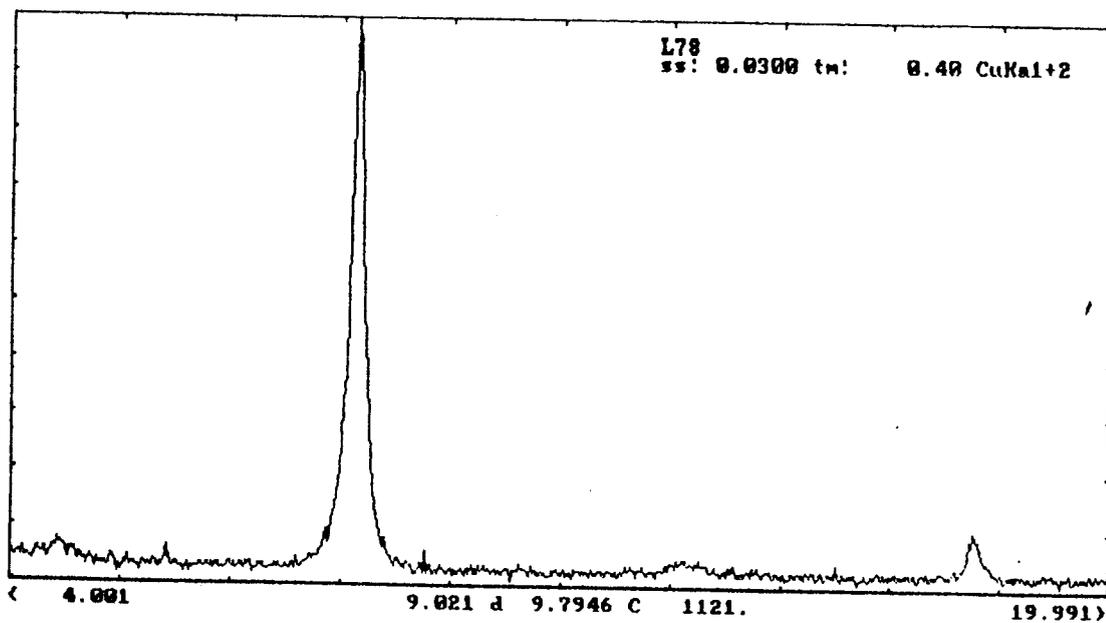


Figura 31.- Difractograma de rayos X de  $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(4\text{-picolinio})_{2x}(\text{solv})_y$  obtenido por preintercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

Los iones picolinio en los espacios interlaminares de los dicalcogenuros de metales de transición pueden tener diferentes orientaciones<sup>29</sup>.

En el caso de la fase laminar utilizada en este trabajo ( $\text{FePS}_3$ ), los resultados de los difractogramas de rayos X de los productos de intercalación obtenidos, ya sea intercalando directamente la sal de la piridina sustituida o llevándose a cabo la pre-intercalación del cloruro de tetraetil amonio y posteriormente su intercambio por el clorhidrato correspondiente, llevan a los mismos resultados, el aumento en la distancia interlaminar es de  $3.4 \text{ \AA}$  aproximadamente.

Esto sugiere que la posible orientación de los anillos entre las láminas, podría ser como se muestra en la Figura 32, o sea se encuentran orientados de forma paralela con respecto a las láminas, (el valor del radio de van der Waals del anillo aromático cuando entra de forma paralela a las láminas es de  $\sim 3.3 \text{ \AA}$ <sup>5</sup> y el del grupo metilo es de  $3.6 \text{ \AA}$ <sup>27</sup>).

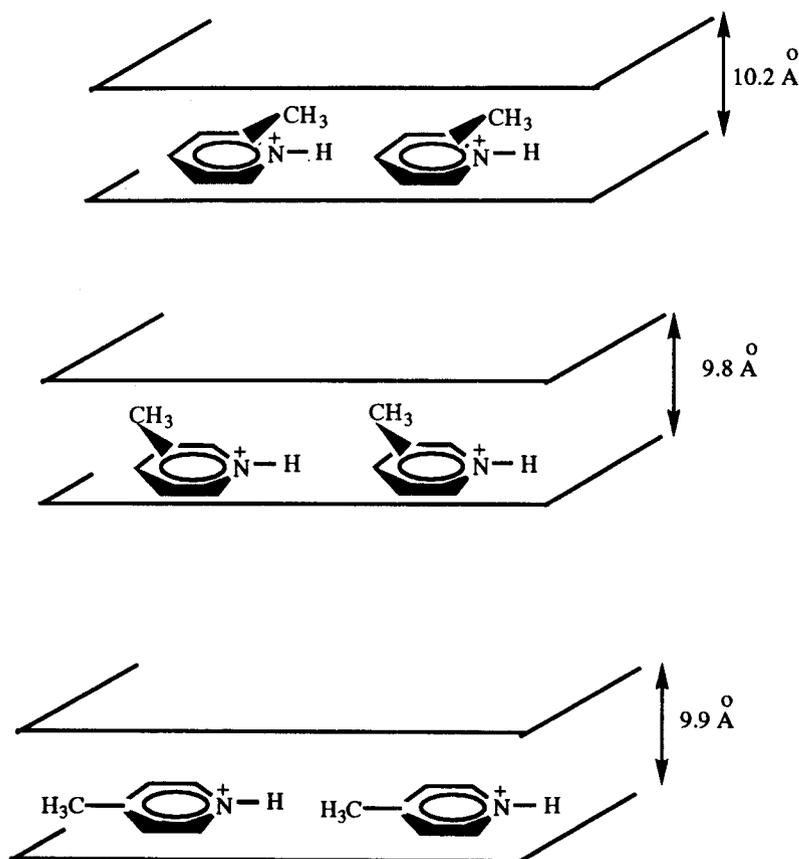


Figura 32.- Probable disposición de los iones 2,3 y 4-picolinio entre las láminas.

#### IV.- Propiedades Magnéticas de los compuestos de intercalación

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido tratar de entender el comportamiento magnético de los nuevos compuestos de intercalación y tratar de relacionarlo con los resultados obtenidos en la intercalación de piridinio, que como ya se mencionó, fueron de importancia ya que se obtuvieron compuestos ferromagnéticos y se logró una temperatura de Curie elevada (92K).

El estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de intercalación se realizó en el Instituto de Materiales de la UNAM con la ayuda de un magnetómetro (SQUID).

**IV.1.- Estudio del inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de los compuestos de intercalación:  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$ ,  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$  y  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$**

Los resultados de la variación del inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) para cada uno de los nuevos compuestos se presentan en las Figuras 33-35. En todos los casos se observa un comportamiento antiferromagnético (AF) a bajas temperaturas; las temperaturas de Néel son:  $\approx 96$  K,  $\approx 96$  K y  $\approx 88$  K, respectivamente. La disminución en estos valores sugieren que las interacciones antiferromagnéticas han disminuído.

Experimentalmente la muestra se enfría a la mínima temperatura, (5 K) una vez que esta fría se aplica el campo magnético y se comienza a medir subiendo la temperatura con el campo magnético aplicado; una vez que se alcanzan temperaturas altas (temperatura ambiente) se comienza a bajar la temperatura con el campo magnético aplicado, por lo que la imantación de la muestra es diferente, la forma de las curvas se debe a la forma en que se aplique el campo magnético.

Las curvas siguen la ley de Curie-Weiss a altas temperaturas. Arriba de  $\approx 200$ K los compuestos presentan interacciones paramagnéticas y cuando la temperatura disminuye se presenta una fuerte interacción antiferromagnética<sup>30</sup>

Este resultado contrasta con el obtenido en la intercalación de  $\text{pyH}^+$  en la fase  $\text{FePS}_3$  el cual, como ya se mencionó, presenta ordenamiento ferromagnético con una temperatura de Curie elevada<sup>5</sup>.

