

✓
"DERIVADOS AMINADOS DE FOSFATO DE
ZIRCONIO (IV). SINTESIS Y CARACTERIZACION"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN QUIMICA

PRESENTA:

Q. LAURA R. LORTIZ ESQUIVEL

1754

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL AREA DE QUIMICA INORGANICA DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA-IZTAPALAPA, BAJO LA DIRECCION DEL DR. ANTONIO
CAMPERO CELIS.

AGRADECIMIENTOS

AL DR. ANTONIO CAMPERO CELIS Y A LA DRA. YOLANDA ORTIZ AVILA
POR SU VALIOSA AYUDA EN ESTE TRABAJO.

AL DR. JOSE ANTONIO CHAMIZO.

AL M. EN C. GERARDO MUNOZ.

A ADRIANA, AMPARO, ALICIA Y MIGUEL ANGEL.

AL JURADO:

DR. ANTONIO CAMPERO C.

DR. CLEMENTE SANCHEZ

DR. MARCO ANTONIO QUIROZ A.

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA (CONACYT) POR LA
BECA DE MAESTRIA OTORGADA.

Y A TODAS LAS PERSONAS QUE DE ALGUNA FORMA CONTRIBUYERON EL LA
REALIZACION DE ESTE TRABAJO.



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
SERVICIOS DOCUMENTALES
IZTAPALAPA

DEDICATORIAS

A GERARDO:

CON TODO MI AMOR.

A MIS PADRES:

CON CARINO POR SU ENTUSIASMO.

A DANIEL:

POR SU APOYO.

A EDUARDO:

POR TODO LO QUE SU AMISTAD

HA REPRESENTADO PARA MI.

JURADO:

DR. ANTONIO CAMPERO C.

DR. CLEMENTE SANCHEZ .

DR. MARCO ANTONIO QUIROZ A.

**"DERIVADOS AMINADOS DE
FOSFATOS DE ZIRCONIO (IV).
SINTESIS Y CARACTERIZACION"**

CONTENIDO

085804

Resumen	iii
Introducción	1

CAPITULO I

Antecedentes

1.- Generalidades	4
2.- Fosfatos de Zirconio	5
3.- Fosfatos de Zr intercambiados e intercalados	15
4.- Derivados aminados de Fosfatos de Zirconio	25
5.- Aplicaciones	28
6.- Intercambio iónico	32

CAPITULO II

Sección experimental

1.- Reactivos	36
2.- Síntesis de derivados aminados de Fosfatos de Zirconio (IV)	39
3.- Intercambio iónico y curvas de titulación	44
4.- Instrumentación	
A.- Espectroscopía de Infrarrojo	45
B.- Espectroscopía Electrónica	46
C.- Difracción de Rayos X	50
D.- Análisis Térmico	51
E.- Resonancia Paramagnética Electrónica	53

CAPITULO III

085804

Resultados

1.- Reacciones y Estequiometría	58
2.- Espectroscopía de Infrarrojo	73
3.- Espectroscopía Electrónica	79
4.- Difracción de Rayos X	82
5.- Capacidad Intercambiadora	83
6.- Resonancia Paramagnética Electrónica	92

CAPITULO IV

Conclusiones	106
Bibliografía	109

RESUMEN

SE PRESENTA LA PREPARACION DE DERIVADOS AMINADOS DE FOSFATOS DE ZIRCONIO (IV), CONSISTENTE EN LA INTRODUCCION DE GRUPOS ORGANICOS AMINADOS EN LA ESTRUCTURA DEL FOSFATO POR MEDIO DE LA REACCION DE LA SAL DE ZIRCONIO (IV) CON EL ACIDO FOSFONICO CORRESPONDIENTE.

SE REALIZA EL ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DEL INTERCAMBIO IONICO DE ESPECIES PARAMAGNETICAS EN ESTOS COMPUESTOS.

ESTE INTERCAMBIO SE LLEVA A CABO GENERALMENTE, REEMPLAZANDO LOS PROTONES DE LA SAL ACIDA POR OTROS CATIONES, CUYO TAMAÑO, ES LA UNICA RESTRICCION QUE SE PRESENTA PARA QUE SE ALOJEN EN LA CAVIDAD.

EL AMBIENTE QUIMICO QUE SE PRESENTA EN LA CAVIDAD SE VE INFLUENCIADO POR LA ESTRUCTURA DEL DERIVADO AMINADO DE QUE SE TRATE POR LO QUE, ESTE ESTUDIO, PERMITE CALCULAR LAS CONTRIBUCIONES DE LA ESPECIE INTERCAMBIADA Y SU ENTORNO A LA FORMACION DE LOS ORBITALES MOLECULARES DEL COMPLEJO OBTENIDO.

LOS COMPUESTOS SE CARACTERIZAN POR ANALISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X, ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO, ESPECTROS DE U. V., ESPECTROS DE I. R. Y ESPECTROS DE RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA EN SU CASO.

INTRODUCCION

Los derivados orgánicos de fosfatos de metales tetravalentes constituyen una nueva especie de materiales con aplicaciones interesantes, como son: soportes para cromatografía líquida de fase revertida, para cromatografía en placa fina, cromatografía gas-sólido, como soportes para catalizadores o como catalizadores, tanto en la modalidad heterogénea como homogénea (si es que el compuesto es lo suficientemente hidrofílico); debido a que el soporte puede recuperarse del medio de reacción y volver a utilizarse con ese catalizador o después de haberle intercambiado otro de interés.

El derivado orgánico del fosfato de M (IV) puede actuar como un intercambiador iónico orgánico-inorgánico, si en el radical orgánico se encuentran presentes grupos como $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$.

Recientemente se han obtenido compuestos en los que los radicales orgánicos se enlazan a la estructura del fosfato de zirconio de una manera covalente. Mas que intercalados, estos compuestos se deben considerar como derivados orgánicos de estos fosfatos, debido a que conservan la estructura básica de los compuestos laminares α y γ , pero en los que se reemplaza el grupo $=\text{P}-\text{OH}$ por $=\text{P}-\text{OR}$ o $=\text{P}-\text{R}$ (siendo R el radical orgánico).

Se han utilizado hasta la fecha, tres métodos de síntesis

para este tipo de compuestos: en el primero, se descompone lentamente un complejo de flúor-zirconio en presencia del ácido fosfónico apropiado o de un éster fosfórico. Estos derivados presentan la estructura laminar de tipo alfa.

El segundo método consiste en hacer reaccionar la sal de zirconio (IV) con ésteres monoalquil fosfóricos. La formación de compuestos laminares por este método, solo se vé restringido por el tamaño y la polaridad del radical orgánico que se use.

El tercer método empleado para la síntesis de estos compuestos es, efectuar la reacción entre la sal de zirconio (IV) y ácido fosfórico para luego esterificar los grupos fosfato mediante la intercalación de grupos orgánicos.

En el presente trabajo, se sugiere efectuar la síntesis por medio de la reacción entre la sal de zirconio (IV) y el ácido RH_2PO_3 , donde R es el radical orgánico que contiene uno o mas grupos $-\text{NH}-$.

Con ésto, se espera que el compuesto adquiriera propiedades de intercambiador iónico del tipo orgánico-inorgánico.

Para estudiar la geometría de las cavidades formadas, se efectuó el intercambio iónico de especies paramagnéticas, puesto que, mediante el análisis de los compuestos por medio de la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica, es posible calcular las contribuciones que tienen el ión intercambiado y su entorno a la formación de los orbitales moleculares del complejo obtenido mediante dicho intercambio.

Para llevar a cabo este estudio, se trabajó con el grupo de los ácidos fosfónicos derivados de las n-etilén, n+1-aminas como los radicales orgánicos (n= 1, 2, 3, 4) y las especies paramagnéticas VO^{+2} y Cu^{+2} para efectuar el intercambio iónico.

C A P I T U L O I

ANTECEDENTES

1.- GENERALIDADES

Desde hace algunos años, ha crecido el interés de los investigadores por aquéllos compuestos que puedan exhibir algunas propiedades determinadas.

Los trabajos que se han llevado a cabo, han ayudado a aclarar algunos aspectos relacionados con la estructura y comportamiento de nuevos materiales, al grado de que, en algunos casos es posible, diseñar un compuesto con características específicas, de una manera sistemática.

Algunas de las propiedades de interés que se requiere tengan estos nuevos materiales son: alta capacidad intercambiadora, resistencia a la temperatura, a la radiación y a la hidrólisis, alta selectividad, control de su área superficial y, en el caso de soportes para catalizadores, la posibilidad de heterogeneización del medio de reacción, con el fin de poder recuperar el catalizador del medio cuantas veces sea necesario.

Tratando de encontrar un material adecuado, que reúna todas estas propiedades, se han estudiado las sales de metales tetravalentes, particularmente las $M(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$, donde $M = Ti, Zr, Ce, Th, Ge, Sn$ y Pb .^(1,2,3)

Estas sales pueden existir como geles o alcanzar una

estructura cristalina, dependiendo del método de preparación, pero su estereoquímica y estequiometría no ha sido determinada en todos los casos.^(4,5,6)

Las propiedades de estos compuestos dependen de su estructura más que del metal involucrado.

Los fosfatos de zirconio son los compuestos que se han tomado como prototipo de estas sales de metales tetravalentes y por consiguiente, de los que más información se tiene.

2.- FOSFATOS DE ZIRCONIO

Los fosfatos de zirconio, presentan una estructura laminar^(1,7-10) y los detalles de ésta, fueron estudiados por Clearfield y Troup analizando los compuestos denominados como α -ZrP, γ -ZrP y θ -ZrP por el método de difracción de rayos X.⁽¹¹⁾ Con este estudio, se pudo proponer la estructura del α -ZrP llamado Bis(monohidrógeno ortofosfato) monohidratado de zirconio cuya fórmula es $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

En este compuesto, las láminas están formadas por los átomos de zirconio dado que éstos están dispuestos en un plano $\bullet$ 0.25 Å. Estos átomos se enlazan entre sí por medio de grupos fosfato que sobresalen del plano tanto por la parte superior como por la parte inferior. Las láminas se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals.

El átomo de fósforo presenta una disposición tetraédrica

en sus enlaces con los cuatro oxígenos que forman el grupo fosfato.

Tres de los cuatro oxígenos se encuentran unidos a tres diferentes átomos de zirconio, de tal forma que cada átomo de zirconio se encuentra hexacoordinado. El cuarto átomo de oxígeno del grupo fosfato se encuentra unido al átomo de hidrógeno, figuras 1 y 2.

Este átomo de hidrógeno (colocado en el vértice del tetraedro del grupo fosfato) está dirigido hacia un átomo de zirconio de la lámina adyacente, esta disposición hace que se formen cavidades hexagonales, figuras 3 y 4.

En estas cavidades, se pueden alojar moléculas libres (como agua en el fosfato puro, unida por puente de Hidrógeno) y la cantidad de éstas puede hacer variar la distancia que se presenta entre las láminas.

La distancia interplanar en el compuesto denominado α -ZrP ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) es de $7.55 \text{ \AA}_{(12,13)}$ para el denominado θ -ZrP ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) es de $10.4 \text{ \AA}_{(12,13)}$ y para el γ -ZrP ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es de $12.2 \text{ \AA}_{(14,15)}$ éstos últimos no son sólo fases más hidratadas de α -ZrP, sino nuevas fases, esto es, se trata de otros compuestos con la misma composición en su estructura deshidratada pero que presentan propiedades diferentes.

La distancia entre cada átomo de zirconio, en la estructura de α -ZrP es de $5.25\text{-}5.30 \text{ \AA}$, con lo que se le puede asignar al grupo fosfato (específicamente a su protón) un

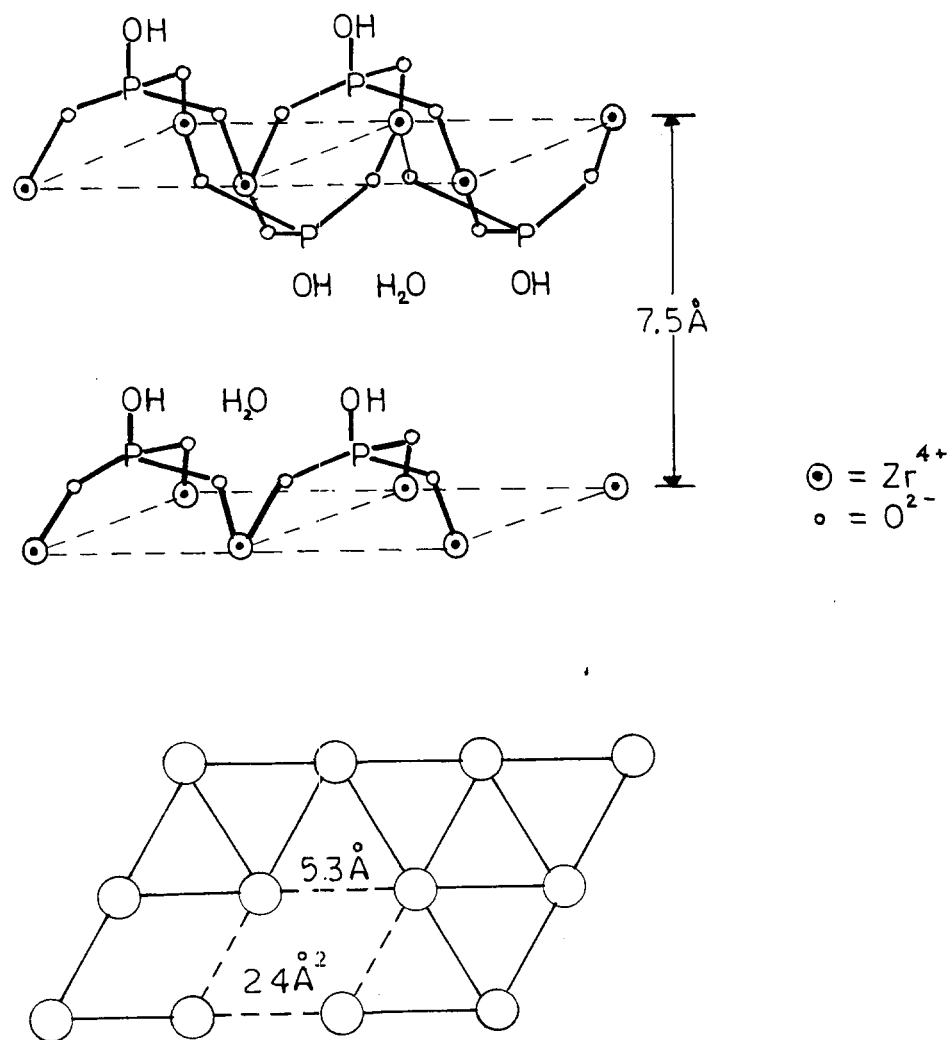


FIGURA 1.
Estructura de α - Fosfato de Zr (IV).

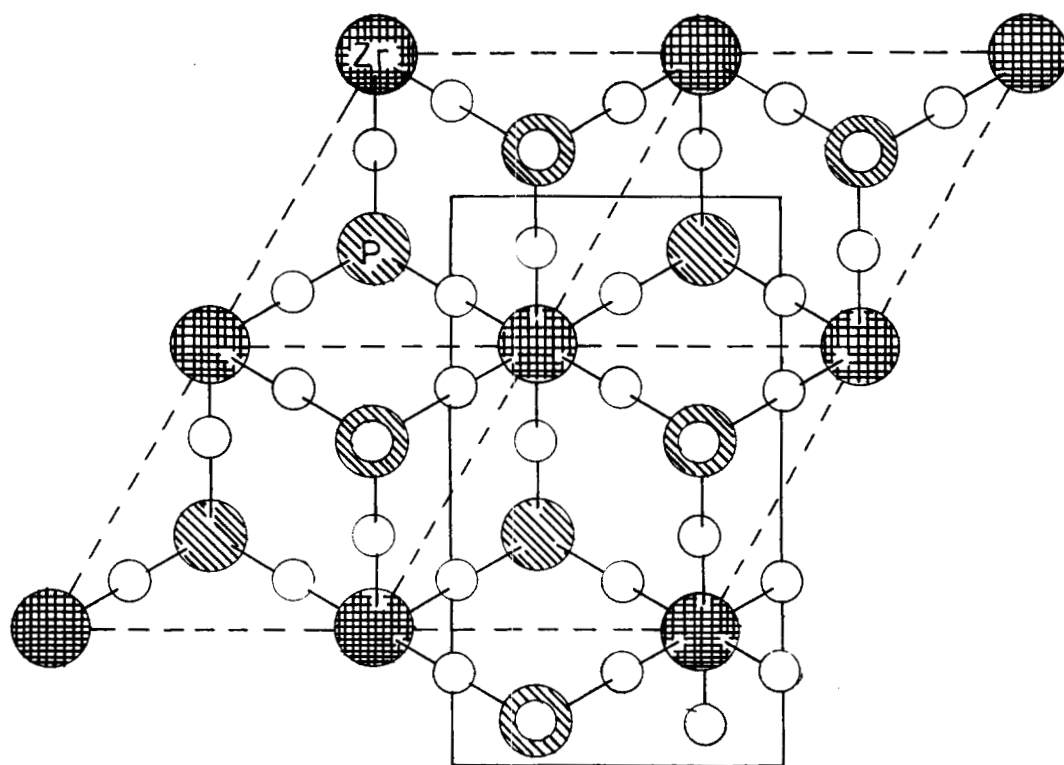


FIGURA 2. Porción idealizada de la lámina de α - ZrP.

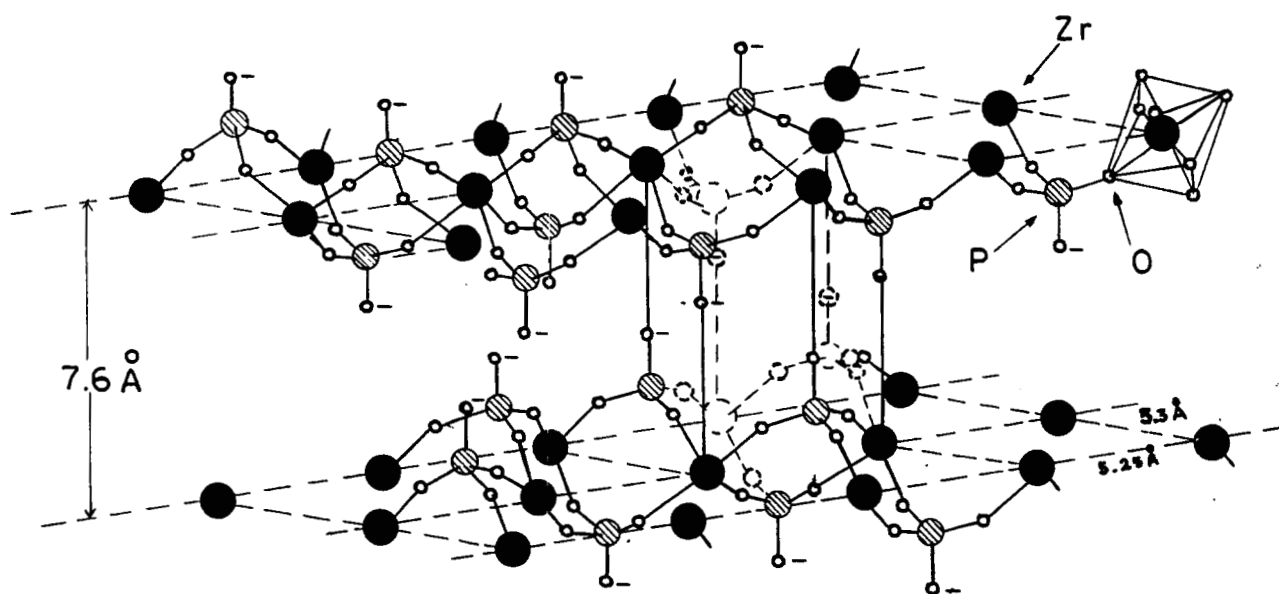


FIGURA 3.

Estructura idealizada de α -ZrP mostrando una de las cavidades zeolíticas creadas por el arreglo de las láminas.

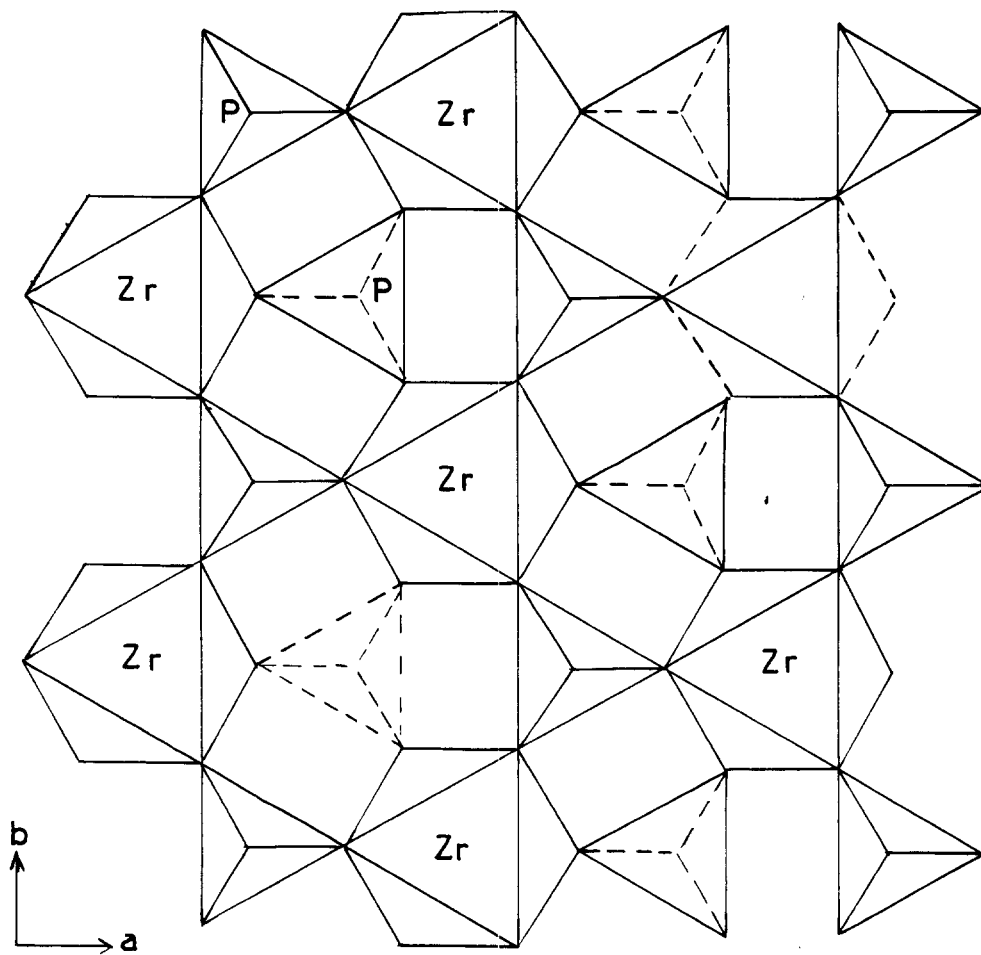


FIGURA 4.

Cavidades formadas por el arreglo del fosfato de Zr.

área superficial de aproximadamente 24 Å^2 (11), y en el caso del protón en la estructura del γ -ZrP un área de 16.6 Å^2 .

Este dato es muy útil, cuando se trata de determinar el área superficial de nuevos compuestos, debido a que puede establecerse mediante una titulación o por medio del método de BET(15a).

Cuando se utiliza la titulación como auxiliar en la determinación del área superficial, se emplean iones Cs^+ o iones amonio debido a que sólo se pueden intercambiar con protones de la superficie y no con protones del interior dado que su tamaño es mayor.(16,17)

Para ésto, se trata la muestra con una solución recién preparada de cloruro de amonio hasta que no exista cambio en el pH .

El número de protones liberado se puede calcular por medio de una titulación posterior o mediante los cambios en el valor del pH y el volumen de la solución titulante.

Los compuestos cristalinos que poseen baja área superficial, solo tienen capacidad intercambiadora de $4\text{-}6\mu\text{eq}$, por lo que solo se puede emplear en separaciones de iones en grado microscópico; pero con compuestos con gran área superficial (o amorfos) que presentan hasta un 10% de su capacidad intercambiadora total en la superficie, se pueden efectuar separaciones de iones a nivel macroscópico, por lo que son muy usados en cromatografía o en catálisis.