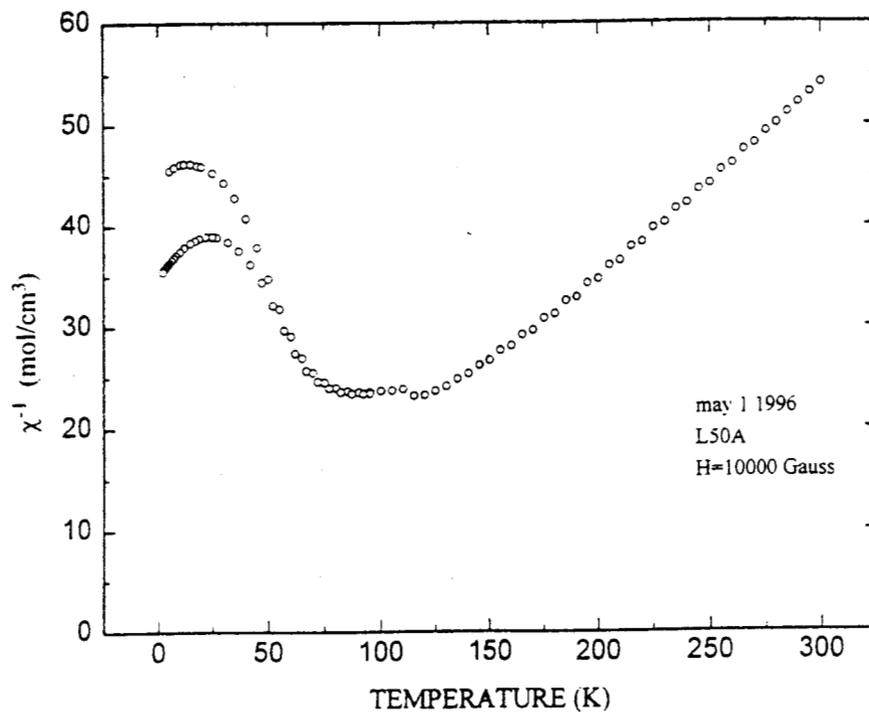


Figura 33.- Inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$

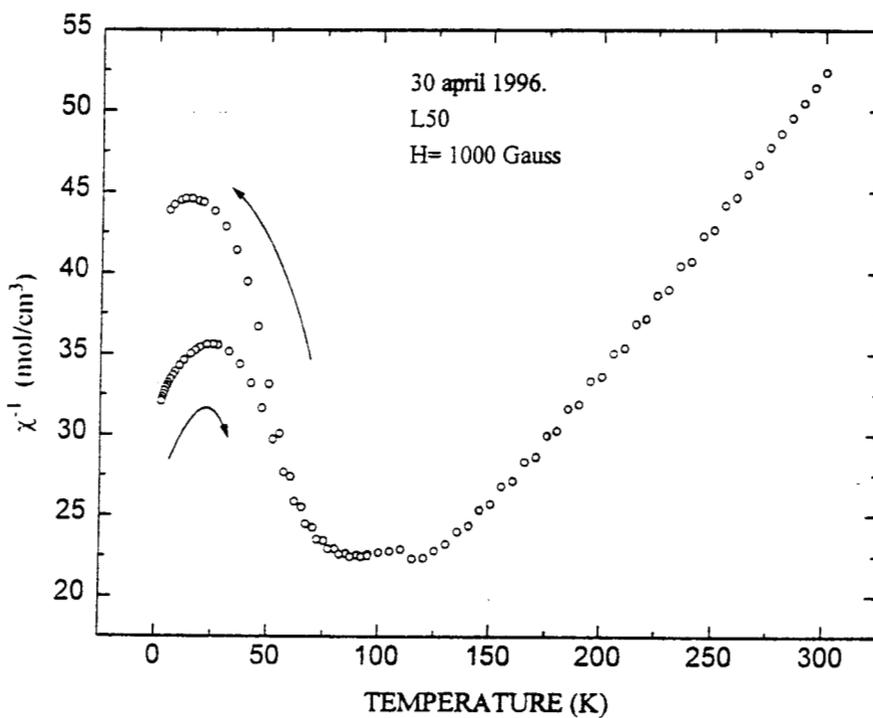


Figura 34.- Inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$

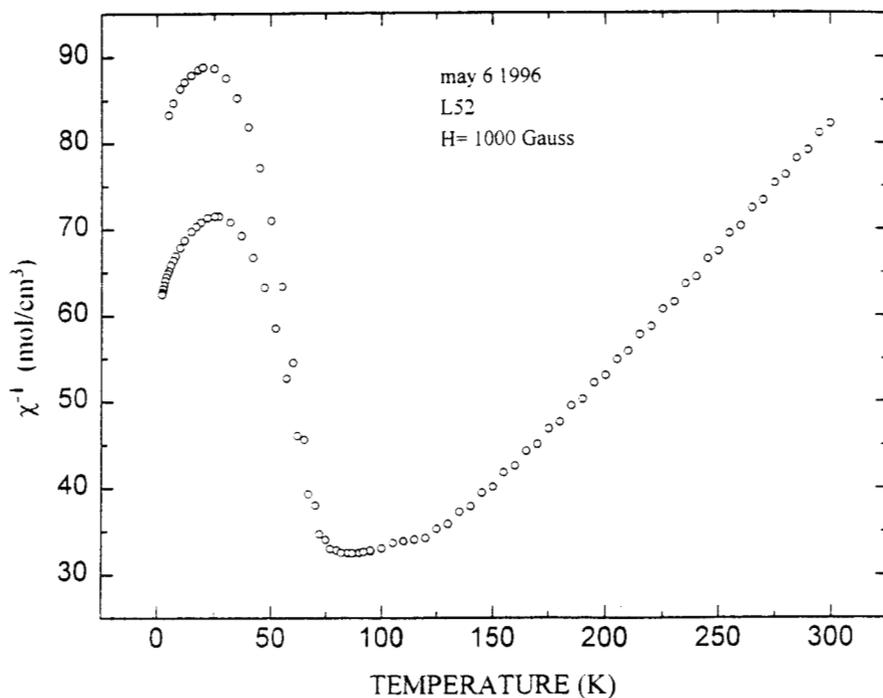


Figura 35.- Inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$

Las figuras 36-38 muestran la relación entre el momento magnético efectivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) en función de la temperatura T(K) para los mismos productos de intercalación

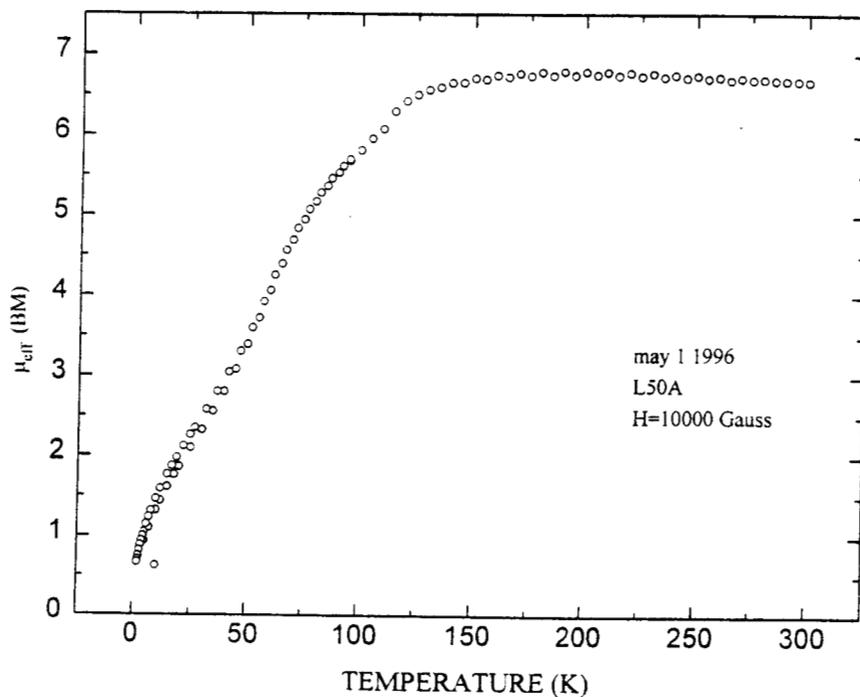


Figura 36.-  $\mu_{\text{eff}}$  vs temperatura para  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv.})_y$

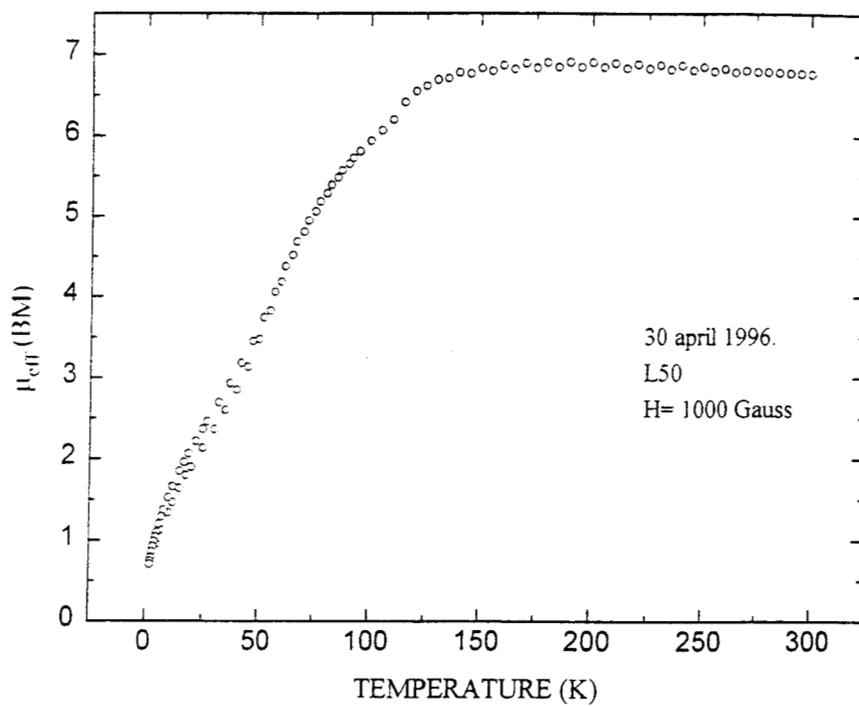


Figura 37.-  $\mu_{\text{eff}}$  vs temperatura para  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(3\text{-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$

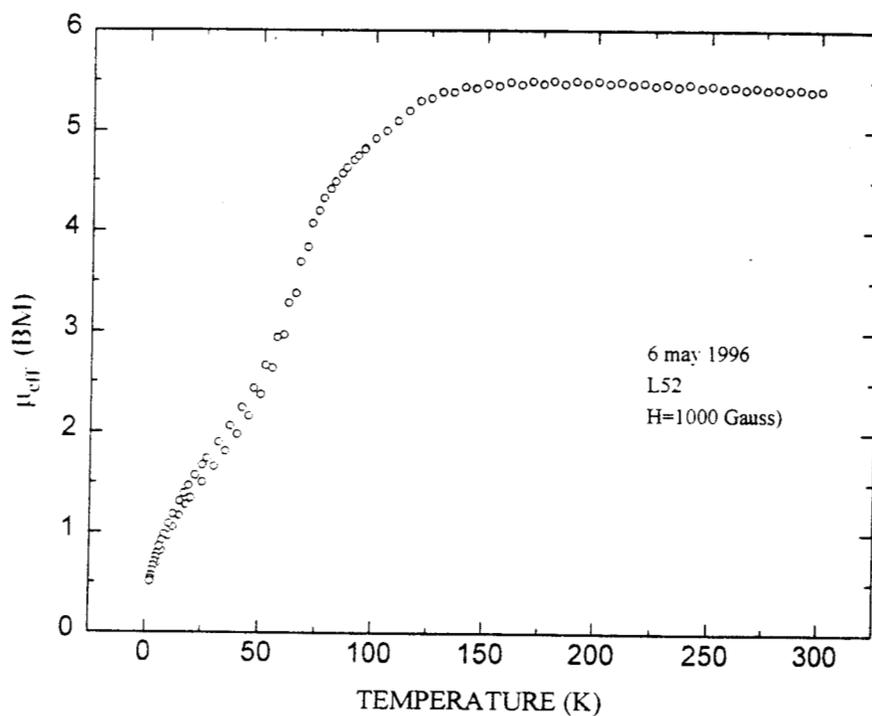


Figura 38.-  $\mu_{\text{eff}}$  vs temperatura para  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(4\text{-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})_y$

El valor de  $\mu_{\text{eff}}$  determinado en el primer caso  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$  (Figura 36) es 6.6BM, este valor es menor al esperado para un ion  $\text{Fe}^{2+}$  ( $g_J[J(J+1)]^{1/2} = 6.7\text{BM}$ ,  $g_J = 1.5$ ,  $J = 4$ ) de alto espín<sup>10</sup>, y esta dentro del intervalo esperado para iones metálicos divalentes de alto espín en un entorno casi octahedrico.

Para los otros dos productos de intercalación  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3-picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$  y  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$ , Figuras 37 y 38, los valores de  $\mu_{\text{eff}}$  determinados son 6.6 BM y 5.55 BM y presentan el mismo comportamiento.

#### IV.2.- Estudio de la variación de la imantación (M) en función de la temperatura T(K) y del campo magnético aplicado de: $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$ y $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$

Las Figuras 39 y 40 presentan los resultados obtenidos para la imantación (M) en función de la temperatura T(K), con un campo aplicado de  $H=1000$  G, para los compuestos intercalados con el 3 y 4 picolinio el comportamiento sigue siendo antiferromagnético.

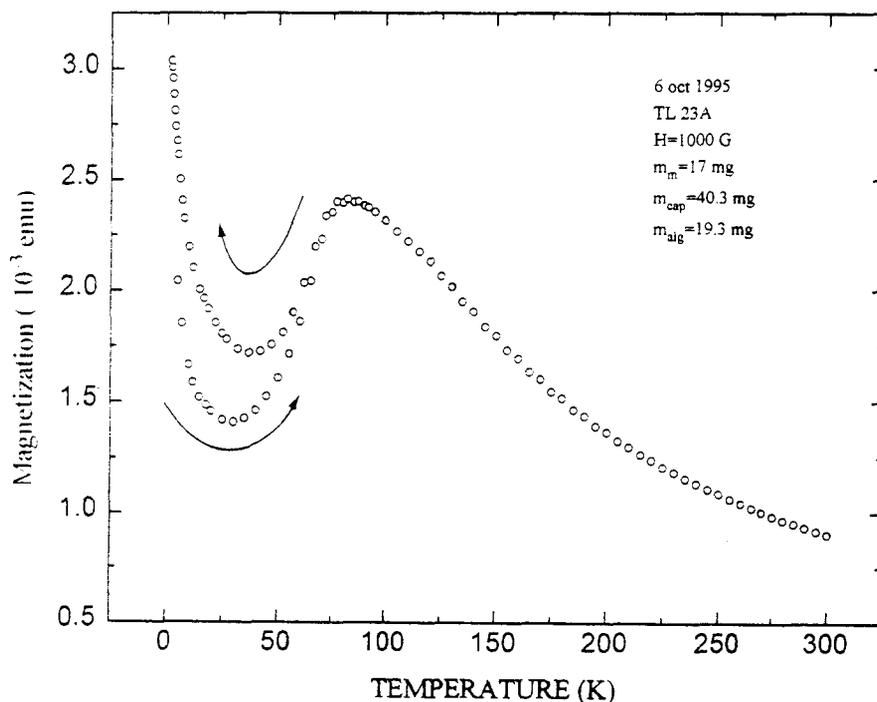


Figura 39.- Imantación(M) en función de la temperatura T(K) con  $H=1000\text{G}$  de  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3 picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$

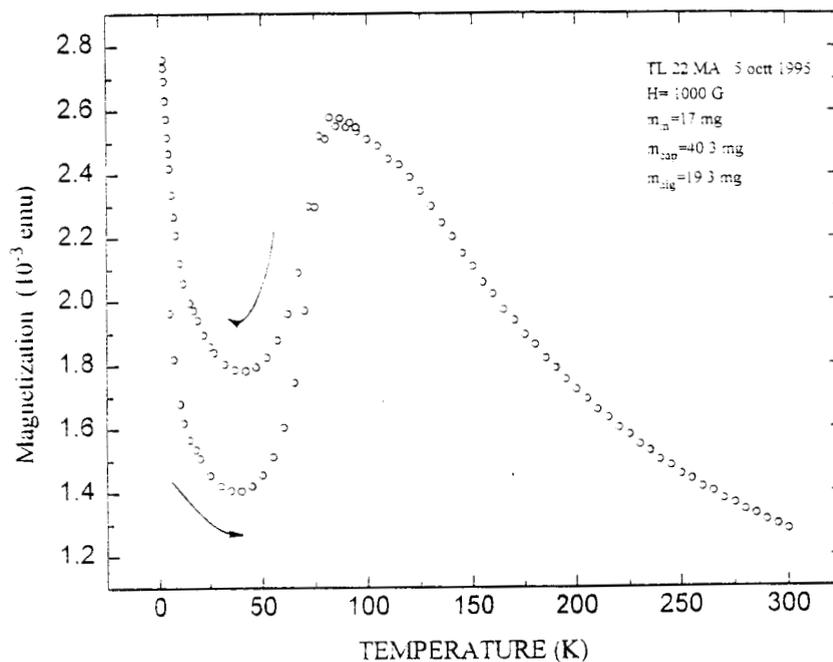


Figura 40.- Imantación (M) en función de la temperatura T(K) con H=1000G de  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$

En las Figuras 41 y 42 se presentan los resultados obtenidos para la variación de la imantación (M) en función del campo magnético (H) a una temperatura de 10K.

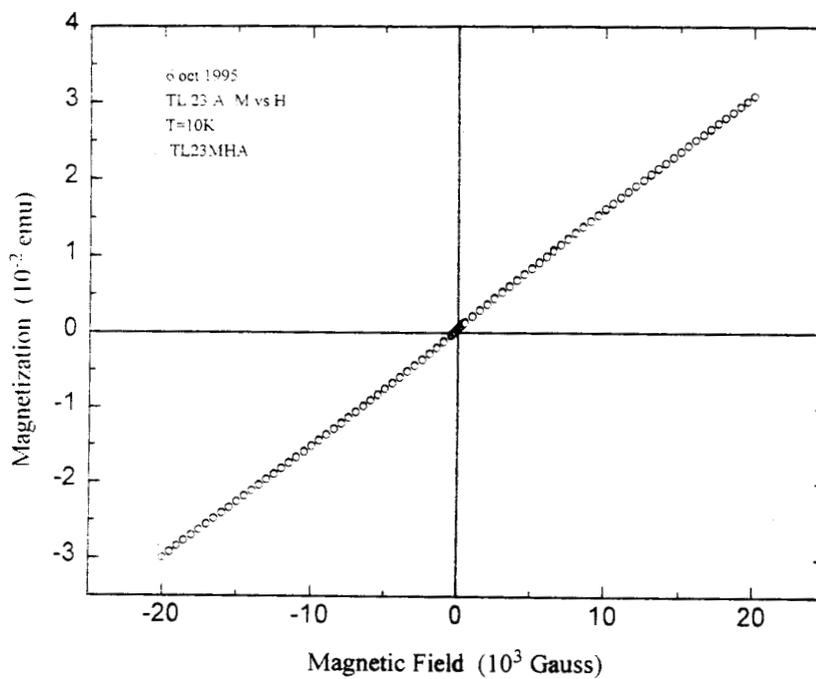


Figura 41.- Variación de la imantación (M) en función del campo magnético (H) de  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$  a 10K