Los fosfatos de zirconio pueden prepararse con diversos

grados de cristalinidad, dependiendo del método empleado para su síntesis:

Se puede efectuar la reacción entre la sal de Zr (IV) con una solución de iones fosfato para obtener un gel (amorfo), pero este gel se puede mantener a reflujo con ácido fosfórico de diferentes concentraciones, por distintos períodos de tiempo, con lo cual, se puede aumentar la cristalinidad del fosfato de zirconio.⁽¹⁸⁾ Este método produce compuestos de muy diversos grados de cristalinidad, por lo que, cada compuesto se denomina en función de la concentración del ácido fosfórico con el que se hizo reaccionar y del número de horas que se mantuvo en reflujo, por ejemplo, 10:100, representa un producto que se obtuvo por reflujo con ácido fosfórico 10 M durante 100 horas.

Con este procedimiento se ha encontrado que los productos de mayor cristalinidad, se obtienen con altas concentraciones de ácido fosfórico y largos períodos de tiempo de reflujo, figura 5.

Otro método para la obtención de compuestos de alta cristalinidad se basa en el hecho de que el Zr (IV) forma complejos solubles con los iones fluoruro del tipo ZrF_6^{2-} y éste a su vez forma fluoruro de silicio volátil (SiF_4). Las muestras se preparan haciendo reaccionar una solución del complejo F-Zr con una solución de iones fosfato en un recipiente de plástico y posteriormente se introduce una varilla de vidrio, de tal modo de que el flúor reaccione con el

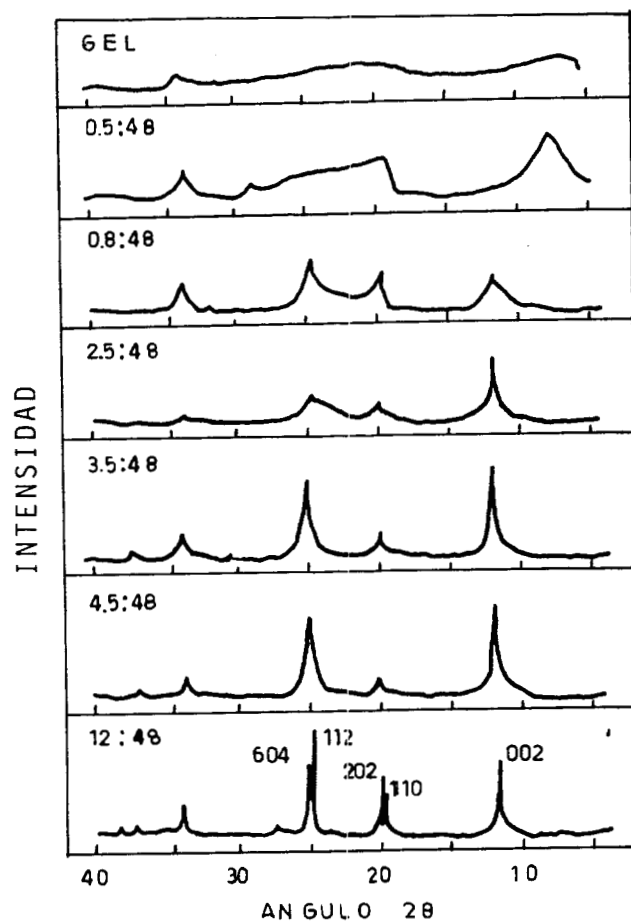


FIGURA 5.

Patrón de R-X de muestras de fosfatos de zirconio que presentan diferentes grados de cristalinidad.

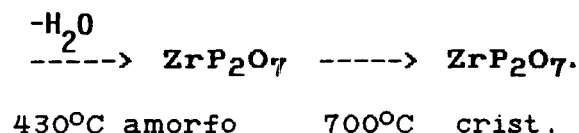
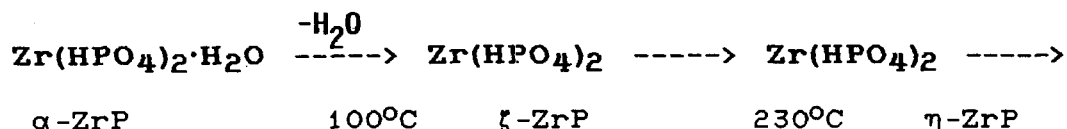
silicio de la varilla y libere lentamente el zirconio para que reaccione con el ión fosfato.

Por medio de este procedimiento se pueden obtener muestras de alta cristalinidad.^(19,20)

La cristalinidad de estos compuestos puede influir en su comportamiento ante la deshidratación.

Una muestra cristalina, retiene de manera uniforme un determinado número de moléculas de agua por fórmula condensada de fosfato de zirconio, a diferencia de las estructuras amorfas, de tal manera que la deshidratación de la muestra se puede observar mediante un análisis termogravimétrico en donde se definen claramente los cambios de la estructura;⁽¹⁸⁾ el agua atrapada entre las capas del compuesto (llamada también agua zeolítica) se pierde a aproximadamente 100°C. Entre 100 y 430°C puede existir un cambio estructural en las fases como resultado de la pérdida de otras moléculas de agua que no se encuentran uniformemente distribuidas en las muestras amorfas. Una muestra altamente cristalina, no presenta pérdida de peso en ese rango de temperatura. A aproximadamente 430°C se presenta la pérdida de otra molécula de agua, ésta proviene de la transformación del grupo fosfato en pirofosfato, el cual es amorfo. Esta molécula de agua se llama de condensación.

Si el tratamiento térmico continúa hasta alcanzar los 700°C el pirofosfato resultante presenta una estructura cristalina. Este tratamiento se puede resumir como sigue:



3.- FOSFATOS DE ZIRCONIO INTERCAMBIADOS E INTERCALADOS

El proceso de intercalación consiste en la inserción de una molécula neutra polar entre las láminas del compuesto, pero sin desplazar al contraión.

El proceso de intercambio consiste en la inserción de un ión entre las láminas del compuesto con desplazamiento del contraión.

Estos procesos se llevan a cabo cuando se cumplen los siguientes requisitos:

A).- Las interacciones entre las moléculas a intercambiar y la matriz o intercambiador, deben ser más fuertes que las interacciones de las moléculas con ellas mismas o con las moléculas del solvente. Para ésto, la superficie de las láminas del agente intercambiador debe poseer sitios activos con los que puedan interaccionar las moléculas a intercambiar. Los sitios activos pueden ser grupos que se comporten como ácidos de Bröndsted o Lewis, o que generalmente poseen un carácter polar.

B).- Las capas del intercambiador deben moverse para acomodar a las moléculas a intercambiar. Esto es posible si el enlace entre las capas es débil. La disposición debe ser tal, que no presente impedimentos estéricos a la libre difusión de las moléculas. Si se presenta este impedimento, el proceso de intercalación requiere cierta energía de activación, figura 6.

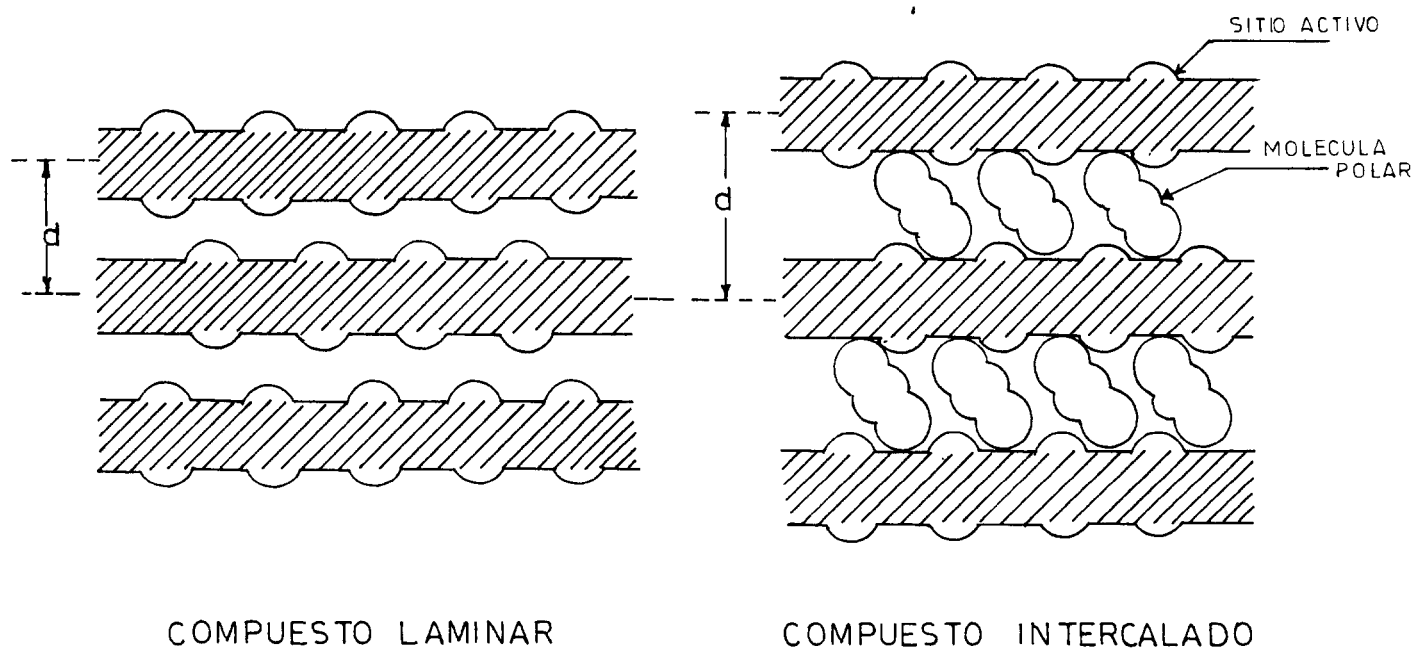
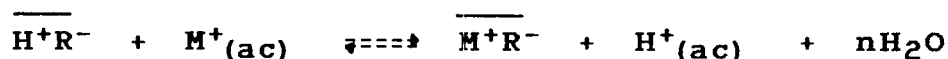


FIGURA No 6. INTERCALACION DE MOLECULAS POLARES EN COMPUESTOS LAMINARES. SE MUESTRA EL AUMENTO DE LA DISTANCIA INTERPLANAR.

C).- Cuando el número de moléculas incorporadas por peso fórmula de intercambiador es equivalente al número de sitios activos presentes, se obtienen compuestos intercalados de composición estequiométrica. Los compuestos estequiométricos no se forman si el diámetro de la sección transversal de la molécula a intercambiar excede a el área libre alrededor del sitio activo, debido a que tiene lugar un "efecto de cobertura" de los sitios adyacentes que, resultan inaccesibles a otras moléculas.

La reacción de intercambio iónico ocurre por el reemplazo del hidrógeno del grupo fosfato por diferentes cationes; esta reacción se lleva a cabo de manera estequiométrica, de tal forma que se conserve la electroneutralidad.

La reacción de intercambio iónico, se puede representar por medio de la siguiente ecuación:



Las especies con barra representan las fases intercambiadas donde M^+ y H^+ son los cationes intercambiables.

El proceso de intercambio iónico comienza en la superficie del material (que es la que se encuentra en contacto con la solución) formando una nueva fase (con modificación en la distancia interplanar) y continúa hacia el centro del material,⁽²⁾ presentando diversas transiciones de fase. Estas transiciones de fase en los procesos de intercalación, pueden

examinarse por la técnica de difracción de rayos X de polvos.

Se puede observar en los difractogramas de rayos X de las muestras parcialmente intercaladas, la presencia de dos máximos de difracción correspondientes a las distancias interplanares de la fase original y de la nueva. Durante el proceso, la intensidad del máximo de difracción de la fase original, va decreciendo, y la del máximo de difracción de la fase nueva va aumentando, como si las fases, una transformándose en la otra, estuvieran coexistiendo.

El empaquetamiento de las láminas, crea cavidades zeolíticas hexagonales que se intercomunican por aberturas de aproximadamente $2.61 \text{ \AA}^{(11)}$ por lo que las especies cuyo diámetro sea cercano a $2.61 \text{ \AA}$ pueden difundir a través de estas cavidades sin problema. Si el tamaño, de la especie a intercambiar, excede esta medida, existirán pocas probabilidades de que se intercambie con protones del interior del material. Sin embargo, se puede llevar a cabo el intercambio iónico en el interior, si se suministra la energía necesaria para desplazar las láminas y aumentar la distancia que las separa; para lograr ésto, es necesario que la reacción se lleve a cabo en medio básico,⁽²¹⁾ de modo que los iones OH^- neutralicen los protones del interior del material y que la acumulación de cargas negativas produzca repulsión entre las capas.

El producto se denomina fase expandida y permite el intercambio posterior de especies de mayor tamaño. También se

puede hacer uso de fases semintercambiadas como $\text{ZrNaH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que presenta una distancia entre sus planos de aproximadamente $11.8 \text{ \AA}$,⁽²²⁾ en esta fase, los protones se intercambian rápidamente si el valor del p^{H} es mayor que 5 y los iones Na^+ se pueden reemplazar por protones cuando el valor del p^{H} es menor que 3.

La gran mayoría de los productos de intercambio iónico de especies grandes que se preparan, utilizan esta fase semintercambiada debido a que el $\text{ZrNaH}(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ presenta una distancia interplanar mayor que permite la entrada de especies grandes con gran facilidad.

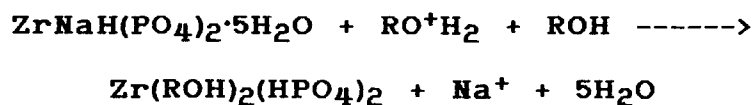
Otra ventaja que presenta el uso de esta fase semintercambiada es que se puede almacenar con facilidad, conservando una humedad relativa adecuada (para evitar la deshidratación y la consecuente reducción del espaciamiento entre los planos), y no es necesario suministrar un exceso de energía a fases con menor distancia entre planos para intercambiar, en baja proporción, grupos grandes.

Otros cationes como el bario, solo se pueden intercambiar en estos compuestos a partir de fases semintercambiadas de este tipo, y aún con ésto, solo se logra un intercambio parcial.

Otra manera de obtener productos con distancias interplanares mayores, es la intercalación de moléculas orgánicas polares como los alcoholes, glicoles y aminas. Este proceso se lleva a cabo, equilibrando el compuesto orgánico de interés con fases semintercambiadas, si es que la matriz

presenta una distancia interplanar pequeña, o con un fosfato de zirconio que permita el intercambio sin necesidad de usar una fase intermedia.

Los compuestos obtenidos por este método, son inestables cuando se trata de alcoholes de bajo punto de ebullición, debido a que los compuestos pierden la molécula de alcohol durante el proceso de secado, pero los productos obtenidos a partir de alcoholes de mayor peso molecular o de glicoles, presentan una mayor estabilidad frente a la temperatura, debido a que por lo general, los alcoholes y glicoles, no se intercalan, sino que se intercambian:



Se ha propuesto que el arreglo de este tipo de moléculas entre las capas del intercambiador, puede estar en función de los grupos polares que estén presentes en la molécula, ésto es;

Si se trata de una molécula que presenta un solo grupo polar en un extremo, la disposición podrá ser de doble película entre las capas, y si por el contrario, la sustancia a intercalar posee un grupo polar en cada extremo de la molécula, el arreglo entre las capas podrá ser de una sola película.

Figura 7.

Otras sustancias que se han intercalado en los fosfatos de zirconio, son las aminas.

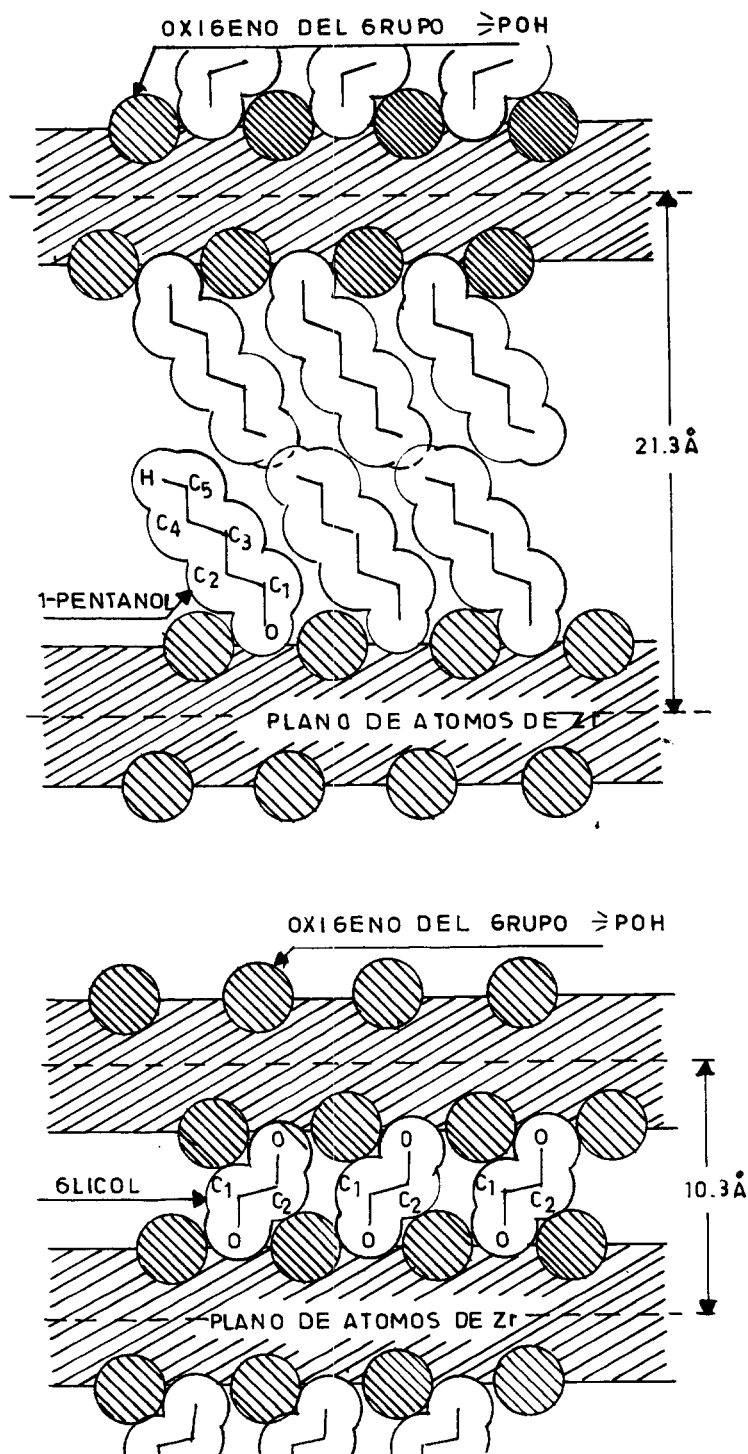


FIGURA 7.

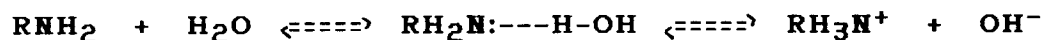
Interacción con los sitios activos con las moléculas intercaladas.

Se piensa que la amina se enlaza por puente de hidrógeno a los grupos fosfato, o que más probablemente, la amina se protona a expensas de este grupo, por lo que el H^+ no se desplaza del material. La intercalación se puede representar de la siguiente manera:

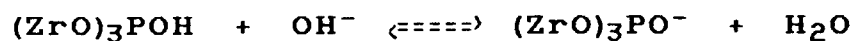


Este proceso consta de varios pasos:

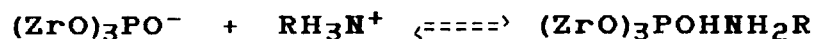
La disolución de la amina en agua, genera dos especies cargadas:



La presencia de iones OH^- propicia la separación de capas debido a la formación de cargas y posterior repulsión de éstas:



Teniendo la fase expandida, es más fácil que la amina protonada interaccione con el grupo fosfato:



Teniendo esta fase expandida intercalada, es posible efectuar intercambios iónicos posteriores, aún de complejos o

moléculas grandes.

Este tipo de compuestos es estable ante el calentamiento y los solventes polares. Su descomposición comienza a 230-250°C.

Estas fases presentan un empaquetamiento laminar, en el cual, la distancia interplanar aumenta en 2.2 Å por cada grupo -CH₂- de la cadena alquílica de la amina intercalada⁽²³⁾ y puede formar compuestos estequiométricos conteniendo uno o dos moles de sustancia intercalada por peso fórmula del intercambiador, cuando se trata de n-alquilaminas o diaminas.

Si el compuesto a intercalar es ramificado o aromático (a excepción de la anilina y la bencilamina), muchos grupos fosfato quedan sin reaccionar.

Se han obtenido otros derivados orgánicos de los fosfatos de zirconio, en los que los grupos P-OH se han reemplazado por P-R o P-OR (donde R es el radical orgánico), conservando la estructura básica del ZrP.⁽²⁴⁻³²⁾

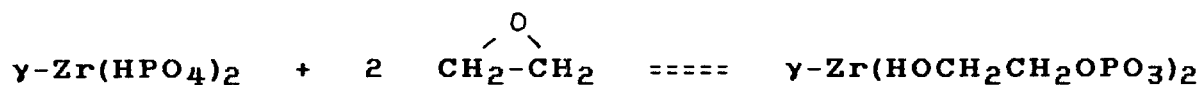
Este tipo de compuestos se ha utilizado como soportes para cromatografía en diversas modalidades,^(27,33) debido a que si el radical orgánico posee grupos ionogénicos como el -SO₃H, -COOH o -N⁺(CH₃)₃Cl, puede presentar propiedades de intercambiador iónico, tanto orgánico como inorgánico.

Estas sustancias se preparan efectuando la reacción entre el complejo de F-Zr y el ácido orgánico fosfónico o fosfórico apropiado;⁽²⁴⁾

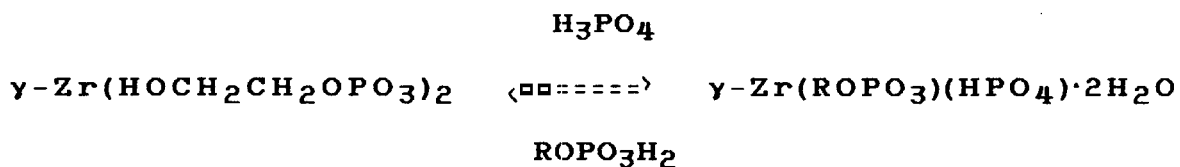


y dependiendo de las condiciones de preparación, se pueden obtener muestras con diferentes grados de cristalinidad.

Otro tipo de derivados se obtiene por la reacción entre la fase γ -ZrP y óxido de etileno o de propileno:(28,34)



y éstos a su vez, pueden sufrir una reacción de transesterificación para obtener otros compuestos, debido a que están débilmente unidos a la estructura del fosfato de Zirconio y pueden ser reemplazados por otras moléculas polares:(30,35)



R = C₆H₅

4.- DERIVADOS AMINADOS DE FOSFATOS DE ZIRCONIO

Un complejo metálico se forma, cuando un átomo metálico o ión, se combina con otra especie conocida como ligando, que puede ser un anión o bien, una molécula polar.

En este complejo, el metal se comporta como ácido de Lewis y el ligando, como una base. El ligando dona uno o más pares de electrones (ligando unidentado o multidentado) a los orbitales vacíos del metal que tengan la simetría apropiada, formándose orbitales moleculares tipo σ ; pero los electrones d del metal, también pueden interaccionar con orbitales vacíos del ligando, formándose enlaces tipo π .

La etiléndiamina (1, 2-diaminoetano denotado como **en**) contiene dos nitrógenos donadores y actúa como ligando bidentado en relación a muchos metales como Pt o Co, como por ejemplo: $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$, denominado Bis(etiléndiamina)Platino(II), o en el $[\text{Co}(\text{en})_2]\text{Cl}$, denominado trans- o cis-dicloro-Bis(etiléndiamina)Cobalto(III).

Los ligandos del tipo de la etiléndiamina, que actúan de esa manera se les conoce con el nombre de agentes quelantes y los complejos que forman son quelatos metálicos.

Por lo general, en el caso de un ligando quelante, que contiene Z átomos donadores, capaces todos de establecer una coordinación con un solo ión metálico, se podrán formar $(Z-1)$ anillos de quelato, siempre que la tensión no sea demasiado grande, esto es, que se puedan formar anillos sin desviarse

demasiado de los ángulos naturales de la configuración del elemento donador y no exista un impedimento estérico demasiado fuerte.

Las diaminas orgánicas son ligandos bidentados cuyos grupos son básicos y se coordinan como moléculas neutras, por lo que el quelato resultante tiene la misma carga que tenía originalmente el ión metálico.

Los complejos de dietiléntriamina (N-(2-aminoetil)etiléndiamina) y de trietiléntetramina (N, N'-di-(2-aminoetil)etiléndiamina) son muy estables, sin embargo, existen dos desventajas prácticas para su uso:

A).- La introducción de varios átomos de nitrógeno en una molécula, aumenta la basicidad de los ligandos.

Cuando se les utiliza para formar complejos metálicos en medios acuosos, se tiene una mayor tendencia a la protonación competitiva; el p^H de la solución aumenta y existe un mayor peligro de formación de complejos de hidroxilo o incluso, de precipitación del hidróxido metálico.

B).- El número de metales que forman complejos estables con ligandos multidentados de nitrógeno no es muy grande.⁽³⁶⁾

En este trabajo se propone preparar los derivados aminados de los fosfatos de zirconio utilizando los ácidos fosfónicos obtenidos por la reacción del ácido fosforoso y las n-etilén-

(n-1)-aminas correspondientes (n=1, 2, 3, 4), de tal forma que se puedan obtener compuestos con separación controlada entre los planos y con diferente capacidad como agente quelante, del tipo de las siguientes estructuras:

DERIVADO DEL REACTIVO ETILEDIAMINA



DERIVADO DEL REACTIVO DIETILENTRIAMINA



DERIVADO DEL REACTIVO TRIETILENTETRAMINA



DERIVADO DEL REACTIVO TETRAETILENPENTAMINA



5.- APLICACIONES

5.1.- DIALISIS⁽³⁷⁾

La urea no siempre puede absorberse en los materiales comunes con la rapidez necesaria. Con el fin de eliminarla del dializado, se hidroliza a carbonato de amonio por medio de la enzima ureasa. El dializado se hace pasar a través de una columna que contiene carbón activado y fosfato de zirconio.

El fosfato de zirconio se intercambia previamente con ión sodio hasta que el Na^+ no pase hacia el dializado al pH de operación.

De esta manera, cada ión amonio se intercambia (o el amoníaco se intercala) por la porción protónica del intercambiador.

Los demás contaminantes orgánicos se absorben en el carbón activado.

5.2.- INTERCAMBIO IONICO

Los fosfatos de zirconio han tenido algunas aplicaciones como intercambiadores iónicos después de haber sido reforzadas sus propiedades hidrodinámicas (mezclándolos con silica gel o con politetrafluoroetileno) para remover los productos de corrosión de reactores enfriados por agua.⁽³⁸⁻⁴¹⁾

En la separación de radioisótopos (como el ^{137}Cs) a partir de productos de fisión, en combinación con fosfotungstenato de amonio o también en la separación entre plutonio y uranio o en

la separación de iones divalentes.⁽⁴²⁾

El uso de fases semintercambiadas o intercaladas ha sido de gran interés, más aún por aquéllos que poseen una gran área superficial, ésto es debido a que, cuando se obtiene un área superficial de aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$, el material puede poseer aproximadamente una capacidad intercambiadora de 1 meq/g en esa superficie.

El uso de materiales con elevada área superficial, permite el intercambio iónico de cantidades macroscópicas en la superficie.

Las reacciones en la superficie son muy rápidas y las separaciones basadas en el intercambio iónico sobre la superficie, se pueden llevar a cabo fácilmente.

Los complejos en la superficie, se pueden preparar a partir del intercambio en solución del catión metálico adecuado seguido de la exposición de la superficie del material al ligando (incluso en fase gas).

La afinidad que tienen los fosfatos de zirconio en su estado amorfo o como fase intercambiada, por el Ca^{2+} y por el Mg^{2+} se puede aprovechar para el tratamiento de aguas duras y resultan más baratos que las resinas orgánicas. Incluso se pueden usar como componente de detergentes.⁽⁴³⁾

5.3.- CROMATOGRAFIA

En algunos trabajos se ha estudiado su uso en las columnas para la cromatografía de gas.(44-48)

Las aminas se pueden separar en columnas que contienen gel de fosfato intercambiado con Cu^{2+} , Zn^{2+} o Mn^{2+} usando amoníaco como la fase gaseosa móvil.(45,46)

Se han separado eficazmente clorohidrocarburos y mercaptanos por medio de fosfato de zirconio cristalino al que se le intercambió previamente Potasio.(47)

Recientemente se ha examinado el uso de derivados alquílicos de $\alpha\text{-ZrP}$ como soporte sólido en cromatografía líquida de fase revertida y con esta técnica se ha logrado separar hidrocarburos aromáticos en pequeñas columnas a presiones relativamente bajas.(49)

Los fosfatos de zirconio han tenido otras aplicaciones como son: la separación de mezclas de iones por cromatografía en papel(50-52) y en capa fina.(53,54)

Los ésteres de $\gamma\text{-ZrP}$ han sido de gran utilidad en la separación de moléculas polares en especies lineales y ramificadas.(55)

5.4.- CATALISIS

Cualquier determinación sistemática de las propiedades catalíticas de los fosfatos de zirconio, debe tomar en cuenta la gran variedad de fases que existen de este material y su influencia en la naturaleza de los sitios activos.

El número de sitios activos ácidos (que son los responsables de la actividad catalítica) aumenta con los tratamientos térmicos leves y con el área superficial que presente el compuesto de interés.

Se consideran sitios levemente ácidos a aquellos grupos P-OH que están interactuando con el agua zeolítica y como sitios fuertemente ácidos a aquellos grupos P-OH libres.

Cuando el intercambiador se calienta sobre 450°C, los grupos fosfato condensan y el número de sitios ácidos (tanto fuertes como débiles) decrece.⁽⁵⁶⁾

Se ha utilizado el α -ZrP como catalizador en la deshidratación del ciclohexanol a ciclohexeno en cuya reacción se presenta una cinética de primer orden.⁽⁵⁷⁾

La actividad catalítica disminuye si el α -ZrP se ha intercambiado con iones Cs^+ o envenenado con quinoleína.⁽⁵⁸⁾

Otro tipo de sitios activos son aquéllos que se comportan como ácido de Lewis y que se generan a altas temperaturas por la salida de moléculas de agua.

Una aplicación más que han tenido los fosfatos de zirconio es como gel catalizador conteniendo aproximadamente 0.5% de Pd en la síntesis de la metil-isobutil cetona a partir de acetona; el proceso se inicia con una condensación aldólica seguida de una deshidratación favorecida por el fosfato de zirconio y por último, una hidrogenación catalizada por el Pd.^(59,60)

El gel de fosfato de zirconio conteniendo Cu(II) ha sido empleado eficazmente como catalizador de la hidrólisis del

085804

clorobenceno a fenol.⁽⁶¹⁾

Otras reacciones en las que se han utilizado estos materiales como catalizadores son: síntesis de cumarina a partir de ácido málico y fenol,⁽⁶²⁾ polimerización de olefinas⁽⁶³⁾ y óxido de etileno,⁽⁶⁴⁾ hidratación de etileno a alcohol etílico,⁽⁶⁵⁾ oxidación de butano a ácido maléico,⁽⁶⁶⁾ oxidación de CO a CO₂,⁽⁶⁷⁾ etc.

6.- INTERCAMBIO IONICO

CLASIFICACION DE LOS IONES METALICOS

Basándose en la estructura electrónica, se puede obtener la siguiente clasificación para los iones metálicos:

Tipo 1.- con electrones externos en orbital $1s^2$, como el Li⁺, el Be²⁺, etc.

Tipo 2.- con electrones externos en orbitales $ns^2 np^6$, por ejemplo, los M^I y los M^{II}.

Tipo 3.- con electrones externos en orbitales $(n-1)d^{10}$, como el Cu⁺, el Zn²⁺, el Ga³⁺, etc.

Tipo 4.- con electrones externos en orbitales $(n-1)d^{10} ns^2$, como por ejemplo el Tl⁺, el Sn²⁺, el Pb²⁺, etc.

Tipo 5.- con electrones externos en orbitales $(n-1)d^1$ hasta $(n-1)d^9$, como los metales de transición.

Tipo 6.- con electrones externos en orbitales del tipo $(n-1)(f^1 \rightarrow f^{13}) ns^2 np^6$, como los Lantánidos ($n=5$) y los Actínidos ($n=6$).

El concepto de radio iónico es muy útil para explicar e interpretar una gran variedad de datos experimentales relacionados con los complejos metálicos.

El tamaño de un ión no es invariable, sino que depende de su número de coordinación, de la naturaleza de los iones o moléculas con las que se relaciona e interacciona y del grado en que sus enlaces se alejan de lo puramente electrostático a causa de los efectos de polarización.

En el caso de los iones de los metales de transición, cierta cantidad de electrones d puede dar origen a configuraciones de alto spin o de bajo spin, de acuerdo con la magnitud del campo ligante circundante. Este es un factor adicional que afecta el tamaño de tales iones.

INTERCAMBIO DE IONES METALICOS DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICION.

Los $M(II)$ de la primera serie de transición, tienen radios iónicos entre 0.7 y 0.9 Å. Asocian agua fuertemente y, en suma, existe una contribución significativa a la formación de complejos debida a la energía de estabilización del campo cristalino.

Estos cationes se intercambian difícilmente con α -ZrP.

Incluso después de un reflujo, solo se logran intercambiar 2 meq del total de 6.6 meq que generalmente acepta el α -ZrP, tratándose del ión Na^+ . Sin embargo, cuando se usan

soluciones de acetato en un intervalo de temperatura entre 75 y 100°C, se observa un grado de intercambio más alto. Este mismo resultado se obtiene cuando se equilibra una solución de nitrato con $\text{NaH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Estas formas intercambiadas, poseen un espectro de U.V.-VIS que indica una estereoquímica octaédrica en el caso de Mn(II) , Co(II) , Ni(II) y Cu(II) .

En el caso del Cu(II) con una distorsión tetragonal.

Indudablemente, las moléculas de agua forman parte de la esfera de coordinación del catión y ayudan a fijarlo en la red.

La fase intercambiada con Cu(II) se ha usado como catalizador para la oxidación del CO y la deshidrogenación oxidativa del ciclohexeno.

Los iones metálicos son los sitios activos para estas reacciones.

Para entender el comportamiento de catalizador que tiene esta combinación metal-fosfato de zirconio, es esencial conocer, no solo su composición, sino también la estereoquímica de los sitios activos.

Esto puede hacerse por medio de datos de Reflectancia y de Resonancia Paramagnética Electrónica, debido a que, el ión cúprico con configuración $3d^9$ (y $3d^1$ en el caso del vanadio en el ión vanadilo) puede estudiarse de manera conveniente por medio de estas técnicas.

Pequeñas concentraciones de iones $3d^9$ o $3d^1$ producen espectros hiperfinos característicos, si su spin nuclear es

diferente de cero, los cuales son sensibles a la simetría y al carácter del enlace que tengan los iones con sus ligandos.

El desdoblamiento hiperfino se logra cuando el spin electrónico interactúa con el spin nuclear del ión ($I^{\text{Cu(II)}}=3/2$ y $I^{\text{V(IV)}}=7/2$).

El número de líneas hiperfinas se puede predecir usando la relación $(2nI+1)$, donde n es el número de núcleos con spin nuclear I ; por lo que se forman cuatro líneas hiperfinas para el ión Cu(II) y ocho líneas para el ión VO^{2+} .

Cuando una molécula, cuyo núcleo tiene spin diferente de cero, se coordina al ión, las líneas se desdoblan más, reflejándose en el espectro, una estructura superhiperfina, por ejemplo: si se coordina una molécula de amoníaco a través del átomo de Nitrógeno ($I^{\text{N}}=1$), se tienen $(2n+1)=3$ líneas; si se coordinan dos moléculas se tienen $(2n+1)=5$ líneas, para tres moléculas $(2n+1)=7$ líneas y para cuatro moléculas de amoníaco como ligando se tienen $(2n+1)=9$ líneas.

Estas líneas superhiperfinas se pueden usar para determinar el número de ligandos coordinados a la especie paramagnética central.

La coordinación de los cationes en la superficie puede diferenciarse de la que se presenta en el interior del material, debido a que el número de ligandos no es el mismo en ambos sitios y esto se ve reflejado en la forma que tenga un espectro de RPE y en la eventual aparición de estructuras hiperfinas diferentes dentro de un mismo espectro de RPE.

C A P I T U L O I I

SECCION EXPERIMENTAL

1.- REACTIVOS

A continuación se resumen las características principales de los reactivos empleados en los métodos de síntesis:

Reactivo: etiléndiamina.

Densidad: 0.903 gr/cc.

T. ebullición: 116.5°C.

Marca: Aldrich Chemical Company, Inc.

Observaciones: tóxico, corrosivo, evitar la inhalación de vapores, manejo con extracción y equipo de protección.

Reactivo: dietiléntriamina.

Densidad: 0.955 gr/cc.

T. de ebullición: 199-209°C.

Marca: Aldrich Chemical Company, Inc.

Observaciones: tóxico, corrosivo.

Reactivo: trietiléntetramina.

Densidad: 0.982 gr/cc.

T. de ebullición: 267°C.

Marca: Aldrich Chemical company, Inc.

Observaciones: tóxico, corrosivo, se absorbe rápidamente por la piel, higroscópico, evitar el contacto y la inhalación.

Reactivo: tetraetilénpentamina.

Densidad: 0.998 gr/cc.

T. de ebullición: 340°C.

Marca: Aldrich Chemical Company, Inc.

Observaciones: tóxico, corrosivo.

Reactivo: ácido fosforoso.

Densidad: 1.65 gr/cc.

T. de fusión: 73.6°C.

Marca: Aldrich Chemical Company, Inc. ,

Observaciones: corrosivo, sensible al aire, higroscópico, almacenar en atmósfera de Nitrógeno.

Reactivo: etanol.

Densidad: 0.79 gr/cc.

T. de ebullición: 78.5°C.

Marca: J. T. Baker.

Observaciones: altamente inflamable, tóxico.

Reactivo: formaldehído.

Densidad: 1.09 gr/cc.

T. de ebullición: -21°C.

Marca: J. T. Baker.

Observaciones: tóxico, corrosivo, evitar el contacto con los vapores.

Reactivo: ácido clorhídrico.

Densidad: 1.18 gr/cc.

T. de ebullición: -84.9°C .

Marca: J. T. Baker.

Observaciones: corrosivo, evite el contacto con los vapores.

Reactivo: ácido sulfúrico.

Densidad: 1.84 gr/cc.

T. de ebullición: 338°C .

Marca: J. T. Baker.

Observaciones: corrosivo, reacciona violentamente con el agua, manejar con equipo de protección.

Reactivo: hidróxido de Bario octahidratado.

Densidad: 2.18 gr/cc.

T. de fusión: 78°C .

Marca: J. T. Baker.

Observaciones: altamente tóxico y corrosivo.

Reactivo: oxiclорuro de Zirconio octahidratado.

T. de transición: pierde $6\text{H}_2\text{O}$ a 150°C y $8\text{H}_2\text{O}$ a 210°C .

Marca: Magnesium Elektron Inc.

Observaciones: corrosivo, higroscópico.

2.- SINTESIS DE DERIVADOS AMINADOS DE FOSFATOS DE Zr(IV)

Estas reacciones de síntesis se llevaron a cabo empleando el método de Mannich.⁽⁶⁸⁾

Síntesis del Bis(etiléndiamina)fosfonato de Zr(IV).

a).- etiléndiamina fosfonato de Bario.

Se monta el siguiente aparato para efectuar la reacción:

Un matraz de tres bocas conectado con un condensador para reflujo, embudo de adición, protección para matraz, agitación magnética y piedras de ebullición en baño de hielo.

Se colocan 0.75 moles de ácido clorhídrico y en el momento en que se encuentre frío, se añade por goteo y con agitación constante, 0.25 moles de etiléndiamina. La reacción es exotérmica por lo que la adición se efectúa en el transcurso de dos horas.

Terminada la adición, se añaden por goteo 0.5 moles de formaldehído en solución al 37% con agitación constante. La reacción no es exotérmica.

Después de esta adición, se toma una muestra para cromatografía en capa fina que se corre contra formaldehído y etiléndiamina con una fase móvil constituida por una mezcla de alcohol n-propílico, amoníaco y agua en proporción 6:3:1 como referencia para el inicio de la reacción a temperatura ambiente.

El sistema se calienta a reflujo cambiando el baño de

hielo y la protección para matraz por una manta de calentamiento y baño de sal. La mezcla de reacción experimenta un cambio de color, de amarillo pálido a casi naranja. Se toman muestras para cromatografía cada dos horas para controlar el avance de la reacción. Con este control, se permitió que el reflujo continuara hasta un tiempo total de seis horas.

Transcurrido el tiempo de reflujo, el sistema se enfría en baño de hielo, se protege el matraz y se procede a añadir lentamente 0.5 moles de ácido fosforoso disueltos en la cantidad de agua necesaria. La adición no provoca ninguna reacción exotérmica.

Terminada la adición, se quita la protección y el baño de hielo y se coloca una manta de calentamiento con baño de sal y se forra el sistema con fibra de vidrio para proceder a calentar. El tiempo de reflujo se controla por medio de tomas de muestras para cromatografía en capa fina. Se deja reflujo durante el sistema durante cinco horas. Terminado el reflujo, el sistema se enfría y se le añaden pequeñas porciones de hidróxido de Bario $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ pulverizado hasta que la prueba externa a la fenolftaleína sea positiva. Esta adición se hace con el objeto de formar la sal de Bario del compuesto y poder separarla con mayor facilidad del medio de reacción.

Cualquier exceso de hidróxido de Bario, puede precipitarse burbujeando CO_2 o añadiéndolo en forma sólida.

Las sales insolubles que se precipitan, se filtran con vacío por medio de un embudo Buchner con dos discos de papel

filtro Wathmann del número 4 y se lavan con agua destilada.

El filtrado que contiene la sal de Bario del compuesto de interés, (etiléndiaminofosfonato de Bario) se concentra con el rotavapor y se le agraga un volúmen igual de etanol frío para precipiatar esta sal, dejándo el matraz en reposo en el congelador durante diez horas.

El precipitado se filtra a vacío en un embudo Buchner con placa fina y se lava con etanol frío.

El filtrado se reconcentra en el rotavapor, se precipita con etanol y se filtra el sólido. Los precipitados resultantes de varios procesos similares se reúnen, se secan al aire y se pesan.

Teniendo el peso de la sal de Bario precipitada, se calcula el número de moles del compuesto obtenido y se calcula el rendimiento de la reacción.

En el caso de esta síntesis fué del 88%.

b).- recuperación del ácido etiléndiamino fosfónico.

La sal de Bario obtenida, se disuelve en la mínima cantidad de agua destilada y se hace reaccionar con ácido sulfúrico en una relación molar de 1:2.

El precipitado de sulfato de Bario que se forma, se filtra a vacío y se lava con agua destilada.

085804

c).- síntesis del Bis(etiléndiamino)fosfonato de Zr(IV).

El filtrado se transfiere a un matraz redondo al que se conecta un condensador para reflujo, se añaden piedras de ebullición, se mantiene con agitación magnética constante y se hace reaccionar con $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (oxicloruro de zirconio octahidratado) disuelto en agua destilada en una relación molar de fósforo a zirconio de 2:1 y se deja refluja el sistema durante 24 horas.

Transcurrido este período de tiempo, se transfiere el contenido del matraz a un vaso de precipitados, se reduce por calentamiento el contenido a aproximadamente la mitad y se le agrega acetona para precipitar el producto.

El precipitado se filtra, se lava con acetona y se seca al aire.

Las aguas madres, se vuelven a concentrar y se reprecipitan para aumentar el rendimiento del producto.

Se obtiene un polvo fino color café muy claro.

El proceso para la obtención de los siguientes compuestos de la serie es similar en cuanto a estequiometría y equipo, al referido para la síntesis del Bis(etiléndiamino)fosfonato de Zr(IV).

Las variaciones se presentan en las reacciones efectuadas (cambio en la serie homóloga) y en los tiempos de reacción, como se muestra a continuación:

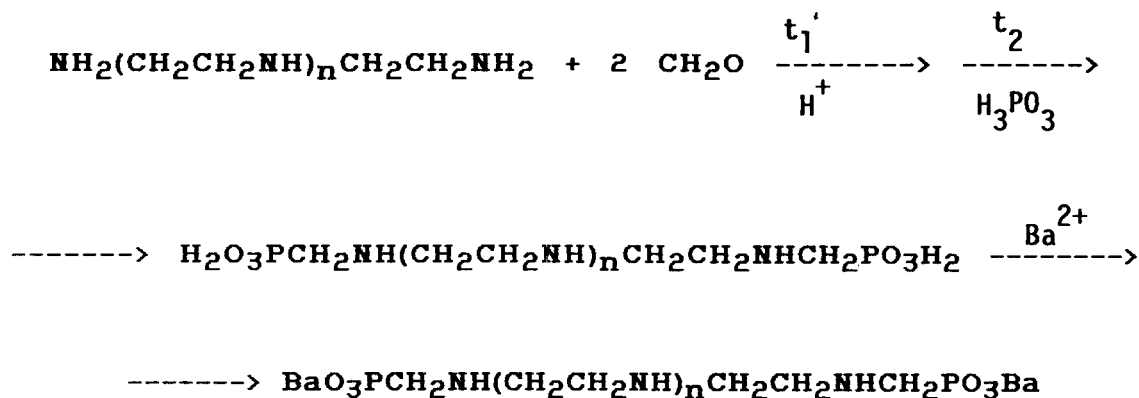
REACTIVO	t ₁ (hr)	t ₂ (HR)	t ₃ (hr)	% rend.
etiléndiamina	6	5	24	88.0
dietiléntriamina	8	6	24	41.8
trietyléntetramina	17	8	20	29.2
tetraetilénpentamina	18	18	24	80.0

Las fórmulas de los reactivos son:

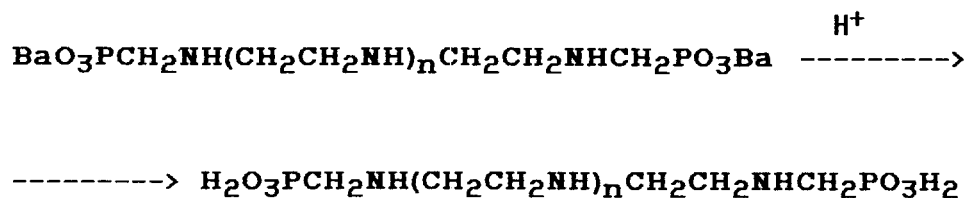


Las reacciones de síntesis a considerar son las siguientes:

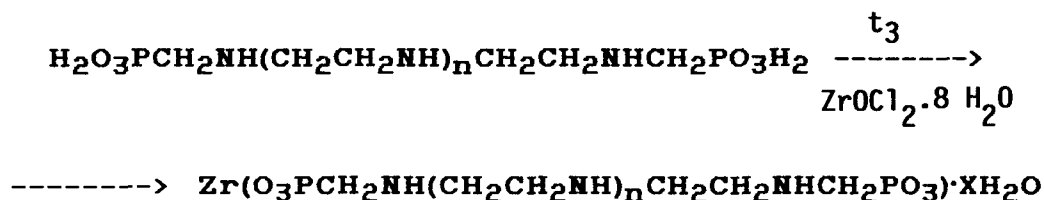
Síntesis de la sal de Bario.



Recuperación del ácido libre.



Síntesis del derivado aminado de P-Zr(IV)



$$n = 1, 2, 3.$$

3.- INTERCAMBIO IONICO Y CURVAS DE TITULACION

El intercambio iónico se efectuó con las especies Cu^{2+} y VO^{2+} , equilibrando muestras de los derivados aminados suspendidos en agua desionizada con el 1% en peso de la especie de interés.

El sistema se colocó en un vaso de precipitados y se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente durante diferentes períodos de tiempo, pasado el cual, la muestra se filtró, se lavó con agua desionizada, con acetona y posteriormente se secó al aire.

Muestra	tiempo (hrs)	tiempo (hrs)
	Cu^{2+}	VO^{2+}
I	66	66
II	66	66
III	48	48
IV	--	--

Donde:

- I= derivado del reactivo etiléndiamina
- II= derivado del reactivo dietiléntriamina
- III= derivado del reactivo trietiléntetramina
- IV= derivado del resctivo tetraetilénpentamina

TITULACION

Se colocan 0.5g de la muestra a titular, suspendida en 20ml de agua desionizada en un matraz erlenmeyer con agitación magnética a temperatura ambiente, se mide el valor del p^H inicial y se añaden alícuotas de una solución de Cu^{2+} o de VO^{2+} de concentración conocida a intervalos de una hora, hasta que el valor del p^H permanece constante.

El producto final se filtra, se lava con agua desionizada, con acetona y se deja secar al aire.