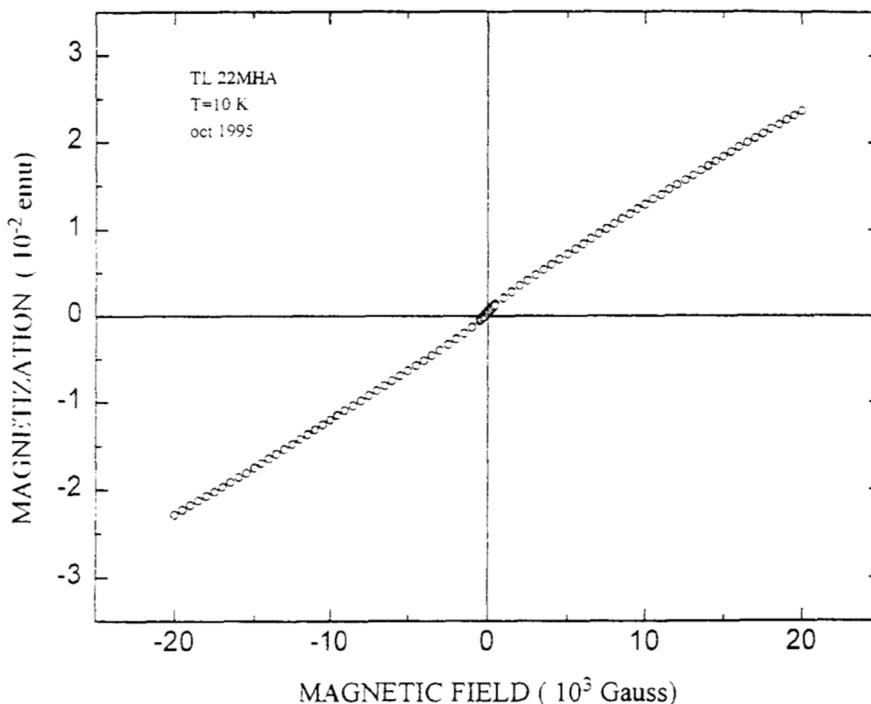


Figura 42.- Variación de la imantación (M) en función del campo magnético (H)  
 $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$  a 10K

En el primer caso, se confirma lo obtenido en los anteriores estudios de magnetismo, persiste un ordenamiento antiferromagnético, sin embargo en el caso del compuesto de intercalación  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$  se observa una ligera desviación a campos bajos. Lo que se podría realizar posteriormente es estudiar este compuesto de intercalación en la región antes mencionada.

**IV.3.- Estudio del inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de los compuestos de intercalación  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$ ,  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$   $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$  preparados por preintercalación de  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$**

En las Figuras 43-45 se presenta los resultados obtenidos en el estudio de la variación del inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la T(K), para los

compuestos intercalados por dos etapas (pre-intercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  y posterior intercambio por los clorhidratos de las piridinas sustituidas).

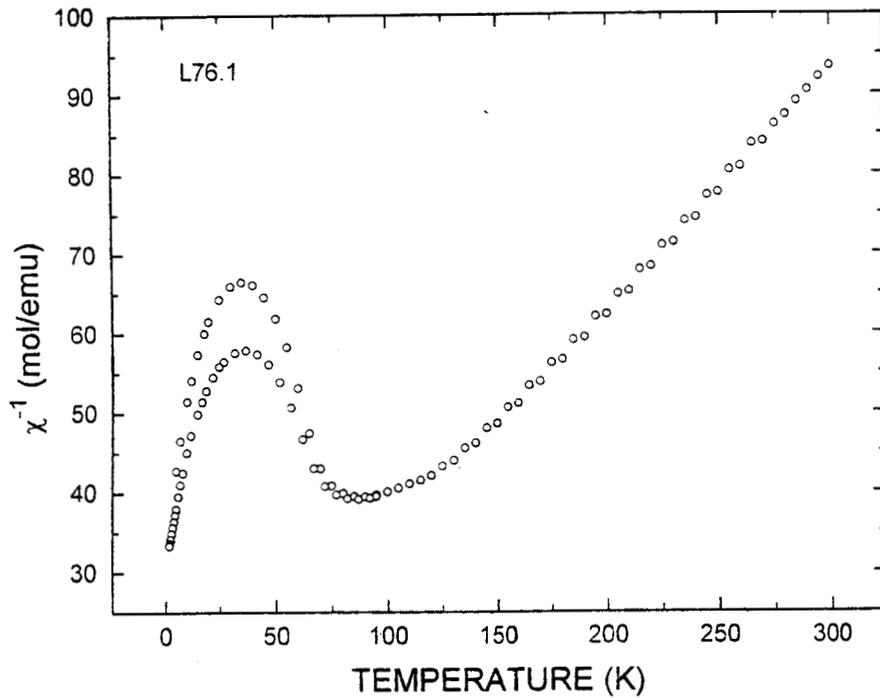


Figura 43.- Inverso de la susceptibilidad ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$

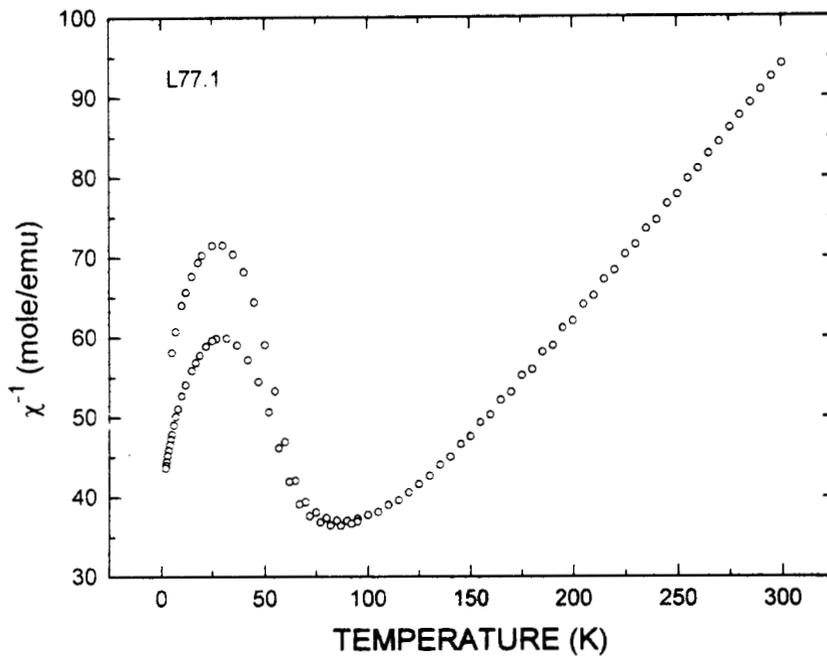


Figura 44.- Inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3-picolinio})_{0.24}(\text{solv.})_y$

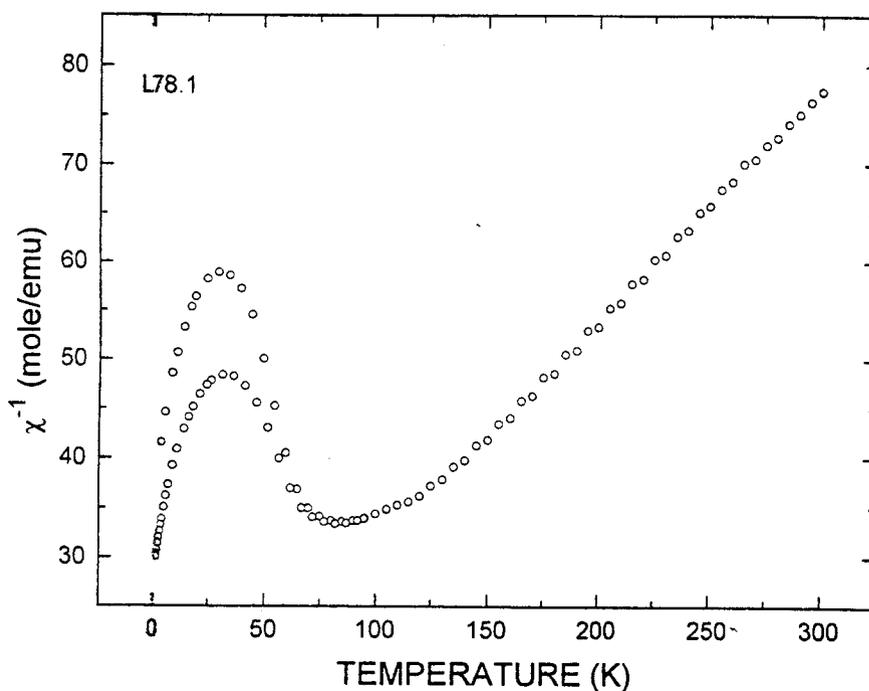


Figura 45.- Inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) en función de la temperatura T(K) de  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv.})$  y

Como se puede observar, el comportamiento magnético sigue siendo antiferromagnético, se presentan las mismas características generales que cuando la intercalación de los clorhidratos de picolinio es directa.

Las temperaturas de Neél para los compuestos de intercalación preparados en dos etapas son menores  $\approx 78\text{K}$ ,  $\approx 85\text{K}$  y  $\approx 81\text{K}$  respectivamente.

Generalmente, la creación de lagunas en el espacio intralaminar lleva a un ordenamiento ferromagnético en este tipo de fases laminares<sup>5</sup>, sin embargo los resultados obtenidos muestran claramente que este fenómeno no se presenta cuando se trabaja con clorhidratos de 2, 3 y 4 picolina, existe una creación de lagunas pero no lo suficiente en número como para modificar las propiedades magnéticas. En esta parte del trabajo se sospechó que había entonces la formación de FeS en el transcurso de las reacciones de intercalación (vía directa e indirecta), por lo que se procedió a realizar un estudio de espectroscopía Mossbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , y poder conocer si existe hierro en diferentes sitios (entornos)

**IV.4.- Estudio por espectroscopía Mossbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , en los compuestos intercalación  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$ ,  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$  y  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$**

Las Figuras 46 - 48 muestran los resultados obtenidos en el estudio de Mossbauer para los tres compuestos de intercalación preparados por intercambio directo. En todos los espectros los puntos marcados con (+) son puntos experimentales y la línea continua representa el ajuste utilizando curvas Lorentzianas.