Los valores del p^H se obtuvieron con un aparato digital BEKMAN modelo 4500.

4.- INSTRUMENTACION⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾

A).- Espectroscopía infrarroja.

La región infrarrojo del espectro electromagnético, abarca radiación de números de onda de aproximadamente 13,000 a 33 cm^{-1} ($\lambda = 0.75$ a 300 μ), pero la mayoría de las aplicaciones de medición de la absorción de la radiación en el

infrarrojo se limitan a la región que se extiende de 4,000 a 667 cm^{-1} (2.5 a 15 μ).

La absorción de radiación en el infrarrojo, se presenta en especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los diferentes estados vibratorios y rotatorios.

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento rotatorio y vibratorio y la frecuencia de la radiación debe ser igual a la frecuencia natural de vibración de la molécula.

Los espectros de infrarrojo de cada una de las muestras obtenidas, se corrieron en pastillas de KBr con un aparato NICOLET MX-1, en el intervalo de 4,000 a 400 cm^{-1} , a temperatura ambiente, en atmósfera de Nitrógeno.

B).- Espectroscopía Electrónica.

La radiación en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético, es de suficiente energía para causar transiciones de electrones externos de los átomos.

Los espectros de iones o moléculas en solución contienen por lo general bandas anchas que surgen en parte de la superposición de señales originadas por cambios de energía vibracional y a veces rotacional sobre las transiciones electrónicas.

Los datos espectrales se presentan comúnmente asignando la

frecuencia o la longitud de onda en la abscisa y en la ordenada, transmitancia o absorbancia.

Absorción de compuestos orgánicos.

Se presentan diferentes transiciones en una molécula orgánica, dependiendo del tipo de enlace que se presente en ésta:

- 1.- transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$ en U. V. de vacío a 135nm
- 2.- transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ entre 150 y 250nm
- 3.- transiciones $n \rightarrow \pi^*$ entre 200 y 700nm
- 4.- transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 200 y 700nm

Estas últimas, requieren de la presencia de grupos insaturados que proporcionen los orbitales π .

Absorción de compuestos inorgánicos.

Las bandas de absorción son a menudo anchas y se ven afectadas fuertemente por los factores ambientales.

Los metales de las dos series de transición, se caracterizan por tener cinco orbitales tipo d. Los electrones de estos orbitales, generalmente no participan en la formación de enlaces, sin embargo, está claro que las características espectrales de estos metales se deben a transiciones electrónicas en las que participan este tipo de electrones d.

Tipo de transiciones.

- a).- transiciones d-d.

Se llevan a cabo entre orbitales tipo d vacíos o parcialmente llenos del ión metálico. Este tipo de transiciones

es el causante del color de los sólidos o de los iones en solución.

El número y la energía de las transiciones electrónicas dependen del metal, de su estado de oxidación y de los ligandos con los que se combina.

Las transiciones electrónicas entre orbitales tipo d de la misma capa cuántica, están prohibidas (regla de Laporte). En la práctica se observan a veces, debido a que cierta pérdida de simetría en los iones, permite que ocurran. La intensidad de la absorción en estos casos casi siempre es baja.

b).- transiciones dentro de ligandos con sistemas π .

Se presentan debido a la excitación de electrones de un orbital π de baja energía a otro orbital π antiligante de energía superior.

La quelación de un metal, genera casi siempre un pronunciado cambio de color. La intensidad de la absorción, junto con los cambios de color producidos por la coordinación, pueden aprovecharse desde el punto de vista analítico, al utilizar este tipo de ligandos para la determinación colorimétrica de cantidades pequeñísimas de algún determinado metal.

c).- transferencia de carga.

Son las transiciones en las que ocurre la transferencia de un electrón del ligando al metal o bien en dirección opuesta (ocurriendo un proceso de oxidación-reducción), que dan origen a fuertes bandas de absorción cuyas intensidades son

comparables a las bandas que resultan de las transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

REFLECTANCIA DIFUSA.

La reflexión ocurre cuando un rayo de luz llega al límite de separación de dos medios.

La luz reflejada en la primera superficie de contacto se llama componente especular (brillo o resplandor).

Estas incidencias se repiten muchas veces y el resultado es una difusión general, de tal manera, que la superficie aparece uniformemente brillante en todas direcciones; esta luz reflejada es el componente difuso y es la causa del color cuando éste existe.

La blancura y la reflectancia aumentan cuando el diámetro de la partícula se reduce a aproximadamente la mitad de la longitud de onda de la luz incidente.

El término de reflectancia difusa se refiere al porcentaje de luz reflejada por la muestra con respecto a la reflejada por un patrón de MgO.

Las curvas de reflectancia de materiales coloridos, son similares a las curvas de transmitancia; p.j.: una muestra perfectamente blanca, refleja toda la luz y su curva es una línea horizontal al 100%.

Las mediciones de absorción de radiación en ultravioleta de las muestras, se efectuaron en un aparato VARIAN CARY 17-D, con aditamento para reflectancia difusa y blanco de MgO.

C).- Difracción de Rayos X.

La interacción entre el vector electrónico de radiación X y los electrones de la materia por la que pasa, provoca dispersión.

Cuando los rayos X son dispersados por el medio ambiente ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersos por que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación.

Los requisitos para la difracción son:

1).- el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación.

2).- los centros de dispersión deben estar distribuidos en forma regular.

El fenómeno de difracción se rige por la ley de Bragg.

Para este tipo de estudio se usa por lo general la línea $K_{\alpha 1}$ del Cu o Mo (1.541 Å y 0.709 Å respectivamente).

El espectro de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina.

La identificación de una especie por su patrón de difracción del polvo, se basa en la posición de las líneas y sus intensidades relativas, debido a que la posición de los haces difractados de un cristal solo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva que lo constituye y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados, depende del tipo de

átomo en el cristal y de la posición de los mismos en la celda unitaria.

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras se obtuvieron en un aparato PHILLIPS 1010 que utiliza la radiación de la línea del Cu $K\beta$.

D).- Análisis térmico.

En el análisis térmico diferencial (ATD), se miden las temperaturas de la muestra y de un material de referencia, térmicamente inerte (por lo general α -alúmina) en función de la temperatura programada.

Cualquier transición de la muestra resulta en un desprendimiento o absorción de energía, presentándose una correspondiente desviación en la temperatura de dicha muestra con respecto a la de referencia.

Esta temperatura diferencial (ΔT) graficada en función de la temperatura programada (T) a la que está siendo sometido el sistema, indica la temperatura a la que se verifica una transición y si ésta es endotérmica o exotérmica.

Estos análisis se pueden llevar a cabo con velocidades de calentamiento de 5 a 12 grados por minuto en un intervalo de temperatura de -190 a 1600°C con muestras que varían entre 0.1 y 100 mg.

Usando un recipiente a presión adecuado, esta técnica puede aplicarse con presiones hasta de 1000 lb/pulg.² y con vacíos de 10^{-5} torr.

085804

El análisis termogravimétrico (ATG), proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado con una transición con respecto a la temperatura.

Las curvas del análisis termogravimétrico son características de cada compuesto o sistema, debido a la secuencia singular de las reacciones fisicoquímicas que se verifican en determinados intervalos de temperatura y a velocidades que son función de la estructura molecular.

Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas, que producen el desprendimiento de materiales volátiles o la formación de productos de diferentes pesos.

Se emplean velocidades lineales de calentamiento de 5 a 10 grados/min.; en un intervalo de temperatura desde ambiente a 1200°C y las muestras varían de 1 a 300 mg.

Se pueden obtener sensibilidades de variación de peso hasta de unos cuantos microgramos.

Los análisis termogravimétricos de las muestras fueron hechos en un aparato DUPONT modelo 990 acoplado a una balanza modelo 951 a una velocidad de calentamiento de 10°/min. desde temperatura ambiente hasta 900°C en atmósfera de aire en el caso de las muestras I, II y III y con una velocidad de calentamiento de 20°/min. desde temperatura ambiente hasta 770°C en atmósfera de nitrógeno en el caso de la muestra IV.

E).- Resonancia paramagnética electrónica.

Esta técnica se basa en la división de los niveles de energía magnética causada por la acción de un campo magnético sobre un electrón no apareado contenido en un ión, una molécula o un átomo.

Los principios de la RPE se relacionan estrechamente con la espectroscopía de RMN.

El electrón libre se comporta como una partícula giratoria cargada, con un momento magnético resultante (de signo opuesto al del protón y al de otros núcleos).

El número de spin del electrón es $1/2$; esta partícula, al igual que el protón, tiene dos niveles de energía magnética. En contraste con el protón, el nivel de energía inferior corresponde a $m=-1/2$ y el superior a $m=+1/2$.

El momento magnético del electrón es casi 1,000 veces mayor que el del protón, por lo que la frecuencia de absorción en un campo magnético dado, es mucho mayor.

La intensidad del campo normalmente utilizada para esta técnica es de 3,400 Gauss.

Muchas moléculas no exhiben un espectro de RPE por que contienen un número par de electrones, como consecuencia, se anulan los efectos magnéticos de la rotación del electrón.

Dichas sustancias se denominan diamagnéticas debido a los pequeños campos inducidos por la precesión orbital de los electrones que rodean a los núcleos; estos campos actúan en sentido opuesto al campo aplicado.

En contraste, el spin del electrón no apareado, induce un campo que refuerza el campo aplicado. Este efecto paramagnético, es mayor que el efecto diamagnético, debido al movimiento orbital del electrón; como resultado de ello, las especies que contienen un electrón no apareado, exhiben un comportamiento paramagnético.

En un campo magnético, se produce división de los niveles de energía de los electrones, y esta división puede observarse por absorción de microondas con una frecuencia del orden de 9.5 GHz. La energía típica involucrada es de 6.3×10^{-17} erg/moléc. o 1 Kcal/mol.

INTERACCIONES HIPERFINAS

El spin del electrón puede acoplarse con el spin de los núcleos de las especies cercanas, para dar tipos de división análogos a los observados en los acoplamientos spin-spin nuclear.

Cuando un electrón interacciona con n núcleos equivalentes, su pico de resonancia se divide en $(2nI+1)$ picos, donde I es el número cuántico de spin de los núcleos. A esta interacción se le denomina hiperfina y es la distancia entre los picos asociados de un conjunto, medida en Gauss, que se denota como a_x , donde x es el átomo causante de la interacción hiperfina.

Las intensidades relativas entre los picos de una interacción hiperfina obedece a la ecuación:

$$I_{rel.} = (r+1)^n (\text{coef. de la forma expandida})$$

El desdoblamiento de la señal por interacciones hiperfinas puede deberse a dos causas:

- a).- interacciones de dipolo-dipolo
- b).- interacciones de contacto de Fermi

Las interacciones de dipolo-dipolo, se producen sólo en los sólidos y son causados por la presencia de un núcleo ($I \neq 0$) cerca del electrón desapareado, pero no ligado al electrón (interacciones intermoleculares) y son altamente anisotrópicas.

En los líquidos y gases, las interacciones hiperfinas de dipolo-dipolo, son nulas, debido al acercamiento simultáneo de los campos originados por los otros núcleos, de la muestra.

Las interacciones de contacto de Fermi tienen su origen en una estrecha interacción directa (intramolecular) del electrón desapareado con el núcleo, y es independiente de la orientación (isotrópicas).

El valor de la constante de interacción hiperfina debida a la interacción de contacto de Fermi es proporcional a la densidad de spin electrónico libre asociada con la que interacciona.

En algunos casos, aparece una contribución suplementaria debida a la densidad de spin electrónico de los átomos vecinos.

Por razones experimentales, las líneas de RPE se registran como las derivadas del espectro directo (la primera derivada de la ecuación que describe la forma de la línea de absorción).

La energía total absorbida comparada con la energía total aplicada es muy pequeña, y en consecuencia, difícil de determinar con precisión, por lo que, para amplificar la señal debida a la absorción, se modula el campo magnético principal H_0 añadiendo un pequeño campo magnético oscilante, el cual se suma y se subtrae alternativamente al campo magnético principal aplicado.

La intensidad de la línea de resonancia aumenta con H_0 (o con la frecuencia) y con el factor g , y es inversamente proporcional a la temperatura absoluta. La intensidad de la línea también es función de la concentración de las especies paramagnéticamente activas.

La concentración mínima de estas especies debe ser 10^{-10} ó 10^{-12} M y en aparatos sensibles hasta 10^{-14} M.

Las reglas de selección para las transiciones de resonancia de spin electrónico son $M_I=0$ y $M_S=\pm 1$ donde M_I es igual al número cuántico de spin del núcleo acoplado y M_S es el número cuántico del momento angular del electrón ($\pm 1/2$).

LOS VALORES DE g

La RPE, proporciona dos conjuntos básicos de datos: la posición de la absorción y las constantes de acoplamiento de los electrones desapareados con otros núcleos que poseen un

valor de $I \neq 0$.

La posición de la resonancia viene indicada por un valor de g , el cual es función de la relación entre la frecuencia y el valor de H_0 , en las condiciones de resonancia.

$$E = h\nu = g\beta_e H_0$$

Para un electrón libre, este valor de g que se denomina factor de Lande o factor de separación espectroscópica, tiene un valor de 2.002319.

Las desviaciones de este valor, son debidas a las interacciones magnéticas, las cuales engloban el momento angular orbital del electrón desapareado, y en consecuencia, son una función del medio ambiente químico.

Para los líquidos, en los cuales las colisiones moleculares conducen a una compensación de las interacciones con otros núcleos, las especies paramagnéticas presentarán un valor de g único (isotrópicas).

En los sólidos, las especies paramagnéticas pueden presentar diferentes valores de g a lo largo de los ejes X, Y y Z, dependiendo de la simetría de la molécula (anisotrópica).

Los espectros de RPE de las muestras intercambiadas con VO^{2+} y Cu^{2+} se obtuvieron en un aparato BRUKER modelo 200-D SCR-A con electroimán de 12" a temperatura ambiente.

C A P I T U L O I I I

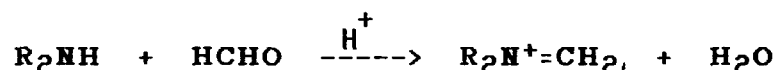
RESULTADOS

1.- REACCIONES Y ESTEQUIOMETRIA

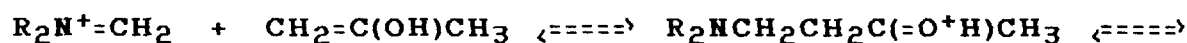
La reacción básica tipo Mannich, se lleva a cabo entre una amina, un aldehído (formaldehído por lo general) y una cetona enolizable; el producto (β -aminocetona) se denomina base de Mannich.

Esta reacción se lleva a cabo en dos pasos:

a).- formación del ión iminio en medio ácido



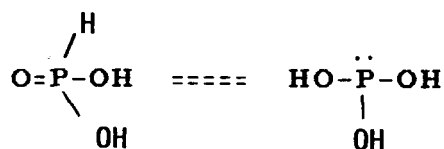
b).- reacción del ión iminio y recuperación del medio



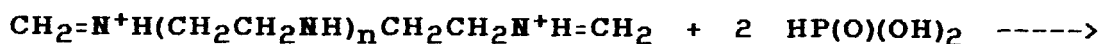
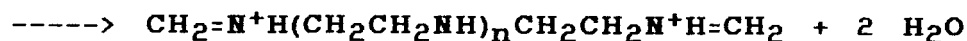
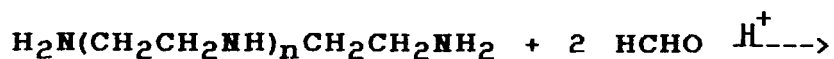
En el caso de la síntesis de los ácidos α -aminometilfosfónicos, el nucleófilo que se utiliza es ácido fosforoso en lugar de la cetona enolizable⁽⁶⁸⁾ siguiendo el esquema general de la reacción de Mannich:



donde el hidrógeno que se encuentra unido al fósforo en el ácido fosforoso es el análogo requerido para este tipo de reacción:



REACCION TOTAL

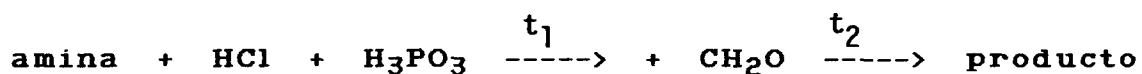


$$n = 0, 1, 2, 3.$$

Se alcanza un buen rendimiento cuando la reacción se lleva a cabo en condiciones de p^H bajo (2-3 moles de ácido clorhídrico conc./mol de amina).

Los valores de p^H bajos evitan la oxidación del fosfito a fosfato.

MOEDRITZER e IRANI⁽⁶⁸⁾ reportan que la secuencia en la adición de reactivos es:



En el presente trabajo, se alteró el orden de la adición para favorecer la formación del ión iminio y se modificó la estequiometría de la reacción para evitar la fosfonación exhaustiva.

La reacción es poco selectiva para aminas primarias o secundarias.

De la síntesis de los derivados aminados se obtuvieron muestras sólidas de color café claro, la excepción fué el derivado de tetraetilénpentamina, que fué blanco. En la reacción para obtener este producto, se observó que el comportamiento del sistema no era similar al de sus análogos inferiores, puesto que en el momento de la adición del ácido fosforoso, el ión iminio sufrió una modificación, este hecho fué evidente por la evolución de vapores color naranja (con lo que se sospecha que la cadena orgánica se hidrolizó), fenómeno que no se observó en las experiencias anteriores.

A continuación se resumen las características de las muestras obtenidas:

SOLUBILIDAD

MUESTRA :	I	II	III	IV
CS_2	ls	ls	i	ls
C_6H_6	i	ls	ls	s
CHCl_3	ls	s	ls	i
H_2O	ls	ls	s	s
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	ls	s	ls	ls
CCl_4	ls	ls	ls	i
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	ls	s	ls	ls
CH_3OH	ls	s	ls	s
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	i	s	i	i

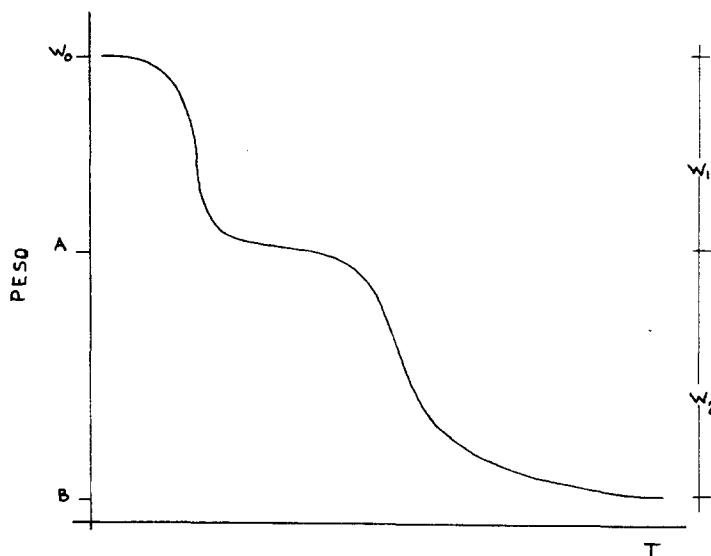
La diversidad en el comportamiento de estas muestras se atribuye a la presencia de un número indeterminado de fragmentos polares y no polares en la molécula, por lo que no se debería esperar necesariamente un comportamiento progresivo frente a la solubilidad (tanto en solventes polares como en no polares).

085804

ESTEQUIOMETRIA

La composición de las muestras se puede determinar por medio de un análisis elemental. Una alternativa para ésto, consiste en examinar las muestras mediante un análisis termogravimétrico, puesto que las diferentes pérdidas de peso que sufre cada muestra, pueden relacionarse entre sí para obtener información que refleja directamente su composición.(18)

Para una muestra del derivado orgánico de $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, un análisis termogravimétrico presentará diversas zonas de pérdida de peso en función de la temperatura a la cual se someta el material:



Donde :

W_0 = peso inicial de la muestra.

A= peso obtenido después de que se han perdido las moléculas de agua de cristalización ($-xH_2O$) a aproximadamente 100°C.

B= peso obtenido después de que se ha degradado la cadena orgánica y que se ha perdido agua debido a la condensación del grupo fosfito, hasta aproximadamente 700°C.

W_1 = peso del agua de cristalización.

W_2 = peso del radical orgánico y del agua perdida por condensación del grupo fosfito.

Las medidas se efectuaron sobre las curvas, en el lugar señalado por un cambio en la curva del ATD para el punto A y al final del termograma para el punto B.

La cantidad de agua (moléculas de cristalización) se puede conocer mediante la relación:

$$W_1/W_0 = \% \text{ de agua}$$

$$\text{moles } H_2O/\text{moles de muestra} = [\% \text{ de agua}(\text{PM de la muestra})]/18$$

donde PM del producto se calcula $PM = 233.2/(\% \text{ de residuo})$ y 233.2 es el peso molecular del ZrP_2O_5 .

El % de residuo se determina por:

$$(W_0 - W_1 - W_2)/W_0$$

El valor del PM de la muestra así determinado, considera también el peso de las moléculas de agua de cristalización (o llamado peso molecular en base húmeda).

Si se requiere el peso molecular en base seca, se descuenta el peso del agua de cristalización de la base húmeda.

$$PM = [233.2(W_0 - W_1)] / (W_0 - W_1 - W_2)$$

Los valores obtenidos del análisis de los termogramas de las figuras 8 y 9 se muestran en la Tabla I.

La fracción orgánica de la molécula se debe calcular en base a la posible estructura que se haya obtenido de la reacción de Mannich.

Un derivado orgánico que solo tenga un grupo funcional terminal, generaría una especie $Zr(RPO_3)_n(HPO_3)_{2-n}$ donde si $n=2$, se obtiene el máximo de rendimiento en la reacción y si $n=0$, se obtiene fosfito de zirconio.

La reacción de Mannich permite reaccionar a todos los hidrógenos ligados al nitrógeno de la molécula, con lo que, si la reacción no es selectiva para aminas primarias o secundarias, los grupos fosfonato se pueden localizar aleatoriamente en la molécula, esto es; el reactivo etiléndiamina puede producir cuatro moléculas en orden ascendente de su grado de fosfonación (con uno, 2, 3 o hasta cuatro sustituciones) o una mezcla de ellas.

El reactivo dietiléntriamina puede generar cinco moléculas

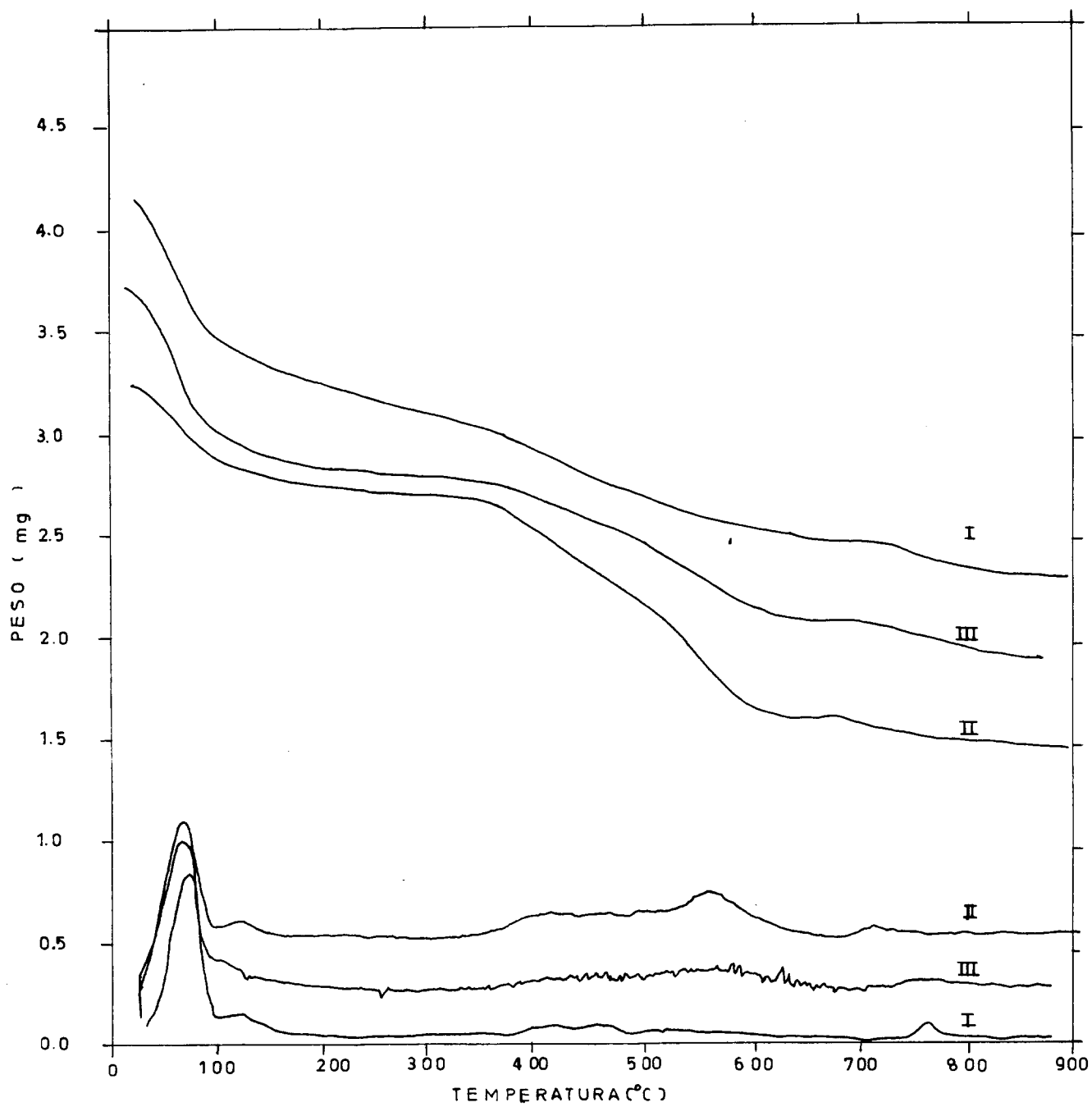


FIGURA 8.
Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de las
muestras I, II y III.

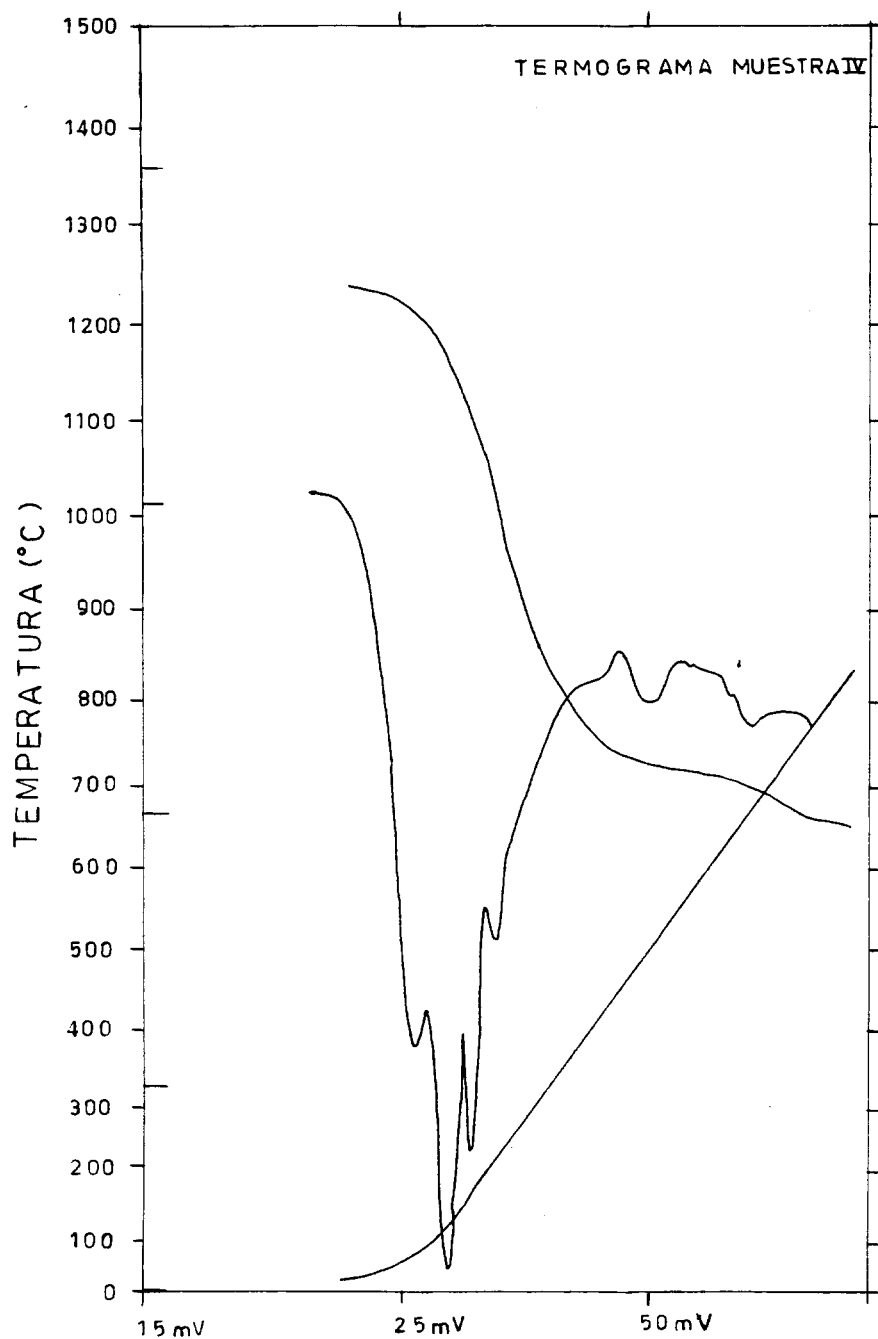


FIGURA 9.
Análisis termogravimétrico y térmico diferencial
de la muestra IV.

T A B L A I

ANALISIS DE LOS DERIVADOS ORGANICOS

Muestra	W_0 mg	W_1 mg	W_2 mg	% H_2O	X
I	4.20	0.68	1.24	16.20	3.86
II	3.25	0.35	1.40	10.77	2.98
III	3.74	0.70	1.16	18.70	4.83
IV	16.12	8.12	0.50	50.40	14.00

Muestra	%RBH	%RBS	PMBH	PMBS
I	54.3	64.7	429.50	360.50
II	46.2	51.7	504.80	451.10
III	50.2	61.8	464.60	377.40
IV	46.5	93.7	501.50	248.70

Donde:

%RBH= % de residuo en base húmeda= $(W_0 - W_1 - W_2) / W_0$

%RBS= % de residuo en base seca= $(W_0 - W_1 - W_2) / (W_0 - W_1)$

PMBH= peso molecular en base húmeda= $233.22 / \%RBH$

PMBS= peso molecular en base seca= $233.22 / \%RBS$

X= No. de moléculas de agua de cristalización= $[\%H_2O(PMBH)] / 18$

diferentes o combinadas, etc.

El número n , que es el número de moles del grupo orgánico presente en la molécula (por mol de átomos de Zr o mol de sustancia) se puede conocer mediante la relación:

$$\frac{W_2}{W_0 - W_1} = \frac{nR + 18}{nR + 251.2 - n}$$

Donde 18= PM del agua que se pierde por condensación del grupo fosfito.

251.2= PM del $Zr(HPO_3)_2$

R= PM de la cadena orgánica correspondiente.

En la Tabla II se muestran los valores calculados para la porción de cadena orgánica intercambiada, en función de:

- a).- el número de grupos sustituyentes posibles.
- b).- el peso molecular resultante de esa cadena orgánica sustituida.
- c).- los datos necesarios obtenidos de los termogramas, como son los pesos de las muestras a diferentes temperaturas, los que se encuentran en la Tabla I.

Como se mencionó antes, el máximo grado de sustitución por la cadena orgánica, se alcanza cuando el valor de n es igual a 2, o menor; con ésto en mente, se puede seleccionar sólo aquéllas estructuras que se ajusten a esta condición.

T A B L A I I

CALCULO DEL VALOR DE n EN FUNCION DE LA POSIBLE ESTRUCTURA

Muestra	Estructura	No. gpos.	PM R	n
I*	1	1	73	1.47
I	2	2	86	2.49
I	3	3	99	3.24
I	4	4	112	3.80
II*	5	1	116	1.71
II	6	2	129	3.05
II	7	3	142	4.14
II	8	4	155	5.03
II	9	5	168	5.78
III*	10	1	159	0.79
III*	11	2	172	1.45
III*	12	3	185	2.02
III	13	4	198	2.51
III	14	5	211	2.95
III	15	6	224	3.32
IV	16	1	202	-0.01
IV	17	2	215	-0.02
IV	18	3	228	-0.03
IV	19	4	241	-0.03
IV	20	5	254	-0.04

Estructuras que reportan un valor de n menor o igual a 2:

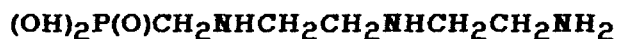
Para la muestra I

Estructura 1



Para la muestra II

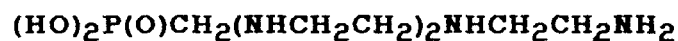
Estructura 5



o un isómero que tiene una amina terciaria y dos primarias.

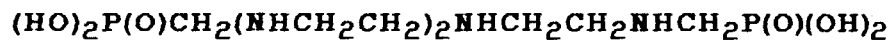
Para la muestra III

Estructura 10



o un isómero que tiene los tres tipos de amina con un solo grupo fosfonato.

Estructura 11



o un isómero que tiene dos grupos fosfonato y que puede tener los tres tipos de amina.

Estructura 12



o un isómero con tres grupos fosfonato con aminas 1^a, 2^a y/o 3^a

Con los cálculos derivados de las Tablas I y II, se pueden proponer las siguientes estructuras para cada muestra:

Muestra I-1



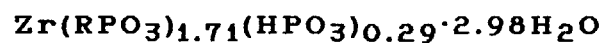
PM R= 73

PM Muestra calculado= 429.5

PM Estructura propuesta= 426.52

% Error= 0.7

Muestra II-5



PM R= 116

PM Muestra calculado= 504.8

PM Estructura propuesta= 501.51

% Error= 0.65

Muestra III-10



PM R= 159

PM Muestra calculado= 464.6

PM Estructura propuesta= 462.98

% Error= 0.35

Muestra III-11



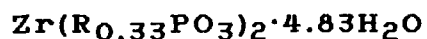
PM R= 172

PM Muestra calculado= 464.6

PM estructura propuesta= 461.92

% Error= 0.57

Muestra III-12



PM R= 185

PM Muestra calculado= 464.6

PM Estructura propuesta= 459.48

% Error= 1.1

Con el auxilio de otras técnicas, se podrá determinar, cuál de las tres proposiciones para la muestra III es la que se encuentra presente en el compuesto.

El análisis para la muestra IV, reporta valores negativos en el cálculo del valor de n, por lo que se supone que la cadena orgánica no se encuentra presente bajo ninguna de las proposiciones, sino que se hidrolizó.

2.- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

En las figuras 10, 11 y 12, se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras I, II y III respectivamente, antes y después de intercambiarle una especie paramagnética.

Como se puede observar, básicamente el espectro no cambia, por lo que sólo se trabajó con ellos para determinar el tipo de estructura que se encontraba presente en cada una de las muestras y poder escoger entre ellas a las que se ajustan al tratamiento de datos.

A continuación se designan las señales de infrarrojo para cada muestra:(72-74)

Muestra I, I/VO^{2+} y I/Cu^{2+} .

Localización (cm^{-1})	Asignación
3440	O-H str., NH 1 ^a str.
2360	P-H
1620	P-H str., O-H bnd., N-H bnd.
1150	P-O str. en RPO_3^{-2}
1060	P-O str. en RPO_3^{-2}
786	N-H str.
666	C-H osc.
625	C-H osc.
480	C-H osc.

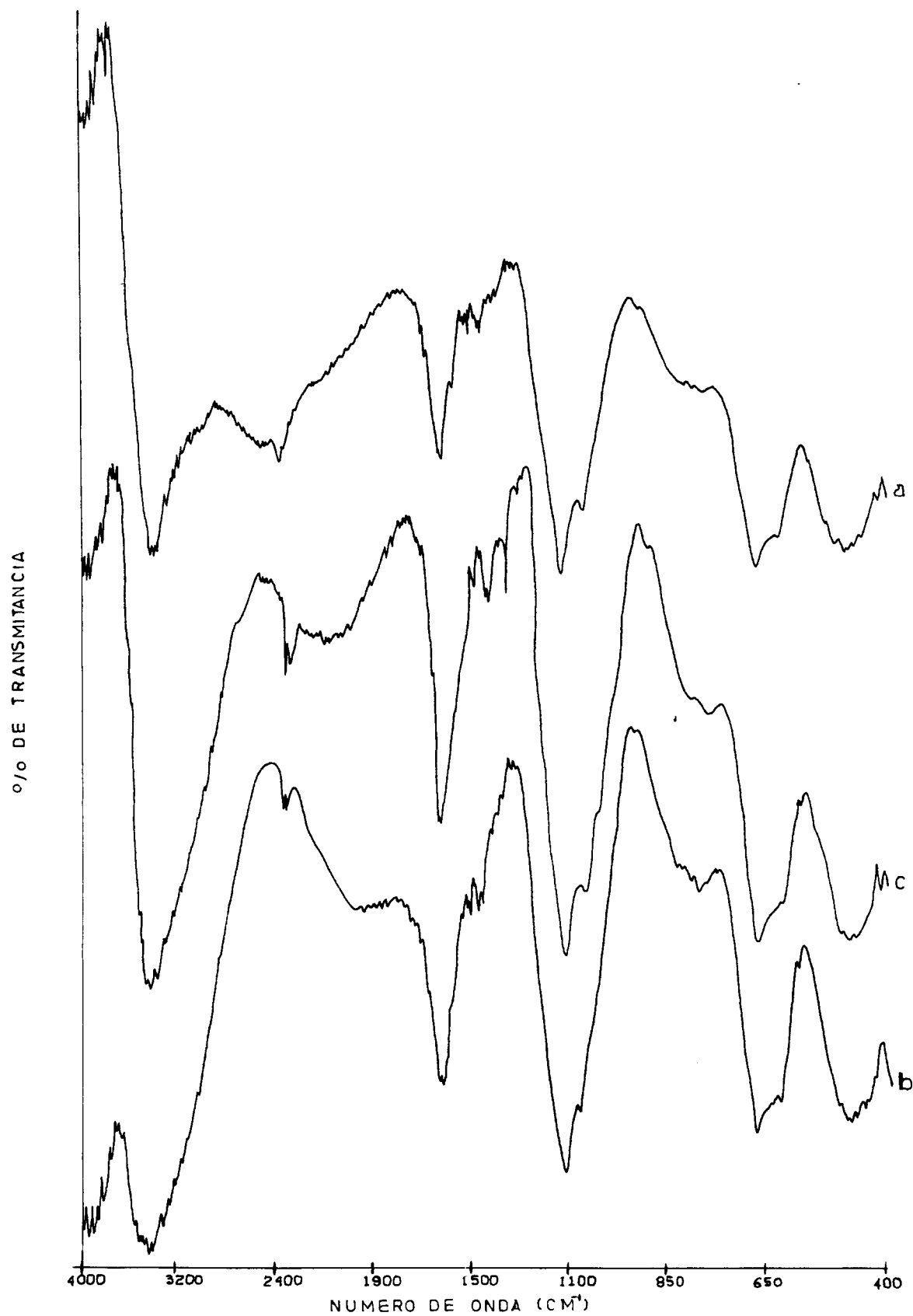


FIGURA 10.

Espectro de IR de la muestra I.- a) de la muestra sin iones intercambiados
b) de la muestra intercambiada con vanadilo. c) de la muestra intercambiada con Cu (II).

Muestra II, II/ VO^{2+} y II/ Cu^{2+} .

Localización (cm^{-1})	Asignación
3450	O-H str., N-H str.
2980 ^a	P-O str.
2150 ^b	---
1628	O-H str. y bnd. en agua
1468	C-H def., N-H en NH_4^+ .
1228	P=O str. en HPO_4^{2-}
1108	P-O str. en RPO_3^{2-}
770	P-C str., N-H str.
625	C-H osc.
495	---
445	P-C str.

a- solo en II/ VO^{2+}

b- solo en II

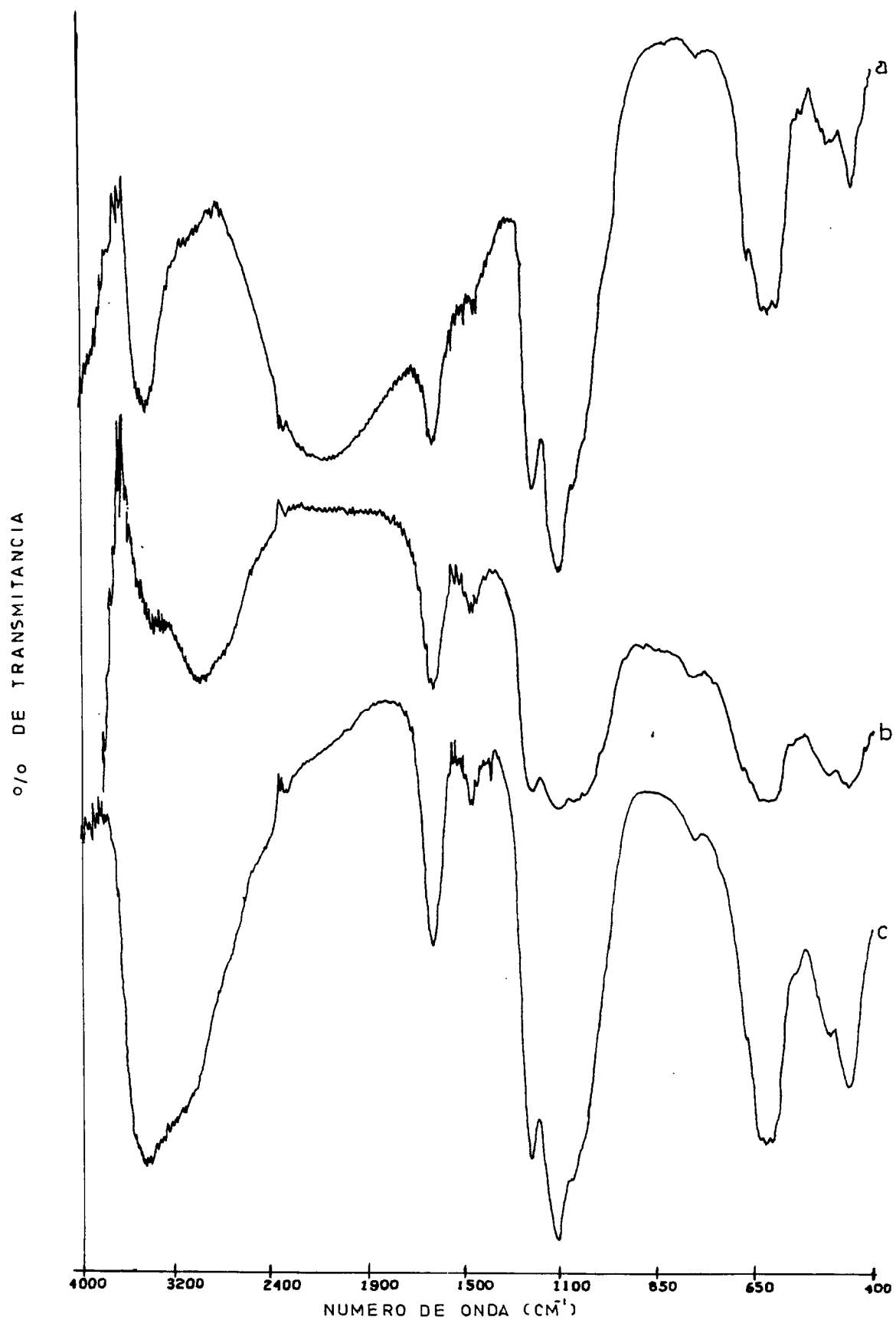


FIGURA 11.

Espectro de IR de la muestra II.- a) de la muestra sin iones intercambiados. b) de la muestra intercambiada con vanadilo. c) de la muestra intercambiada con Cu (II).

Muestra III, III/ VO^{2+} y III/ Cu^{2+} .

Localización (cm^{-1})	Asignación
3456	O-H str., N-H str.
2360	P-H
1628	O-H y N-H 1 ^a str. y bnd.
1468	C-H def., N-H en NH_4^+ , C-C.
1388 ^a	N-H en NH_4^+ , O-H.
1228	P=O str. en HPO_4^{2-} , N-H 3 ^a .
1100	P-O str. en RPO_3^{2-} , C-O, C-N, C-C, N-H 1 ^a .
770	P-C str., N-H
674	C-H osc.
618	C-H osc.
564	P-C str.,
446	P-C, P-O

a - solo en III/ Cu^{2+}

No existe la banda ancha de 3500-3110 correspondiente a amina secundaria y existen bandas para amina primaria y terciaria, por lo que las estructuras que más se aproximan a este espectro son los isómeros de las estructuras III-10, 11 y 12 que contengan aminas primarias y/o terciarias con uno, dos o tres grupos fosfonato y solo corresponde a la estructura III-11 con aminas primarias y terciarias.

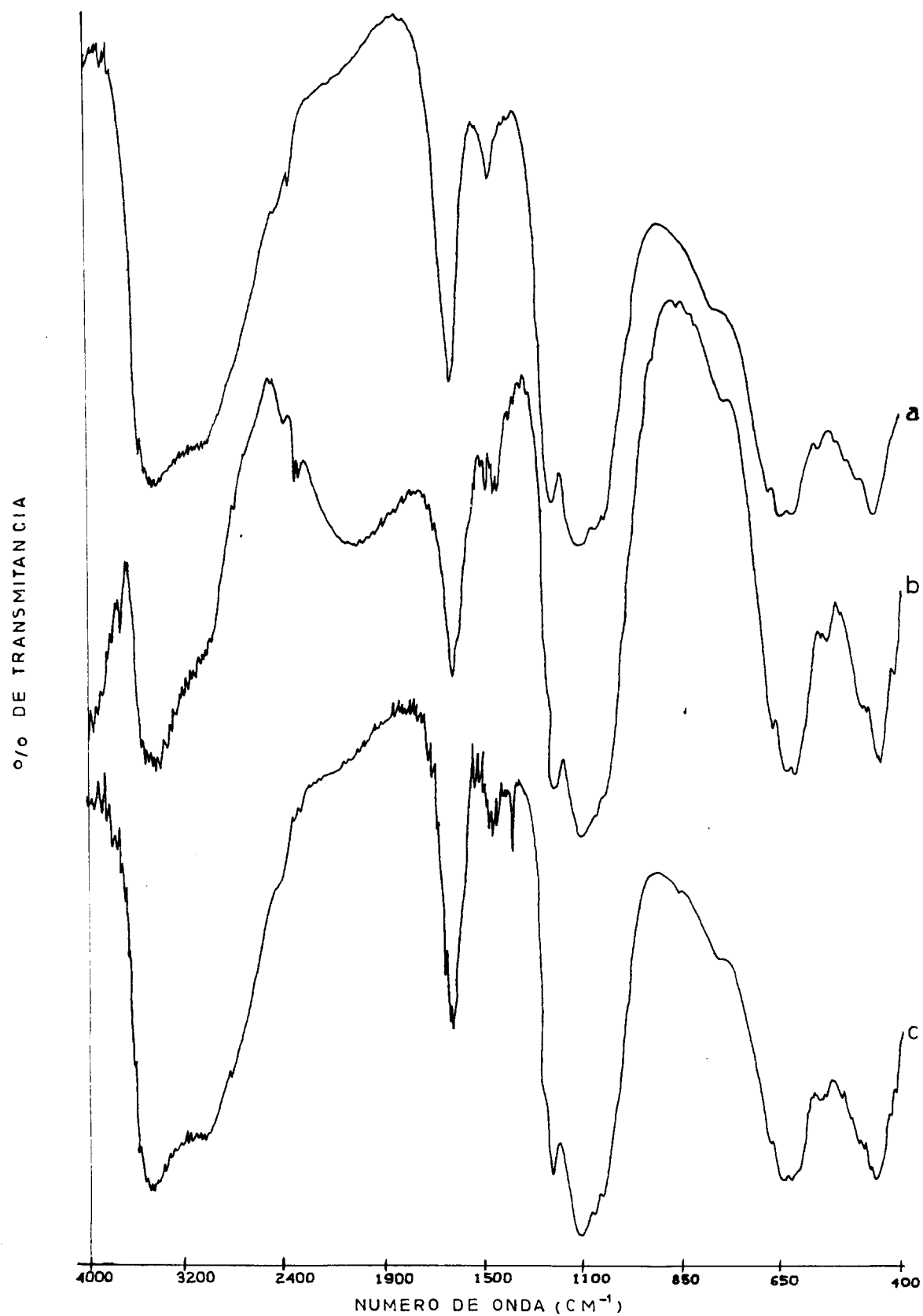


FIGURA 12.