El espectro Mossbauer para la fase pura  $\text{FePS}_3$  ha sido determinado<sup>30</sup>. Como se observa, cada uno de los tres productos intercalados presenta tres dobletes, la intensidad de cada doblete varía según la molécula intercalada

Los espectros de  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2-picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$ ,  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$  y  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4-picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$ , se muestran en las figura 46-48, el doblete C se ha asignado a especies  $\text{Fe}^{3+}$ , el desplazamiento isomérico (0.336-0.337) es comparable a aquellos experimentalmente observados en otros compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$ , y se encuentra reportado en intercalaciones de aminas en la fase de hierro<sup>30</sup> se ha propuesto que estas especies se encuentran dentro de la lámina. también se ha sugerido que el origen del doblete C se debe a la presencia de partículas superparamagnéticas de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

El doblete B tiene un desplazamiento isomérico en un intervalo entre 0.7-0.754mm/s, (valor cercano al obtenido en la fase pura), pero con un desplazamiento cuadrupolar más grande entre 2.03 - 2.24mm/s, cercano al reportado<sup>30</sup> y que se asigna a iones  $\text{Fe}^{2+}$  en un entorno distorcionado como el de  $\text{FePS}_3$ .

El doblete A, tiene un desplazamiento isomérico entre 0.053-0.084mm/s y un desdoblamiento cuadrupolar entre 1.877 - 2.019 mm/s que actualmente es difícil asignar, sin embargo se sospecha que se debe a la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ .

El mismo tipo de análisis se deberá en los compuestos intercalados por pre-intercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ .

En la Tabla 10 se presentan los parámetros Mössbauer de los productos obtenidos y la intensidad relativa de cada doblete.

Composición		$\delta$ ( $\text{mms}^{-1}$ )	$\Delta E_q$ ( $\text{mms}^{-1}$ )	Intensidad relativa %
$\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$	A	0.084	2.019	29.84
	B	0.719	2.247	17.08
	C	0.336	0.637	53.08
$\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$	A	0.071	1.902	19.86
	B	0.7	2.142	12.68
	C	0.336	0.642	66.47
$\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4picolinio})_{0.23}(\text{solv})_y$	A	0.053	1.877	20.56
	B	0.754	2.063	26.70
	C	0.337	0.626	52.74

Tabla 10.- Parámetros obtenidos por espectroscopía Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  para los compuestos de intercalación

Los datos del análisis elemental indican que existe una pequeña pérdida  $\text{Fe}^{2+}$  y la cantidad de azufre es menor de lo esperada, por lo que se puede sospechar la formación de  $\text{FeS}$ .

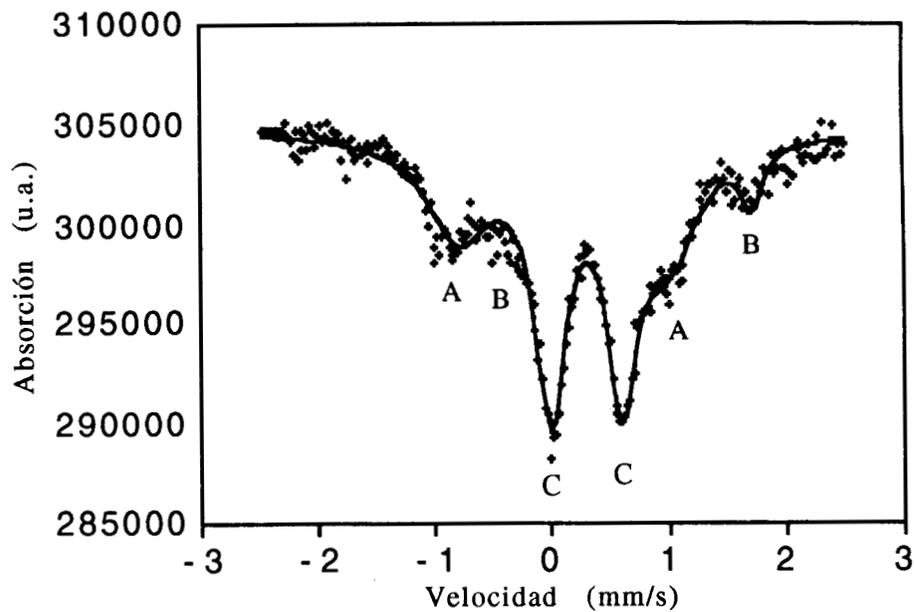


Figura 46.- Espectro Mössbauer de  $\text{Fe}_{0.88}\text{PS}_{2.82}(\text{2picolinio})_{0.17}(\text{solv})_y$

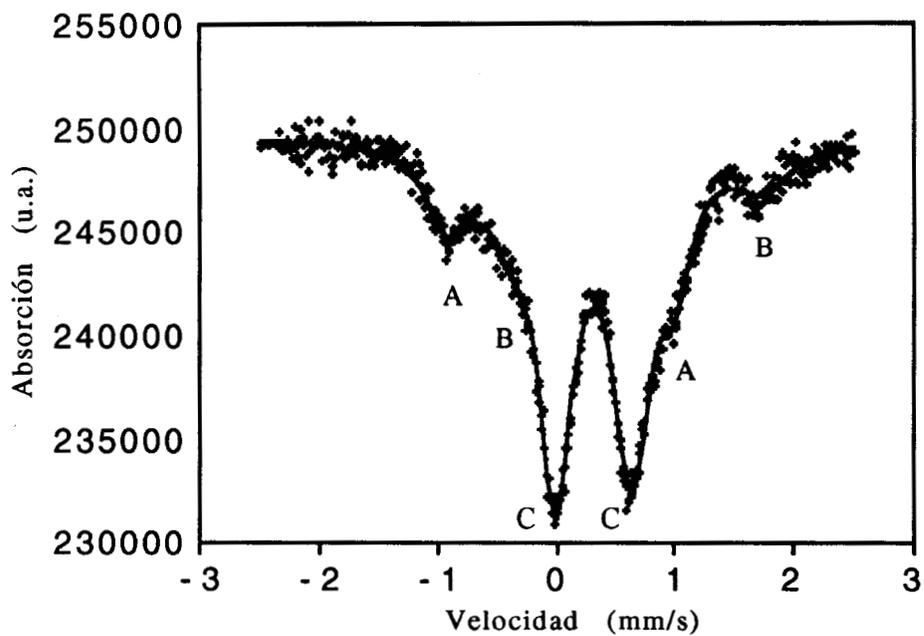


Figura 47.- Espectro Mössbauer de  $\text{Fe}_{0.95}\text{PS}_3(\text{3picolinio})_{0.24}(\text{solv})_y$

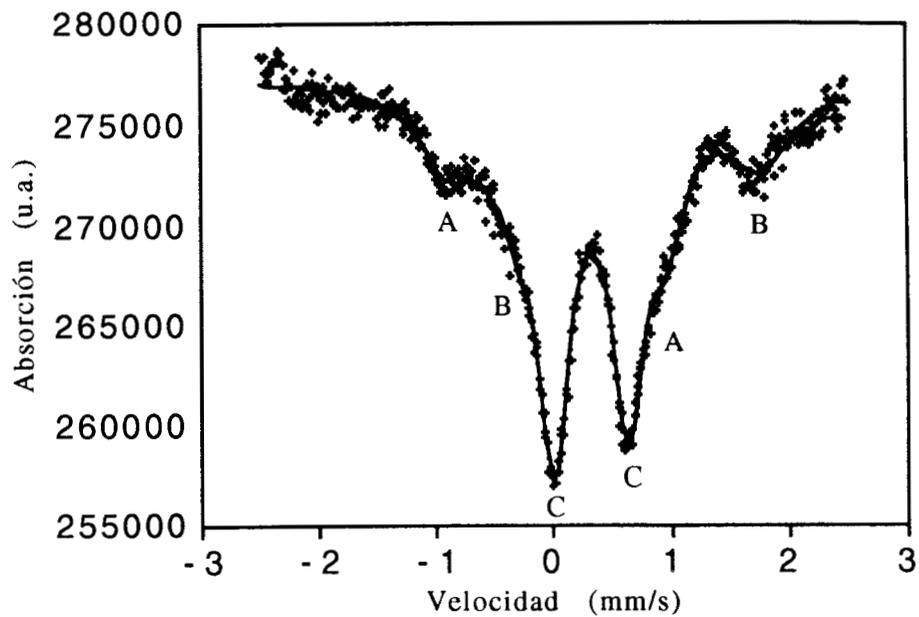


Figura 48.- Espectro Mössbauer de  $\text{Fe}_{0.89}\text{PS}_{2.86}(\text{4picolinio})_{0.23}(\text{solvo})_y$

## V.- CONCLUSIONES

Usando el método de intercambio iónico se sintetizaron y caracterizaron diferentes compuestos laminares, estables al aire y fáciles de manipular.

Los resultados en espectroscopía infrarroja muestran las vibraciones características de moléculas visitantes en  $\text{FePS}_3$ . Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, indican que se llevó a cabo la intercalación de las especies orgánicas, (incremento en la distancia interlaminar  $\sim 3.5\text{\AA}$ ) correspondiente al radio de van der Waals de cada una de las moléculas visitantes, este aumento indica que las moléculas intercaladas podrían estar orientadas de manera paralela con respecto a las láminas.

En el caso de la intercalación de los iones picolinio en dos etapas (preintercalación con  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ) los resultados finales en espectroscopía IR y difracción de rayos X son los mismos que cuando la intercalación es directa, lo que demuestra que el intercambio de moléculas visitantes, usando intercambio iónico es una ruta de síntesis conveniente

En este trabajo se reportan los análisis químicos obtenidos, que muestran la creación de lagunas en la red aceptora laminar  $\text{FePS}_3$ , sin embargo la relación estequiométrica entre la especie visitante y la red aceptora no es la ideal (formación suficiente de lagunas metálicas) para modificar las propiedades magnéticas y obtener compuestos ferromagnéticos.

Los nuevos productos de intercalación presentan un orden antiferromagnético a bajas temperaturas, es importante mencionar que el tipo de interacción antiferromagnética es menor que el de la fase pura aun cuando se piensa que la interacción entre los iones  $\text{Fe}^{2+}$  sigue siendo importante. La espectroscopía Mossbauer revela la existencia de un sitio de Fe (II) y de dos sitios de Fe(III).

La intercalación ofrece numerosas perspectivas en el dominio de materiales moleculares.

## ANEXO I

A continuación se mencionan algunas de las técnicas utilizadas en la caracterización de los compuestos de intercalación.

### A- Espectroscopía Mössbauer.

#### Efecto Mössbauer.

En 1958 R. Mössbauer determinó que la fluorescencia nuclear era fácilmente observable, mediante el hecho de enfriar tanto a la fuente como al absorbedor a 90K (la fuente era el isótopo radiactivo del osmio,  $^{191}\text{Os}$ , que en su decaimiento produce los isómeros radiactivos y estables de  $^{191}\text{Ir}$ , el absorbedor era iridio metálico ordinario que contiene 39% del isótopo estable  $^{191}\text{Ir}$ ). Es evidente, en estas condiciones, que una fracción significativa de los núcleos emisores y absorbedores están lo suficientemente ligados a la red de los granos cristalinos del metal como para que los núcleos que retroceden no sean los núcleos individuales, sino la red cristalina completa o al menos fracciones sustanciales de ésta, que consisten en un gran número de átomos.

Entonces se tiene, en efecto, la emisión y la absorción de radiación sin retroceso. Este fenómeno se conoce como efecto Mössbauer.

La espectroscopía Mössbauer difiere de los otros métodos espectroscopicos (RMN, RPE, IR ). Por este metodo las transiciones son dentro del núcleo, e involucran absorción y emisión de rayos  $\gamma$ . Esencialmente proporciona una forma de espectroscopía que posee un poder de resolución intrínseca mucho más alta que otra forma de espectroscopía (la técnica es también algunas veces llamada espectroscopía de resonancia nuclear  $\gamma$ ). La espectroscopía de resonancia Mössbauer, se lleva a cabo entre los nucleos del mismo tipo en la fuente y en la muestra, en virtud de la radiación  $\gamma$  de retroceso. Cuando un átomo en reposo emite un fotón de rayos  $\gamma$  este retrocede con energía cinética:

$$R = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$

donde: M es la masa de la muestra que emite la radiación y c es la velocidad de la luz.

El fotón tiene la energía  $E_\gamma = E_0 - R$  ( $E_0$ = energía de la transición nuclear). Similarmente cuando el proceso de absorción es en otro átomo, para una absorción

resonante que se lleve a cabo, el fotón incidente debe tener energía :  $E_{\gamma} = E_0 + R$ . En general, es de esperarse que a causa del movimiento térmico y el efecto Doppler la línea resonante sea pequeña. Si no ocurre intercambio de energía con los alrededores en estos procesos de transición nuclear, el resultado será que las líneas sean intensas<sup>32</sup>.

### Efecto de retroceso.

La palabra clave encontrada en espectroscopía Mössbauer es "retroceso-libre". Si un isótopo está fijado en un sólido puede emitir radiación  $\gamma$  de energía relativamente baja sin la creación o aniquilación alguna de fonones (vibraciones de red cuantizadas), ó en otras palabras, intercambiando alguna energía en los procesos de transición  $\gamma$ . Los rayos  $\gamma$  llevan la energía total de la transición y pueden ser absorbidos en los procesos contrarios, de nuevo, por supuesto, en una manera de retroceso libre

Así la resonancia puede ocurrir entre dos núcleos como se muestra en sus estados excitado y basal en la figura 49. La separación representa la energía de transición nuclear  $E_0$ . Las dos flechas remarcadas que conectan los estados nucleares excitado y basal, representan el estado de resonancia real<sup>32</sup>.

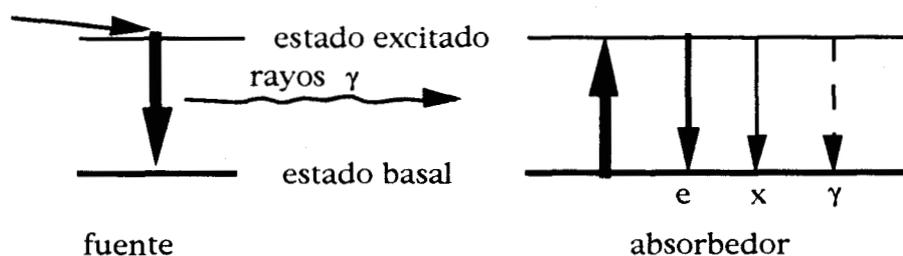


Figura 49.- Representación esquemática de las transiciones de resonancia nuclear entre los estados excitados y basal en dos núcleos (flechas sombreadas). También se muestran los modos de des-excitación no resonantes en el absorbente.

### Efecto Doppler.

No hay una manera directa de concordar el cuanto emitido a la energía necesaria para excitar al absorbente. La concordancia se logra usando el efecto Doppler por introducción de movimiento relativo controlado de la fuente y el absorbente. De esta manera las líneas trazadas son entonces intensas. Esto ayuda a explicar por qué las diferencias de energía en espectroscopía Mössbauer se registran en las nada familiares unidades de mm/s<sup>33</sup>.

### Fuentes utilizadas.

Una gran cantidad de elementos, con números atómicos entre 25 y 96 tienen isótopos que pueden utilizarse en la espectroscopía Mössbauer. Los elementos con números atómicos más altos no se usan debido a que las energías de las transiciones nucleares son también altas. Los compuestos "fuente" favorables deben ser elegidos con cuidado, deben ser materiales bien definidos y reproducibles y deben dar líneas intensas así como una estructura tan pequeña como sea posible. Las fuentes disponibles de radiación son núcleos excitados del mismo isótopo formados en el curso del decaimiento radiactivo. En la Tabla 11 se presentan algunos núcleos utilizados en la espectroscopía Mössbauer<sup>32</sup>.

Isotope	$a$ [%]	$E_0$ [keV]	$t_{1/2}$ [ns]	$I_c$	$I_s$
1. <sup>57</sup> Fe	2.19	14.4125	97.81	3/2	1/2
	2.19	136.46	8.7	5/2	1/2
2. <sup>119</sup> Sn	8.58	23.871	17.75	3/2	1/2
3. <sup>151</sup> Eu	47.82	21.64	9.7	7/2	5/2
4. <sup>125</sup> Te	6.99	35.46	1.48	3/2	1/2
5. <sup>121</sup> Sb	57.25	37.15	3.5	7/2	5/2
6. <sup>129</sup> I	(radioactive)	27.77	16.8	5/2	7/2
7. <sup>197</sup> Au	100	77.35	1.90	1/2	3/2
8. <sup>161</sup> Dy	18.88	25.65	28.1	5/2	5/2
	18.88	43.84	920	7/2	5/2
	18.88	74.57	3.35	3/2	5/2
9. <sup>237</sup> Np	(radioactive)	59.537	68.3	5/2	5/2
10. <sup>170</sup> Yb	3.03	84.262	1.60	2	0

Tabla 11.- Propiedades relevantes de algunos isótopos utilizados en espectroscopía Mössbauer.

### Espectrofotómetro Mössbauer.

El montaje experimental de un espectrómetro Mössbauer es bastante sencillo. La fuente se mueve hacia el absorbedor con una velocidad  $v$  mediante un mecanismo

electromagnético de velocidad que puede ser por ejemplo un disco giratorio,(figura 50).

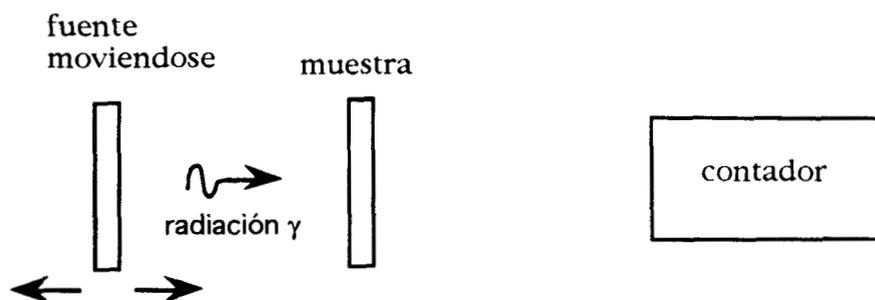


Figura 50.- Diagrama esquemático de un espectrometro Mössbauer.

La intensidad de los rayos  $\gamma$  es medida como función de la velocidad. En la siguiente figura se muestra un espectro típico de un singlete o la transición  $I(1/2) \rightarrow I(3/2)$ .