Espectro de IR de la muestra III.- a) de la muestra sin iones intercambiados. b) de la muestra intercambiada con vanadilo. c) de la muestra intercambiada con Cu (II).

3.- ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

Los espectros electrónicos para las muestras obtenidas, se presentan en las figuras 14 y 15. Los resultados del análisis de estos espectros se muestra a continuación:

Muestras intercambiadas con ión VO^{2+}

Muestra	λ (nm)	E (cm^{-1})	Asignación
I	630	15,870	$B_2 \text{---} B_1$
	760	13,160	$B_2 \text{---} E$
II	665	15,040	$B_2 \text{---} B_1$
	775	12,900	$B_2 \text{---} E$
III	650	15,385	$B_2 \text{---} B_1$
	750	13,330	$B_2 \text{---} E$

Muestras intercambiadas con ión Cu^{2+}

Muestra	λ (nm)	E (cm^{-1})	Asignación
I	435	22,990	$B_1 \text{---} E$
	765	13,070	$B_1 \text{---} A_1$
	900	11,110	$B_1 \text{---} B_2$
II	435	22,990	$B_1 \text{---} E$
	735	13,600	$B_1 \text{---} A_1$
	900	11,110	$B_1 \text{---} B_2$
III	440	22,730	$B_1 \text{---} E$
	765	13,070	$B_1 \text{---} A_1$
	900	11,110	$B_1 \text{---} B_2$

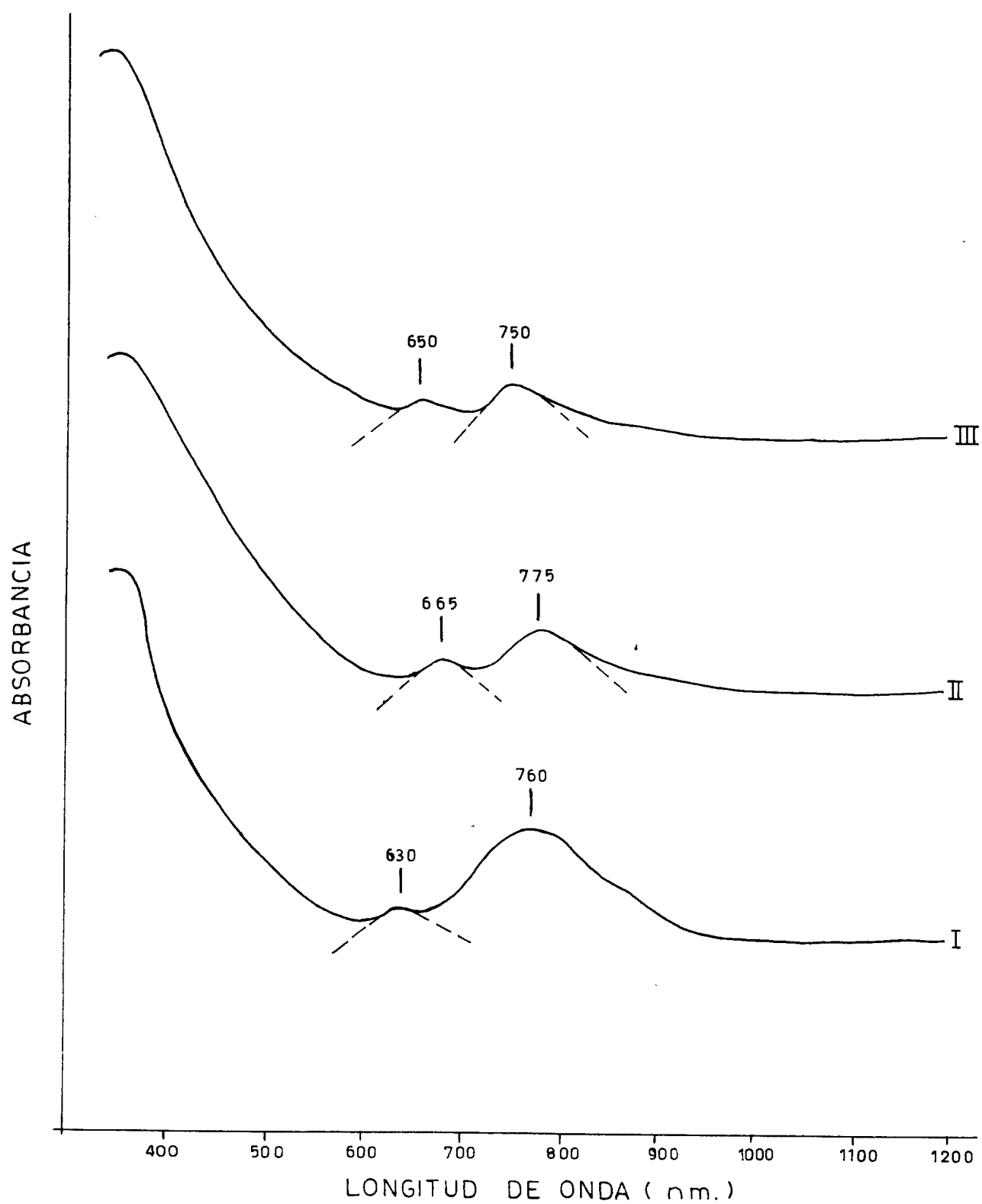


FIGURA No.13 :- ESPECTROS ELECTRONICOS DE LAS MUESTRAS INTERCAMBIADAS CON VO^{+2} .

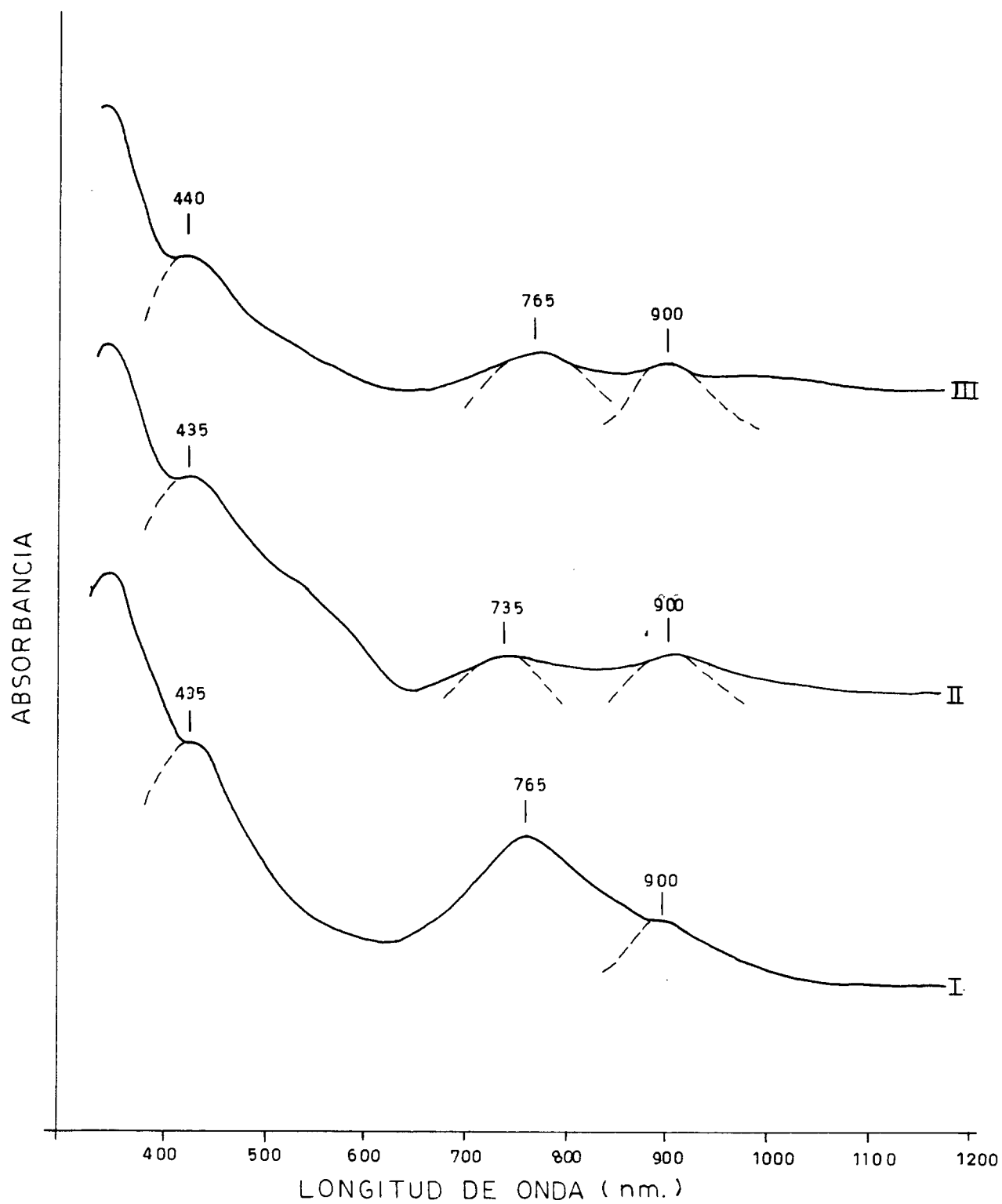


FIG. 14. ESPECTROS ELECTRONICOS DE LAS MUESTRAS INTER CAMBIADAS CON $\text{Cu}(\text{II})$.

4.- DIFRACCION DE RAYOS X

Del análisis de las muestras por medio de la técnica de difracción de Rayos X, se observa que todos los productos obtenidos presentan una estructura muy poco cristalina, siendo en la mayoría de los casos, totalmente amorfos.

Los derivados aminados no forman estructuras laminares con el Zr (IV), este hecho se puede explicar en base a la reacción de Mannich, que es poco selectiva para aminas primarias y secundarias, puesto que si se considera que las estructuras propuestas son las correctas, los isómeros juegan un papel muy importante en la formación del producto:

En la estructura I-1 con un grupo fosfonato, la relación estequiométrica es de 1.47. Este valor representa un promedio entre las estructuras que poseen uno, dos o ningún grupo fosfonato; si éstos son terminales, la distancia que se pueda establecer entre dos átomos de Zr que no se encuentren en el mismo plano, sino en planos adyacentes, puede ser bastante irregular, de ahí que los difractogramas sean los de sustancias amorfas. Este argumento se puede utilizar para explicar los difractogramas de las demás muestras.

Cuando se intercambian moléculas o iones en compuestos cristalinos, los difractogramas presentan un incremento en la distancia interplanar como consecuencia de la formación de nuevas fases, esta información se puede utilizar para

determinar si el intercambio o intercalación se lleva a cabo en el interior o en la superficie del compuesto.

De esto se concluye, que la técnica de difracción de Rayos X, no proporciona información suficiente para decidir, si el intercambio de especies paramagnéticas se llevó a cabo sólo en la superficie de la muestra o también en su interior debido a que los compuestos obtenidos son totalmente amorfos.

5.- CAPACIDAD INTERCAMBIADORA

La capacidad intercambiadora de las muestras se determinó por medio de una curva de titulación para cada caso, esto es, se adicionaron alícuotas de una solución de Cu^{2+} o de VO^{2+} de concentración conocida a una muestra del derivado orgánico de fosfato de Zr (IV) a temperatura ambiente con agitación constante.

Las soluciones de Cu^{2+} y de VO^{2+} así como la dispersión de la muestra, se prepararon con agua desionizada.

A continuación se presentan los valores de pH que se obtuvieron en el desarrollo de la titulación de las muestras, en función del volumen de solución agregado:

Muestra: I

Peso: 0.5g

Vol: 20ml

Ión a intercambiar: VO^{2+} como $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.0289 M

pH inicial 2.50

pH sol. 2.81

pH	Vol(ml)	pH	Vol(ml)
2.50	5	1.75	45
2.26	10	1.68	50
2.52	15	1.66	55
1.84	20	1.65	60
2.07	25	1.65	65
2.12	30	1.67	s/adición
1.83	35	1.67	"
2.21	40	1.70	"

Muestra: I

Peso: 0.5g

Vol: 20ml

Ión a intercambiar: Cu^{2+} como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.02 M

pH inicial 2.50

pH sol. 4.72

pH	Vol(ml)	pH	Vol(ml)
2.50	5	1.54	45
2.29	10	1.55	50
2.30	15	1.57	55
1.68	20	1.58	60
1.98	25	1.58	s/adición
2.06	30	1.58	"
1.80	35	1.60	"
2.14	40	1.58	"

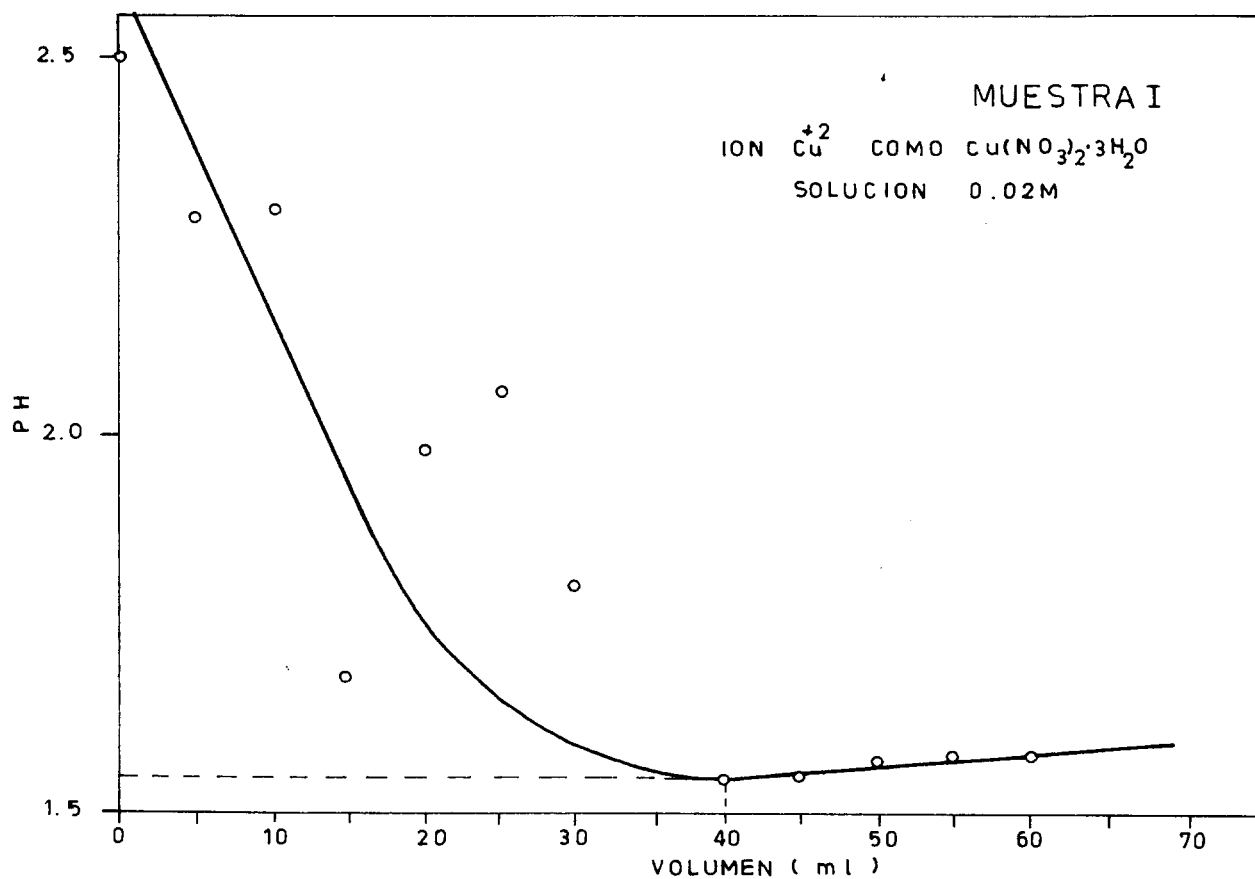
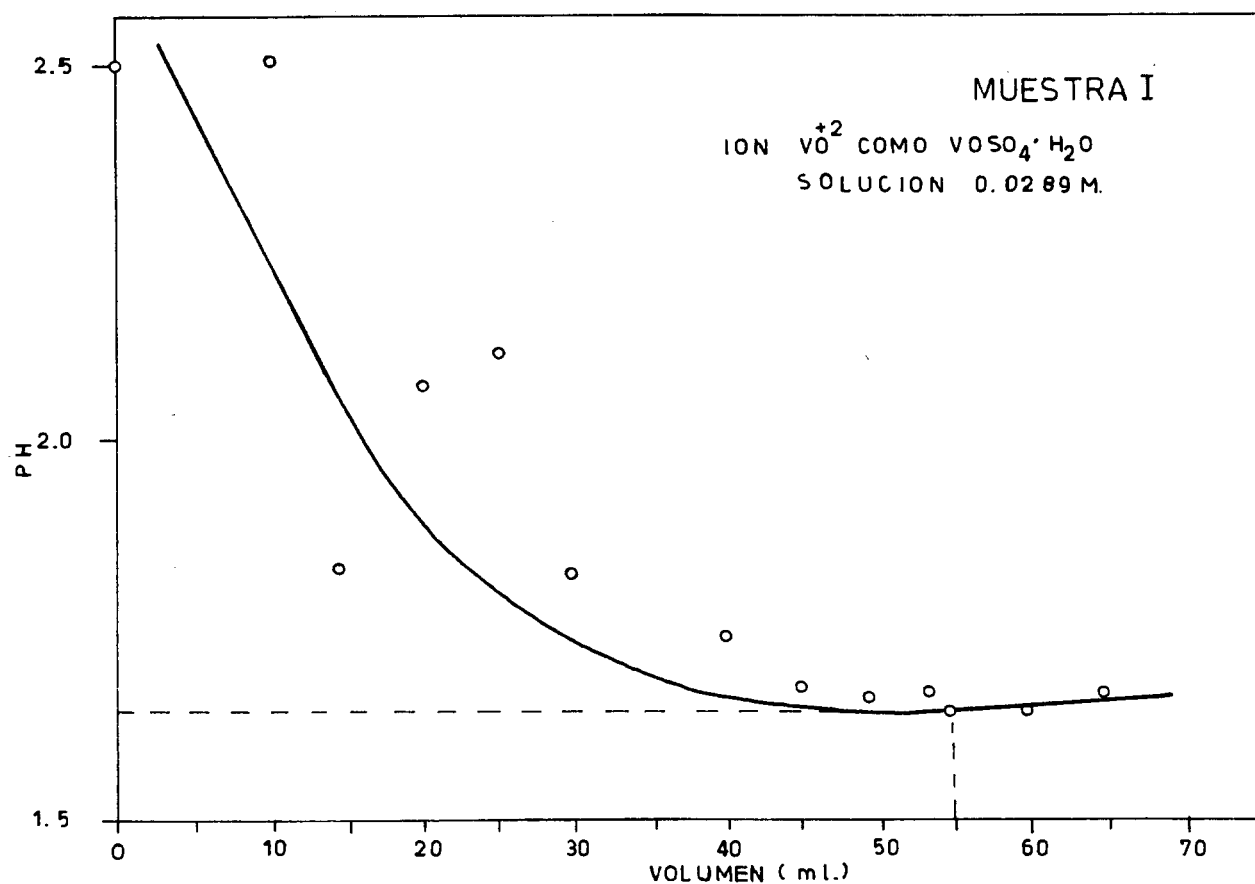


FIGURA 15.

Curvas de titulación para la muestra I con vanadilo y Cu (II).

Muestra: II

Peso: 0.5g

Vol: 20ml

Ión a intercambiar: VO^{2+} como $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.0289 M

pH inicial 2.44

pH sol. 2.81

pH	Vol (ml)	pH	Vol (ml)
2.44	5	1.59	45
2.38	10	1.55	50
2.71	15	1.54	55
1.96	20	1.53	60
2.08	25	1.56	65
2.10	30	1.57	s/adición
1.80	35	1.58	"
2.07	40	1.63	"

Muestra: II

Peso: 0.5g

Vol: 20ml

Ión a intercambiar: Cu^{2+} como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.02 M

pH inicial 2.44

pH sol. 4.72

pH	Vol (ml)	pH	Vol (ml)
2.44	5	2.06	40
2.23	10	1.40	45
2.31	15	1.42	50
1.71	20	1.43	55
1.91	25	1.44	60
1.95	30	1.45	s/adición
1.69	35	1.46	"

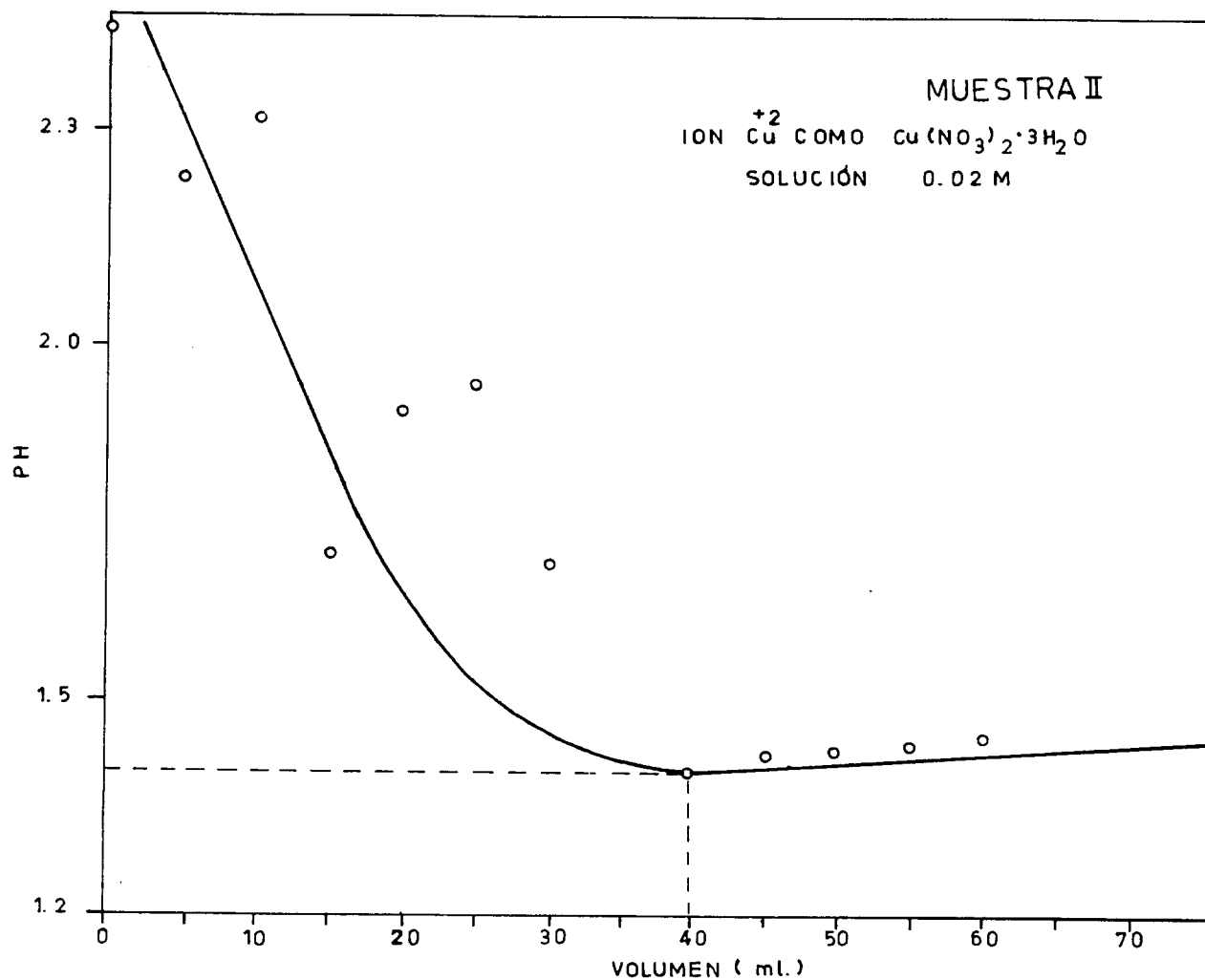
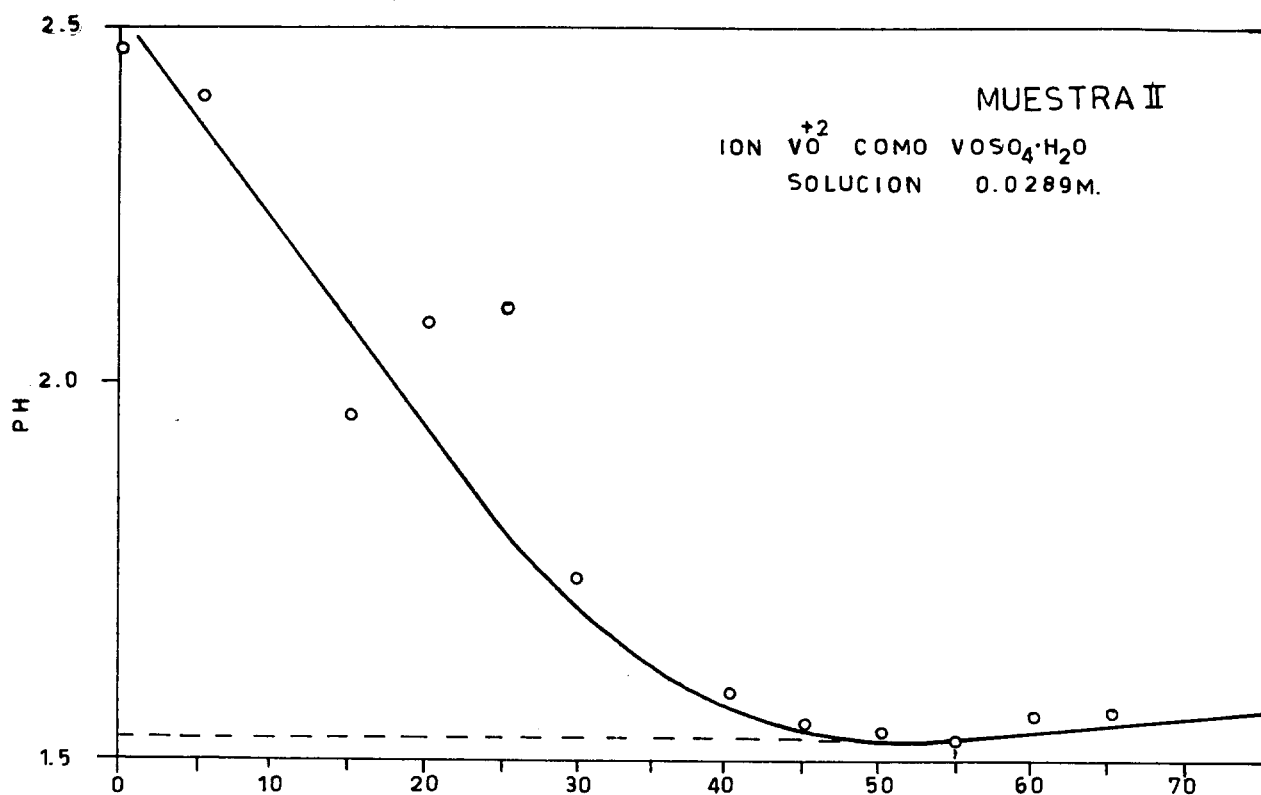


FIGURA 16.
Curvas de titulación para la muestra II con variadilo y Cu (II).