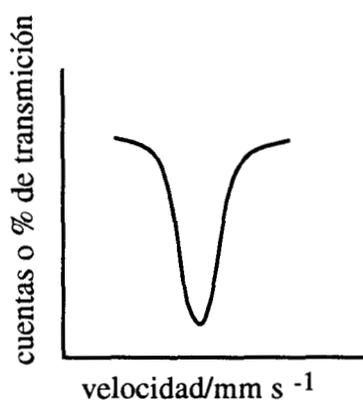


Figura 51.- Representación típica de un espectro Mössbauer.

El convenio de signos es que una velocidad positiva indica que la fuente se acerca al absorbedor, mientras que la negativa significa que la fuente se aleja del absorbedor<sup>33</sup>. Existe una velocidad típica para la cual ocurre la máxima absorción de energía por el absorbedor. Esta velocidad define al desplazamiento isomérico. Esto es el centro del espectro.

## Interacciones Hiperfinas

Basicamente, existen dos interacciones entre el núcleo atómico y su entorno químico que cambian la energía de absorción<sup>34</sup>: 1) la eléctrica, que produce un desplazamiento y desdoblamiento en las líneas de resonancia y 2) la magnética, que producen el efecto Zeeman o desdoblamientos magnéticos de las líneas de resonancia. Estos efectos nos proporcionan información química de la muestra en estudio.

### Desplazamiento Isomérico.

En una experiencia Mössbauer, estamos tratando con núcleos inmersos en una nube electrónica. La interacción electrostática entre el núcleo y sus electrones de tipo s puede desplazar los niveles de energía nuclear como se muestra en la Figura 52. Si hay cualquier diferencia en las configuraciones electrónicas de las inmediaciones de los núcleos de la fuente y el absorbente, la condición de resonancia se modifica y no se presenta la resonancia<sup>35</sup>. Para que se lleve a cabo la resonancia o la absorción de energía, se requiere modular la energía de absorción por el efecto Doppler, esto es, moviendo la fuente con respecto al absorbente con cierta velocidad.

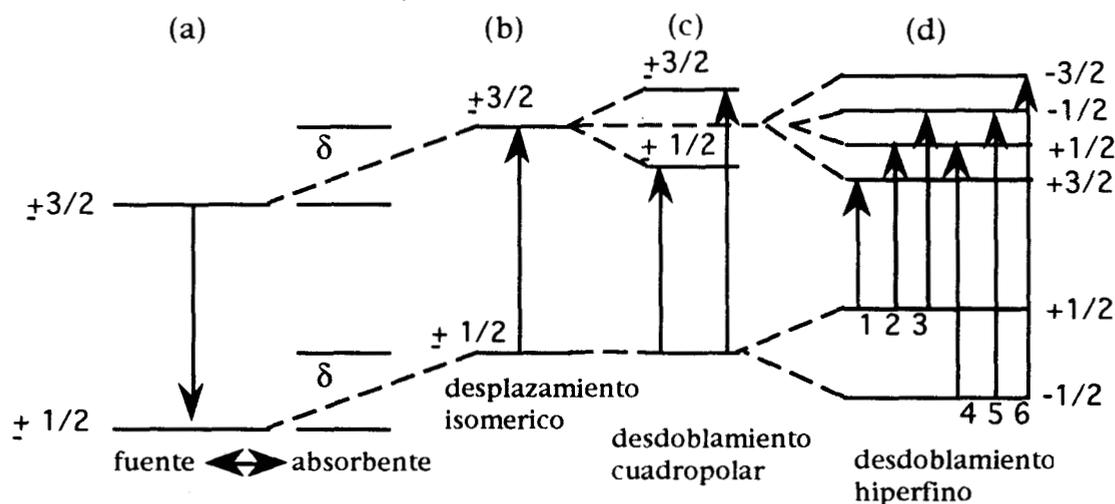


Figura 52.- (a) Fuente de emisión de rayos  $\gamma$ . (b) Absorción de rayos  $\gamma$ . (c) Desdoblamiento cuadrupolar. (d) patrón hiperfino de 6 líneas para un absorbente policristalino.

El desplazamiento isomérico es una magnitud relativa, su utilidad radica en que se pueden comparar un cierto número de compuestos con el mismo átomo en estudio con respecto al entorno químico del átomo en la fuente o con respecto a otro compuesto de ese mismo átomo. Una representación, aproximada, de los intervalos de los desplazamientos isoméricos encontrados para compuestos de hierro, se presenta en la Figura 53. Las configuraciones más comunes se encuentran sombreadas<sup>33</sup>.

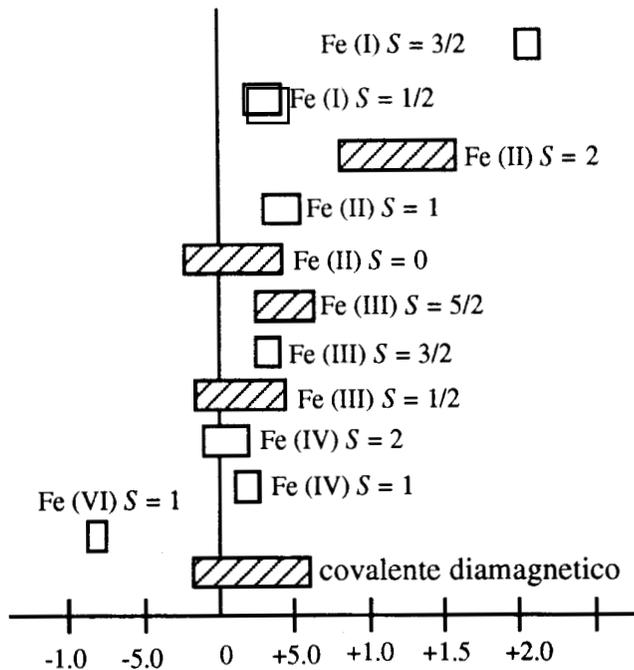


Figura 53.- Intervalos de los desplazamientos isoméricos encontrados en compuestos de hierro.

### Desdoblamiento Cuadrupolares.

El efecto del desdoblamiento cuadrupolar sucede cuando un estado nuclear con  $I > 1/2$  se desdobla debido a la influencia del gradiente del campo eléctrico no esféricamente simétrico. Para  $^{57}\text{Fe}$   $I_e$  se desdobla en dos estados no degenerados<sup>35</sup> (ver Figura 52). Este gradiente depende de la carga eléctrica distinta de la de tipo s y es muy dependiente del estado de oxidación del átomo Mössbauer.

### Desdoblamiento Hiperfino.

Además del desdoblamiento cuadrupolar, los niveles de energía nuclear pueden también desdoblarse por el efecto Zeeman, debido a la presencia de un campo

magnético producido por los electrones que rodean al núcleo atómico (por ejemplo: en el caso de sustancias ferromagnéticas, ferrimagnéticas y antiferromagnéticas), o por un campo magnético externo inducido<sup>35</sup>, ver figura 52.

La comparación de los parámetros Mössbauer de una serie de compuestos relacionados proporcionan conclusiones cualitativas acerca de la simetría de los átomos. El espectro Mössbauer puede darnos información sobre: estados de oxidación, simetría, covalencia de los enlaces e interacciones magnéticas de los átomos entre otras cosas<sup>34</sup>.

A continuación se dan algunos fundamentos de la espectroscopía Mössbauer<sup>35</sup> para hierro-57.

El espectro de  $^{57}\text{Fe}$  involucra la transición  $I_g=1/2$  a  $I_e=3/2$  ( $g$ =estado basal;  $e$ =excitado) la cual es de una energía de 14.41 KeV. En la configuración usual de la fuente de  $^{57}\text{Co}$  con una vida media de 270 días se coloca en una matriz inerte como paladio, rodio, etc.

El  $^{57}\text{Co}$  decae por procesos nucleares a el núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  dando un rayo  $\gamma$  de 136.32 KeV. El átomo excitado resultante de  $^{57}\text{Fe}$ , con  $I_e=5/2$  posteriormente decae ya sea a  $I=3/2$  o  $I=1/2$ , la transición  $I_e=3/2$  a  $I_g=1/2$  es usado para excitar al  $^{57}\text{Fe}$  en el absorbedor (material de estudio). El proceso de decaimiento se muestra en la figura 54.

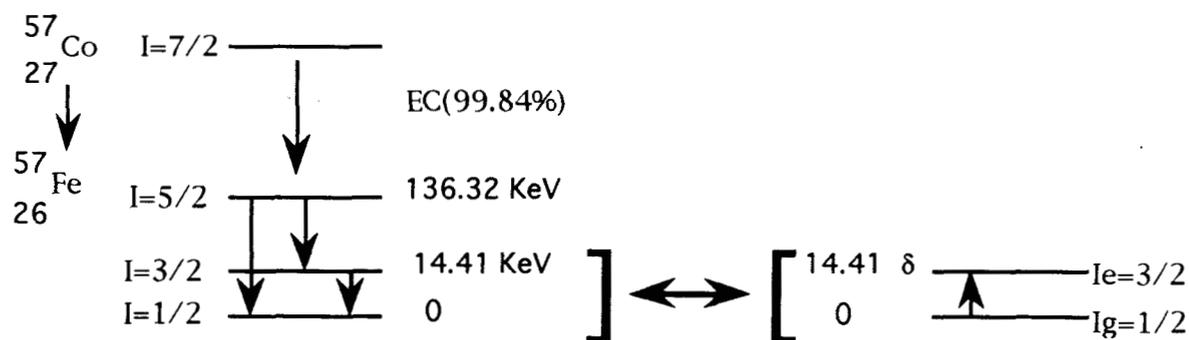


Figura 54. Esquema del decaimiento de la fuente y absorción resonante (indicado por una doble flecha).

## B. - Magnetómetro SQUID.

Cuando se va a considerar un material magnético, es necesario definir las cantidades que representan la respuesta de ese material a un campo magnético aplicado.

Estas cantidades son el momento magnético y la imantación. Es entonces que podemos considerar otra cantidad que es la susceptibilidad.

Un SQUID esta formado por un anillo superconductor que tiene una junta débil. El SQUID es un equipo eléctrico que puede ser considerado como análogo a un transistor. Sin embargo, mientras el transistor es capaz de amplificar pequeñas señales eléctricas en otras muy grandes, el SQUID es capaz de amplificar pequeños cambios en campo magnético, aun en presencia de grandes campos magnéticos estáticos, en una gran señal eléctrica<sup>36</sup>.

Hoy en día los SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices, por sus siglas en inglés) son los magnetómetros de más alta resolución<sup>37</sup>, estos detectan campos tan debiles como  $10^{-14}$  Tesla, ( $10^{-10}$  Gauss) (ver figura 55).

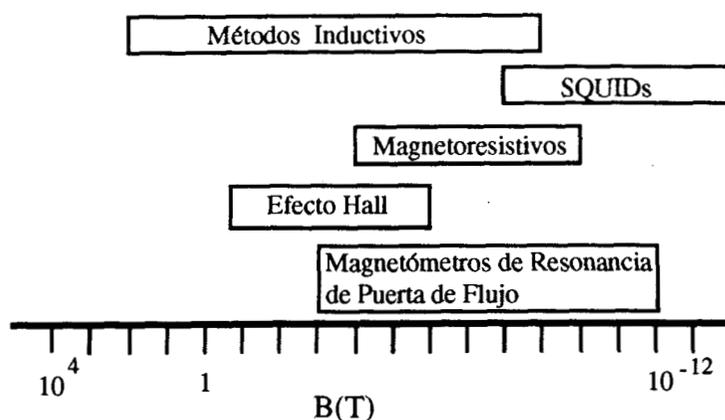


Figura 55.- Diferentes equipos de medición del campo indicando su grado de alcance.

### Tipos de Magnetismo

De manera general hay 5 tipos básicos de magnetismo normalmente: (1) diamagnetismo, (2) paramagnetismo, (3) ferromagnetismo, (4) ferrimagnetismo y (5) antiferromagnetismo, en esta lista el metamagnetismo no es incluido debido a que es meramente un fenómeno en el cual el antiferromagnetismo es remplazado por ferromagnetismo sobre la aplicación de un fuerte campo magnético o una disminución en temperatura.

De manera sencilla, un sólido se dice ser diamagnético si este es repelido por un imán permanente y ser paramagnético, ferromagnético o ferrimagnético si este es atraído. Una manera conveniente de definir los primeros cuatro tipos de magnetismo es usar la susceptibilidad o permeabilidad relativa como sigue:

Criterio para clasificación	Diamagnetismo	Paramagnetismo	Ferro o Ferrimagnetismo
Susceptibilidad	<0	$\geq 0$	$\gg 0$
Permeabilidad relativa	<1	$\geq 1$	$\gg 1$

En la tabla periódica, grupos de elementos muestran ciertos tipos de magnetismo. Por ejemplo, los gases inertes y metales como Cu, Ag y Au son diamagnéticos, metales alcalinos (Li, Na, K y Rb) y metales de transición (excepto Fe, Co y Ni) son paramagnéticos, los metales de transición del grupo del hierro y metales lantanidos son ferromagnéticos etc. Ferrimagnetismo existe solamente en compuestos y aleaciones debido a que involucra al menos 2 momentos magnéticos  $\mu_A$  y  $\mu_B$  contenido por iones de diferentes especies. El alineamiento de momentos magnéticos en un antiferromagnético simple es mostrado en la figura 56c en comparación con aquellos de materiales paramagnéticos y ferromagnéticos<sup>38</sup>.

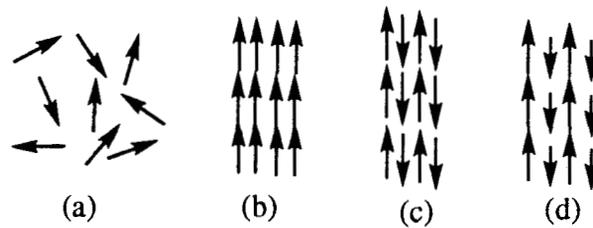


Figura 56.- Disposición de espín en un cristal o dominio ilustrando: (a) paramagnetismo, (b) ferromagnetismo, (c) antiferromagnetismo y (d) ferrimagnetismo.

**BIBLIOGRAFIA.**

- 1.- J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Science*, **252**, (1991) 1415-1417.
  - 2.- H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean and O. Kahn, *Science*, **261**, (1993) .
  - 3.- T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **262**, (1993) 1554-1557.
  - 4.-L. Lomas, A. Leautic, J.P. Audierè and R. Clement, *Materials Science Forum*, **91-93**, (1992) 641-646.
  - 5.-R. Clement, L. Lomas and J. P. Audiere, *Chem. Mater.* **2**, 6, (1990) 641-643.
  - 6.- R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Ed. Engl.* **19**, (1980) 983-1003.
  - 7.- Dermot O'Hare "Inorganic Intercalation Compounds" en *Inorganic Materials* editado por Duncan W. Bruce y Dermot O'Hare Editorial John Wiley & Sons, (1992) 167-231.
  - 8.-W. Klingen, R. Ott, and H. Z. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.***396**, 271, (1973).
  - 9.-W. Klingen, R. Ott, and H. Z. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.***401**, 97, (1973).
  - 10.- B. E. Taylor, J. Steger and A. Wold, *J. Solid State Chem.* **7**, (1973), 461-467.
  - 11.- R. Brec, *Solid State Ionics*, **22**,3, (1986) 93-124.
  - 12.-M. Wangbo, R. Brec,G. Ouvrard, and J. Rouxel, *Inorg. Chem.* **24**, (1985) 2459.
  - 13.- R. Brec, D. M. Schleich, G. Ouvrard, A. Louisy and J. Rouxel, *Inorg. Chem.* **18**, 7, (1979) 1814-1818.
  - 14.- R. Clement and M. L. H. Green, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* (1979) 1566-1568.
  - 15.- G. A. Fatseas, M. Evain, G. Ouvrard, R Brec and M. H. Whangbo, *Phys. Rev.B* **35**, 7, (1987) 3082-3087.
  - 16.-R. Clement, M Doeuff and C. Gledel, *J. Chim. Phys.* **85**, (1988) 1053.
  - 17.-R. Clement, O. Garnier and J. Jegoudez, *Inorg. Chem.* **25**, 9, (1986) 1404-1409.
-

- 18.- H. Falius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **356**, 189, (1968).
  - 19.- R. Clement, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 647-648.
  - 20.- F. S. Khumalo and H. P. Hugues, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5375.
  - 21.- P. A. Joy and S. Vasudevan, *Phys. Rev. B* **46**, 9, (1992) 5425-5432.
  - 22.- R. Clement, I. Lagadic, A. Léaustic, J. P. Audiere and L. Lomas, *Chemical Physics of Intercalation II NATO ASI*, 1993, 315.
  - 23.- J. S. O. Evans, D. O'Hare and R. Clement, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8, (1995) 4195.
  - 24.- R. Clement, *ACS Symposium Series n° 585, Hybrid Organic-Inorganic Composites Ed. by J. E. Mark, C. Y-C. Lee and P. A. Bianconi, American Chemical Society. Washington D. C. 1995. Capitulo 4.*
  - 25.- L. F. Fieser and M. Fieser, "Reagents for Organic Synthesis" John Wiley & Sons Inc. (1967) pag.964.
  - 26.- C. Sourisseau, J. P. Forgerit and Y Mathey, *J. Solid State Chem.* **49**, (1983) 134-149
  - 27.- P. A. Joy and S Vasudevan, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 20, (1992) 7797-7801.
  - 28.- N. B. Colthup, L. H. Daly and S. E. Wiberley "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" Third Edition Academic Press, Inc. (1990).
  - 29.- M. S. Whittingham. *Mat. Res. Bull.* **13**, 8, (1978) 775-782 .
  - 30.- P. A. Joy and S Vasudevan, *Chem. Mater.* **5**, (1993) 1182-1991.
  - 31.- A. Léaustic, J. P. Audiere, P. G. Lacroix, R. Clement, L. Lomas, A. Michalowicz, W. R. Dunham and A. H. Francis, *Chem. Mater.* **7**, 6, (1995) 1103-1111.
  - 32.- U. Gonser, "Mössbauer Spectroscopy in Materials Science" en *Physics of New Materials* editado por Francisco E. Fujita, Spring Verlag. (1994).
  - 33.- E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin and S. Craddock, "Structural Methods in Inorganic Chemistry" CRC PRESS. Second Edition (1991).
-

- 34.- A.Vértes, L. Korecz and K. Burger, "*Mössbauer Spectroscopy*" Elsevier Scscientific Publishing Company (1979).
- 35.- R. H. Herber and H. Eckert, "*Chemical Mössbauer Spectroscopy*" Editado por R. H. Herber. Plenum 1984.
- 36.- C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **29**, 203, (1982) 224.
- 37.- Derek Craik, "*Magnetism. Principles and Applications*", John Wiley and Sons. (1995).
- 38.- C. Chen, "*Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials*" Dover Publications. (1986).