Muestra: III

Peso: 0.5g

Vol: 20ml

Ión a intercambiar: VO^{2+} como $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.0289 M

pH inicial 2.56

pH sol. 2.81

pH	Vol (ml)	pH	Vol (ml)
2.56	5	2.16	40
2.30	10	1.77	45
2.76	15	1.76	50
2.11	20	1.77	55
2.23	25	1.76	60
2.21	30	1.76	s/adición
1.93	35	1.76	"

Muestra: III

Peso: 0.5g

Vol: 20ml

Ión a intercambiar: Cu^{2+} como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.02 M

pH inicial 2.44

pH sol. 4.72

pH	Vol (ml)	pH	Vol (ml)
2.60	5	1.76	45
2.35	10	1.73	50
2.46	15	1.71	55
1.89	20	1.74	60
2.14	25	1.76	s/adición
2.20	30	1.75	"
1.94	35	1.75	"
2.29	40	1.75	"

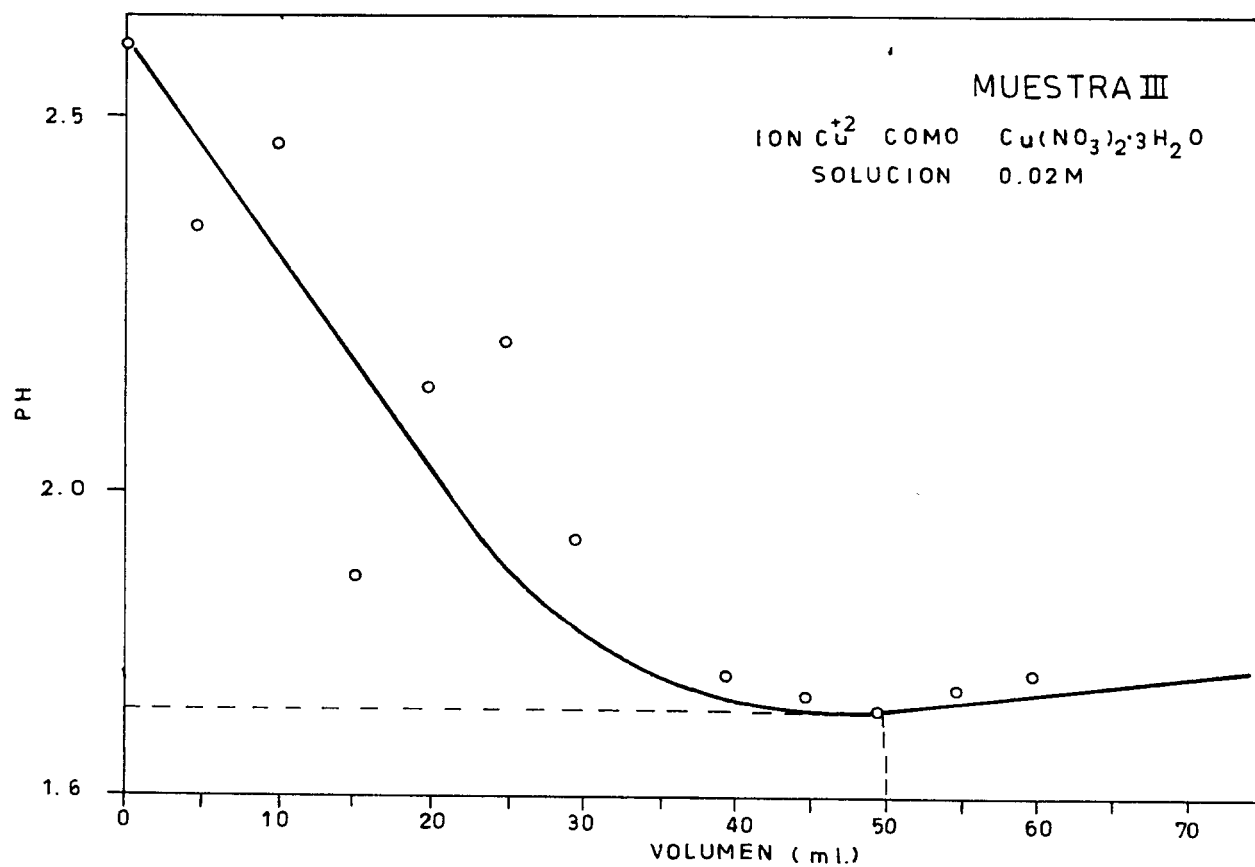
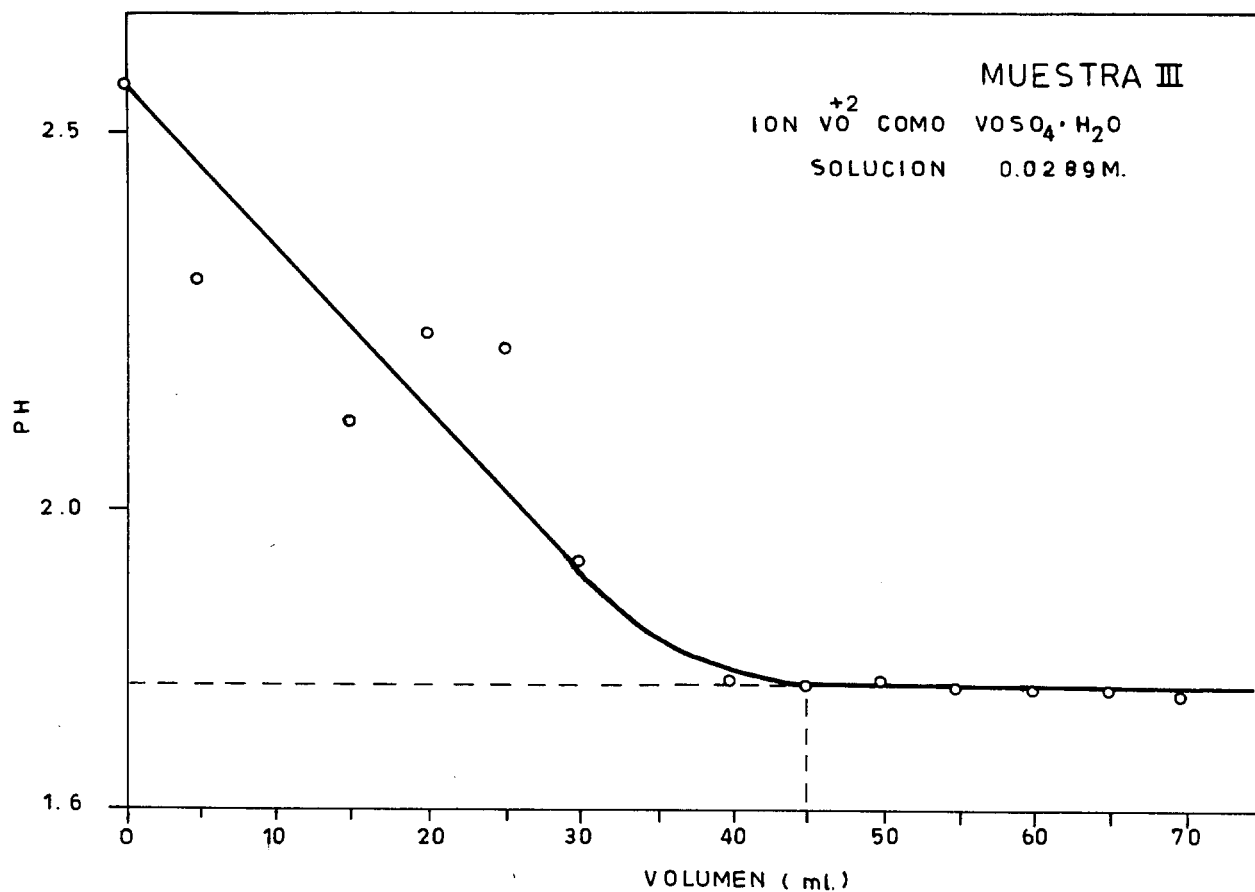


FIGURA 17.

Curvas de titulación para la muestra III con vanadilo y Cu (II).

La muestra IV tuvo un comportamiento diferente a las muestras anteriores:

a).- El producto IV (derivado de la tetraetilénpentamina), es muy soluble en agua a diferencia de las anteriores, lo que nos hace pensar en que posee un carácter netamente iónico, como si se tratara de un compuesto puramente inorgánico (cosa que se determinó en el estudio termogravimétrico).

b).- La variaciones en el valor del p^H se presentaron a la inversa y en un intervalo muy corto de volúmen de la solución titulante, ésto se puede explicar desde el punto de vista de la estructura del compuesto:

Un compuesto que posea hidrógenos dissociables (como en el caso de los fosfatos de Zr), será capaz de liberarlos como resultado del intercambio iónico con otras especies, disminuyendo el valor del p^H de su solución.

Si el compuesto no posee tales hidrógenos, entonces cualquier intento de intercambio iónico no se llevará a cabo y solamente se tenderá a alcanzar el valor del p^H de la solución titulante.

De las gráficas de las figuras 15-17, se puede determinar el punto de la máxima capacidad intercambiadora, en el mínimo de la curva de titulación, que representa la cantidad máxima de protones liberados hasta ese momento, puesto que un aumento posterior en el valor del p^H , indica que se tiende a alcanzar el valor del p^H de la solución titulante.

MAXIMA CAPACIDAD INTERCAMBIADORA

Muestra	Ión	p ^H min	vol. sol. T.	Cap. Int. (10 ³)	
			(ml)	(mol/g m.)	eq/mol
I	VO ²⁺	1.65	55	3.18	2.73
I	Cu ²⁺	1.54	40	1.60	1.37
II	VO ²⁺	1.54	55	3.18	3.20
II	Cu ²⁺	1.40	40	1.60	1.60
III	VO ²⁺	1.76	45	2.60	2.40
III	Cu ²⁺	1.71	50	2.00	1.80

La diferencia entre las capacidades intercambiadoras frente a los diferentes iones, se puede explicar en función del tamaño de éstos, esto es, el radio iónico del Cu²⁺ es aproximadamente de 87 pm en coordinación octaédrica y para el ión VO²⁺ es de aproximadamente 72 pm en la misma coordinación por lo que el "efecto de cobertura" es mayor para el cobre que para el ión vanadilo.

6.- RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

Cuando se requiere conocer el ambiente químico que rodea a un ión, deben considerarse la magnitud y el tipo de contribuciones que presentan a la formación de orbitales moleculares, tanto el ión como su entorno. La técnica de RPE auxiliada por la espectroscopía electrónica nos proporciona información interesante al respecto.

Los orbitales moleculares antienlazantes de un complejo con simetría D_{4h} o C_{4v} son:

$$\psi_{b1} = \alpha d_{x^2-y^2} - \alpha' \phi_{b1} \quad (1)$$

$$\psi_{a1} = \beta d_{z^2} - \beta' \phi_{a1} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \psi_e = & \gamma d_{xz} - \gamma' \phi_{xz} \\ & \gamma d_{yz} - \gamma' \phi_{yz} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\psi_{b2} = \delta d_{xy} - \delta' \phi_{b2} \quad (4)$$

Siendo cada ϕ una combinación lineal apropiadamente normalizada de los orbitales de los ligandos.

Los cambios de g (a partir de su valor para el electrón libre) dan información con respecto a los niveles de energía orbital. Con la información obtenida a partir de la estructura

hiperfina del espectro, se pueden determinar los coeficientes de los orbitales moleculares.

El Hamiltoniano de spin en un fluido es:

$$H_{iso} = g_e \beta_e H_z S_z + a_M I_M S_M + S \sum_i a_{li} I_{li} \quad (5)$$

Donde:

H_z = campo magnético en dirección del eje de simetría.

S = operador de momento angular de spin electrónico.

I = operador de momento angular de spin nuclear.

M = metal.

li = ligando.

g_e = factor g del electrón libre (2.0023)

β_e = magnetón de Bohr.

Con la información obtenida a partir de la técnica de RPE, acerca de los componentes de g , el Hamiltoniano se convierte en:

$$H = \beta_e [g_{II} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y)] + A_{II} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) \quad (6)$$

Válido para iones metálicos en simetría axial.

Considerando al ión Cu^{2+} como un d^9 , las ecuaciones para obtener los componentes de g y de A son:

$$g_{II}(Cu^{2+}) = g_e + (8\lambda \delta^2 \alpha^2) / A_{II} \quad (7)$$

$$g_I(Cu^{2+}) = g_e + (2\lambda \delta^2 \gamma^2) / A_I \quad (8)$$

$$A_{II} = -K + P[-4/7\delta^2 + (g_{II} - g_e) + 3/7(g_I - g_e)] \quad (9)$$

$$A_I = -K + P[2/7\delta^2 + 11/14(g_I - g_e)] \quad (10)$$

Donde:

λ = parámetro de interacción spin-órbita, siendo los valores de P y λ correspondientes al ión metálico libre.

K = medida de la parte isotrópica de la interacción hiperfina.

α , γ y δ = coeficientes con los que contribuye el ión VO^{2+} a la formación de los orbitales moleculares del complejo.

Siendo las transiciones:

$$A_{II} = E_{b1} - E_{b2} \quad (11)$$

$$A_I = E_{b1} - E_e \quad (12)$$

Con los valores de P y de λ , para el ión metálico libre, se pueden calcular los valores para K y δ^2 a partir de las ecuaciones 9 y 10.

Las expresiones que corresponden a los componentes g y A para el ión Vanadilo son análogas a las del Cu^{2+} :

$$g_{II}(VO^{2+}) = g_e - (8\lambda \delta^2 \alpha^2) / A_{II} \quad (13)$$

$$g_I(VO^{2+}) = g_e - (2\lambda \delta^2 \gamma^2) / A_I \quad (14)$$

$$A_{II} = -K + P[-4/7\delta^2 + (g_{II} - g_e) + 3/7(g_I - g_e)] \quad (15)$$

$$A_I = -K + P[2/7\delta^2 + 11/14(g_I - g_e)] \quad (16)$$

Donde:

$$A_{II} = E_{b2} - E_{b1} \quad (17)$$

$$A_I = E_{b2} - E_e \quad (18)$$

En la Tabla III se muestran los valores de los componentes del tensor g y del parámetro de interacción hiperfina A obtenidos de los espectros experimentales de RPE de las muestras y se indica la frecuencia del campo oscilante. Figuras 15-20.

Para el cálculo de A_{II} , a partir del espectro experimental, se tomó la distancia en Gauss entre dos picos paralelos que se encuentran seguidos y se obtuvo el valor del promedio de sus diferencias (a_{II}).

Se procedió del mismo modo para la determinación del parámetro A_I tomando la distancia entre dos picos

perpendiculares seguidos (a_I).

El valor de A_{II} y A_I en MHz se calcula de la siguiente manera:

$$A(\text{MHz}) = 2.80247(g_{\text{iso}}/g_e) a(\text{Gauss}) \quad (19)$$

y el valor de g_{iso} se calcula:

$$g_{\text{iso}} = 1/3 (g_{II} + 2g_I) \quad (20)$$

$$\text{y } A(\text{cm}^{-1}) = 3.33564 \times 10^{-5} A(\text{MHz}) \quad (21)$$

Los valores de H_{II} y H_I se toman en el punto equidistante a los picos sobre los que se mide a_{II} y a_I respectivamente.

Del valor obtenido en Gauss, se obtiene g_{II} y g_I mediante las siguientes relaciones:

$$g_{II} = (h \nu) / (\beta_e H_{II}) \quad (22)$$

$$g_I = (h \nu) / (\beta_e H_I) \quad (23)$$

donde:

h = cte. de Planck $6.6262 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{seg}$

β_e = magnetón de Bohr $9.2741 \times 10^{-21} \text{ erg/Gauss}$

H = campo magnético en Gauss tomado del espectro

ν = frecuencia del campo oscilante

T A B L A I I I

Parámetros de RPE para las muestras intercambiadas con ión VO^{2+}

Muestra	g_{II}	g_I	a_{II}	a_I	ν (GHz)
I	1.9470	1.99600	198	74	9.52
II	1.9493	2.00065	201	74	9.31
III	1.9512	2.00108	199	73	9.31

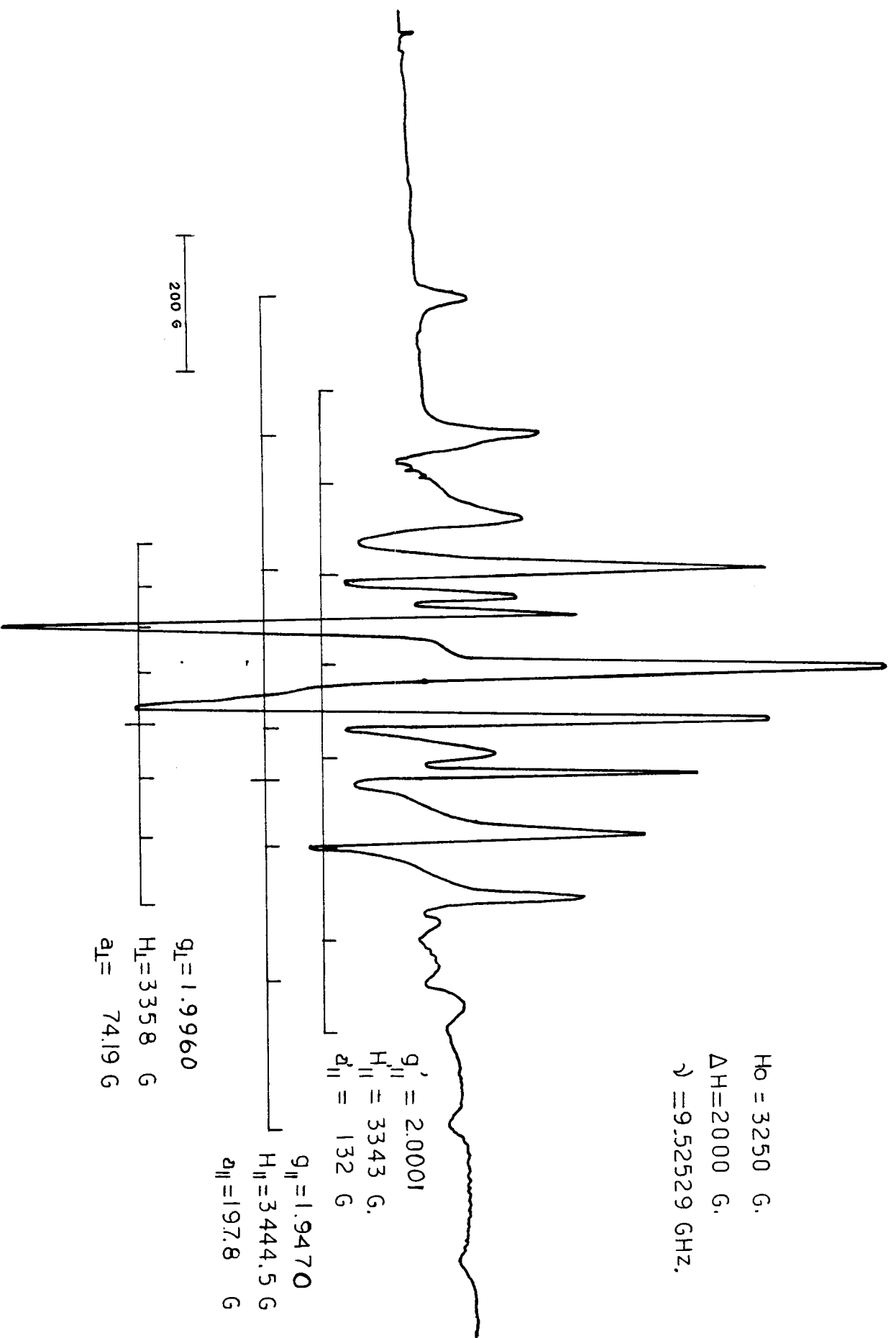


FIGURA 18. ESPECTRO R.P.E. DE LA MUESTRA I INTERCAMBIADA CON VO^{+2} .

$$g_{\perp} = 2.00065$$

$$H_{\perp} = 3327.5 \text{ G}$$

$$a_{\perp} = 73.928 \text{ G}$$

$$g_{\parallel} = 1.9493$$

$$H_{\parallel} = 3415 \text{ G.}$$

$$a_{\parallel} = 201.43 \text{ G}$$

$$H_0 = 3250 \text{ G}$$

$$\Delta H = 2000 \text{ G}$$

$$\nu = 9.308 \text{ GHz.}$$

200 G

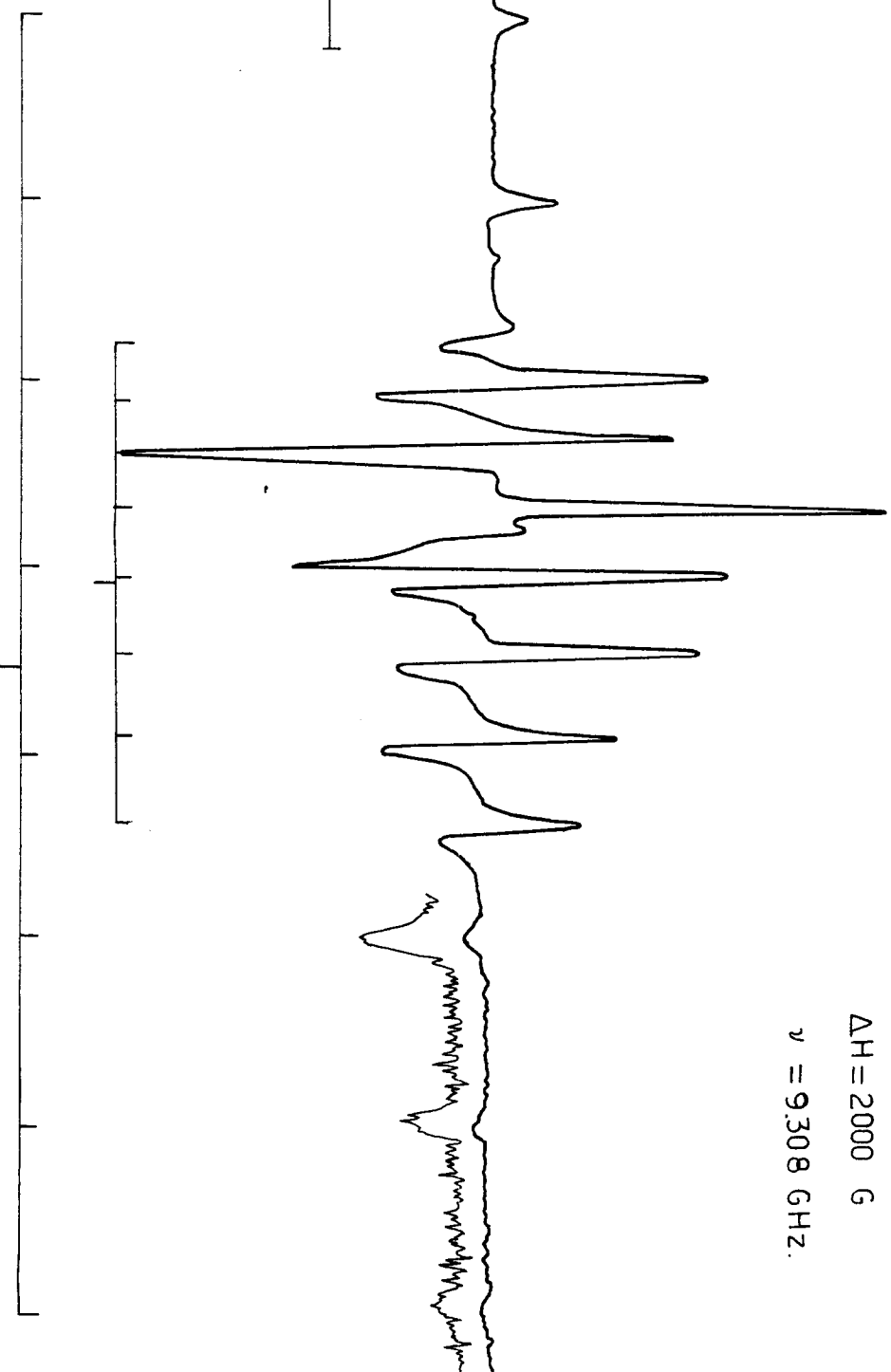


FIGURA 19. ESPECTRO RPE DE LA MUESTRA II INTERCAMBIADA CON VO^{+2} .

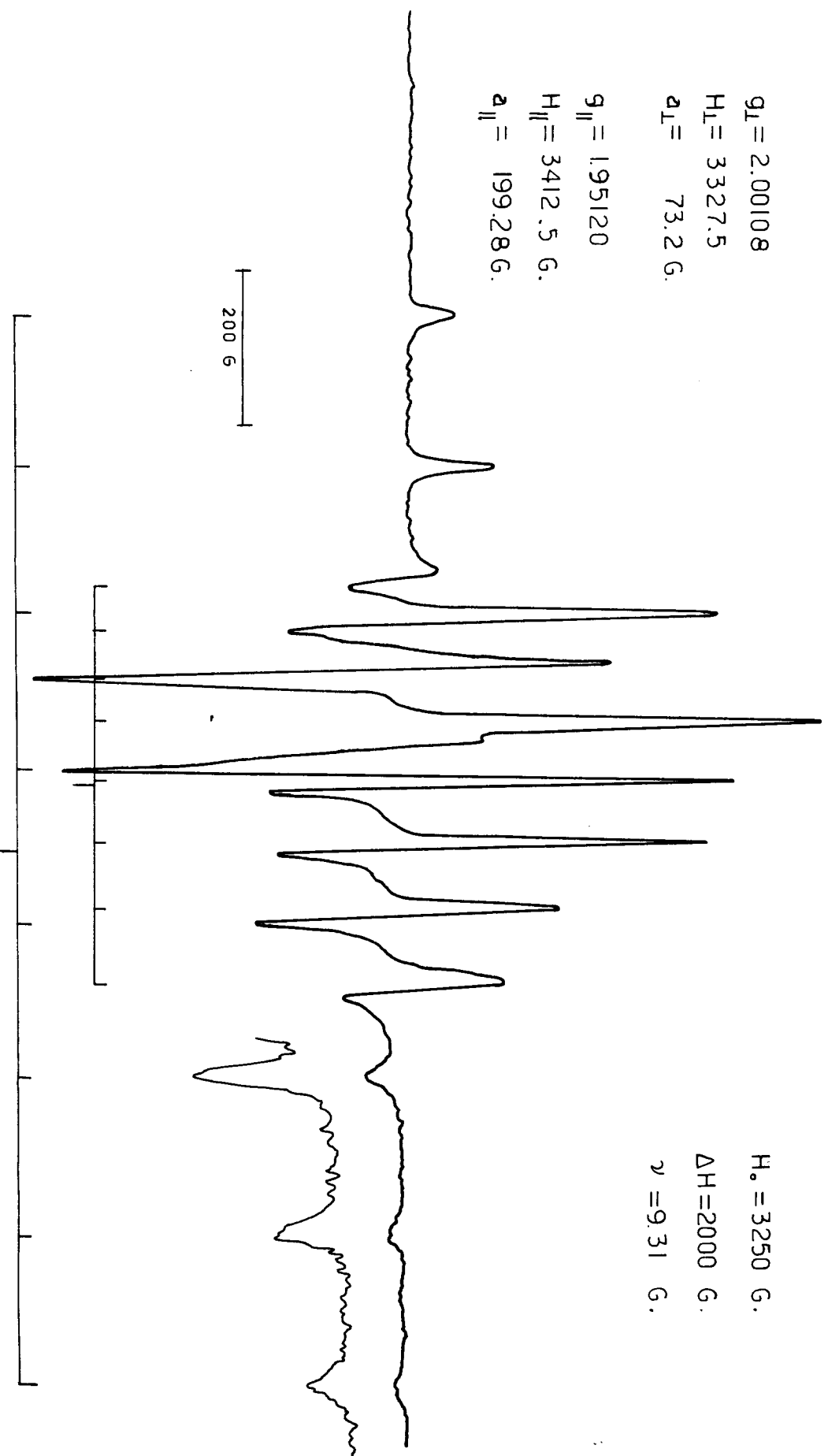


FIGURA 20. ESPECTRO RPE. DE LA MUESTRA III INTERCAMBIADA CON VO^{+2}

$g_{||} = 2.4098$
 $H_{||} = 2775 \text{ G.}$
 $a_{||} = 150 \text{ G.}$

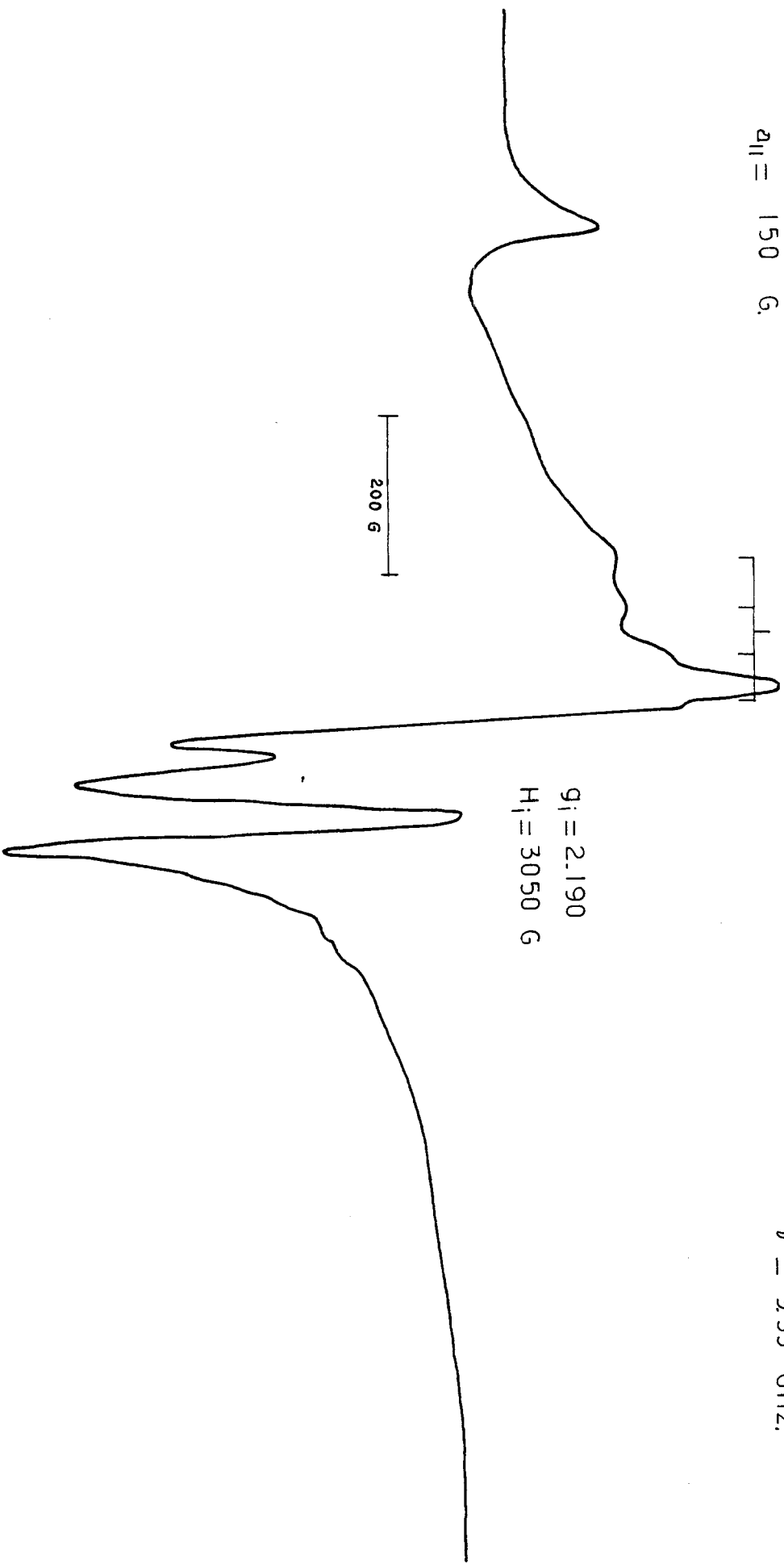


FIGURA 21. ESPECTRO RPE DE LA MUESTRA I INTERCAMBIADA CON Cu(II) .

$g_{\perp} = 2.099$
 $H_{\perp} = 31.82 \text{ G.}$

$g_{\parallel} = 2.481$
 $H_{\parallel} = 2691 \text{ G.}$
 $a_{\parallel} = 13.91 \text{ G.}$

$H_0 = 3250 \text{ G.}$
 $\Delta H = 5000 \text{ G.}$
 $\nu = 9.34 \text{ GHz.}$

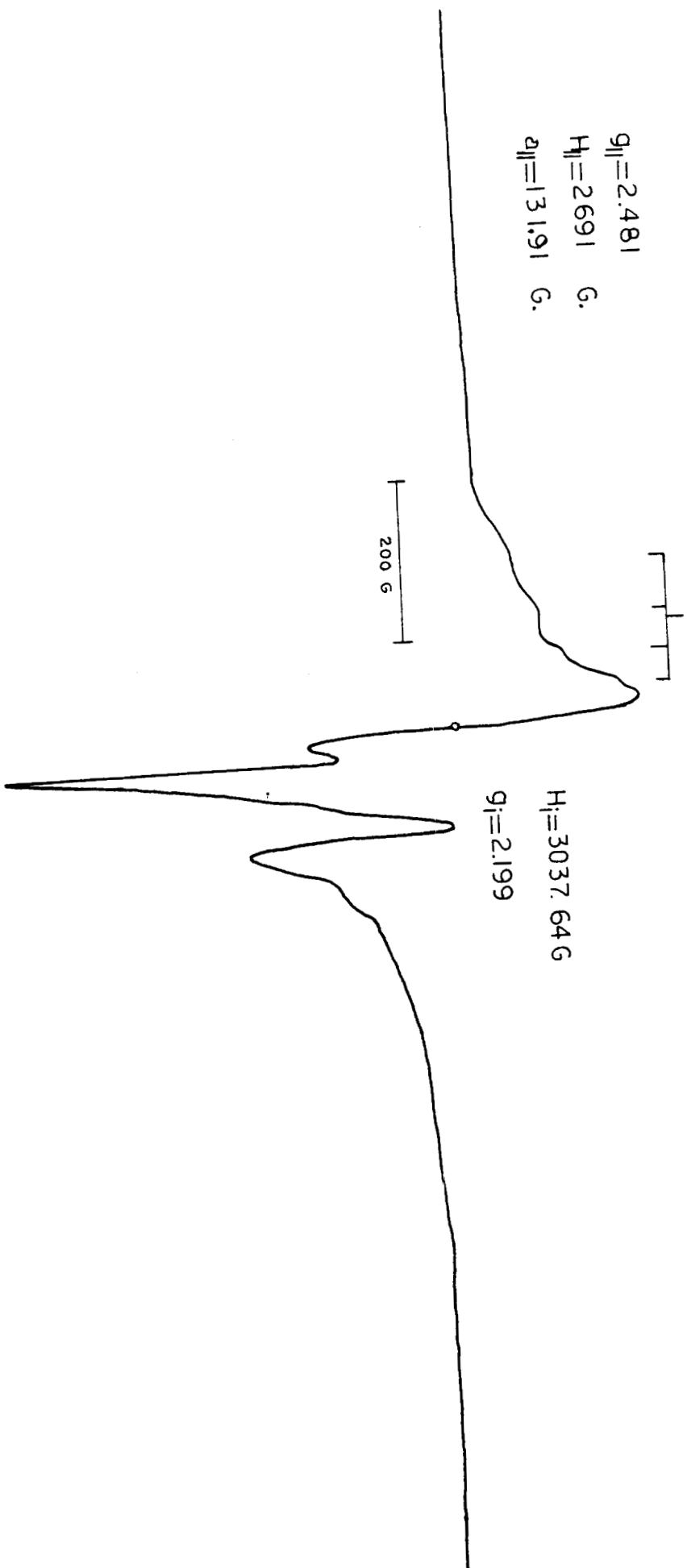


FIGURA 22. ESPECTRO RPE. DE LA MUESTRA II INTERCAMBIADA CON Cu(II)

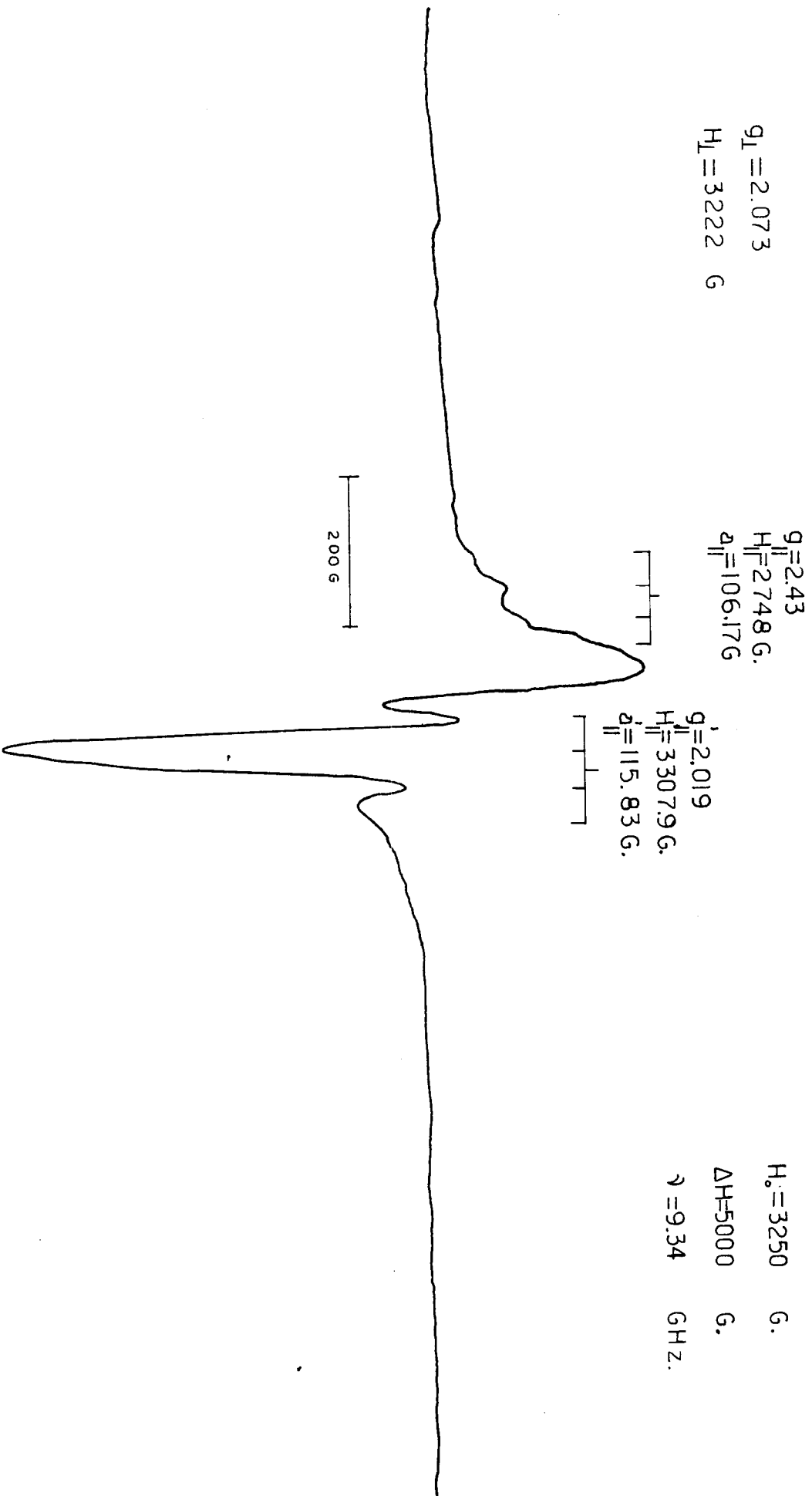


FIGURA 23. ESPECTRO R.P.E. DE LA MUESTRA III INTERCAMBIADA CON Cu(II)

Parámetros de RPE para las muestras intercambiadas con ión Cu^{2+}

Muestra	ξ_{II}	ξ_I	ξ_{iso}	a_{II}	ν (GHz)
I	2.4098	2.0801	2.190	150	9.35
II	2.4810	2.0580	2.199	132	9.34
III	2.4300	2.0730	2.192	106	9.34

Para el cálculo de los coeficientes de los orbitales moleculares, en el caso de las muestras intercambiadas con vanadilo, se considera que la carga del átomo de vanadio es de (+2) y se han tomado los siguientes valores:

$P = 0.0127 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 165 \text{ cm}^{-1}(75,76)$, los que se han sustituido en las ecuaciones 13-16. Los resultados se presentan en la Tabla IV. Los valores de K se encuentran en el intervalo de 0.008 a 0.009 cm^{-1} .

T A B L A IV

Muestra	$A_{II}(10^2)$	$A_I(10^3)$	Δ_{II}	Δ_I
I	1.8575	6.9667	15,870	13,160
II	1.8653	6.8458	15,040	12,900
III	1.8462	6.7811	15,385	13,330

COEFICIENTES

Muestra	α^2	δ^2	γ^2
I	0.66180	1.00448	0.25000
II	0.60073	1.00520	0.06416
III	0.58740	1.01390	0.04860

Se considera que entre más cercanos estén los valores de α^2 , δ^2 y γ^2 a 1.0, existe un carácter iónico en el enlace y entre más cercanos estén al valor de 0.5, existe un carácter covalente⁽⁷⁷⁾ de los enlaces σ y π en el plano y π fuera del plano respectivamente⁽⁷⁸⁾.

Como se puede observar, los valores de α^2 (coeficiente que representa al orbital $d_{x^2-y^2}$), en todos los casos, puede interpretarse como el reflejo del carácter covalente del enlace σ en el plano, es decir, la contribución del ligando es aproximadamente igual a la del ión VO^{2+} en la formación del orbital molecular del complejo.

Los valores de δ^2 (coeficiente del orbital d_{xy}), dan una idea de que el enlace π en el plano presenta un marcado carácter iónico en el que el ión vanadilo tiene la mayor contribución a la formación del orbital molecular.

El coeficiente γ^2 que representa al orbital d_{xz} o d_{yz} y al enlace π fuera del plano, presenta valores muy bajos, con lo que se puede pensar que este orbital tiene un carácter marcadamente covalente.

Por otro lado, $g_I > g_{II}$ lo que era de esperarse para un complejo d^1 con $S=1/2$ y distorsión tetragonal.

Pero se puede realizar una comparación entre las geometrías presentadas por los compuestos, en base a los datos obtenidos por RPE mediante la relación:

$$R = g_{II} / A_{II}$$

La cual da una idea del tipo y grado de distorsión que se puede presentar en el complejo⁽⁷⁸⁾.

También se puede estimar la geometría del arreglo alrededor del Cu (II), mediante la relación:

$$\cos B = \sin(w/2)\sin(\alpha/2)$$

Donde w es el ángulo diedro entre dos planos N_2Cu .

B es el ángulo entre el eje C_2 del arreglo y el plano CuN más cercano.

α es el ángulo de enlace N-Cu-N.

Se han estudiado los complejos de CuN_4 y se ha llegado a la conclusión de que cuando se presenta una distorsión en la geometría de la molécula, un cambio desde una distribución tetraédrica hasta una en cuadrado plano, se verá reflejado en los valores de la constante de interacción hiperfina, la que presentará valores menores y por el contrario, los valores de g_{II} tomará valores más altos, siendo más importante la variación relativa para A_{II} que para g_{II} .

En una serie homóloga, el valor de R, es una buena indicación de la magnitud de la distorsión.

El ángulo diedro entre los dos planos N_2Cu , puede tomar valores desde 0° correspondiendo a una geometría de cuadrado plano, hasta 90° , en que se transforma en tetraedro.

El valor de 65° para este ángulo marca la transición entre estas dos geometrías.

A continuación se presenta una estimación de la geometría de los complejos obtenidos por intercambio del ión Cu^{2+} en los compuestos aminados sintetizados:

MUESTRA	ϵ_{II}	$A_{\text{II}}(10^2)\text{cm}^{-1}$	$R(\text{cm})$	geometría (78)
I	2.4098	1.5336	157.1	c. plano
II	2.4810	1.3500	183.7	c. plano
III	2.4300	1.0865	223.6	c. plano

CONCLUSIONES

- En este trabajo se han sintetizado compuestos aminados de fosfatos de zirconio y se han caracterizado mediante diversas técnicas químicas y espectroscópicas.

- La contribución original consistió en probar que con este método de síntesis se obtienen derivados que presenten estructura laminar. Sin embargo, debido a los diferentes reactivos, el desorden creado en los compuestos los hace parecer amorfos a la difracción de rayos X.

- Estos compuestos presentan buenas propiedades de intercambio iónico gracias a la presencia de los nitrógenos de los reactivos.

- Aún cuando la literatura se refería al método de síntesis como poco selectivo para aminas primarias o secundarias, no se encontró evidencia experimental de esto, sino que se obtuvieron solo derivados de la reacción con aminas secundarias.

- Las estructuras de los compuestos aminados se pudieron deducir mediante el análisis termogravimétrico y espectroscopía de infrarrojo.

- El ambiente químico alrededor de los iones intercambiados se pudo apreciar mediante el intercambio de especies paramagnéticamente activas dado que sus parámetros espectroscópicos de RPE son sensibles al entorno químico en que se encuentran.

De este modo se pudo determinar la magnitud y tipo de contribución que tienen ligando y especie intercambiada a la formación de los orbitales moleculares del complejo que establecen entre sí, así como el tipo de geometría que presenta este complejo.

TRABAJO A REALIZAR

- Siendo el método de síntesis ligeramente selectivo para aminas secundarias, se propone realizar las reacciones con reactivos que solo tengan aminas primarias para inducir la reacción sobre éstas y tratar de formar pilares entre las láminas de los fosfatos, con lo que se trataría de controlar el tamaño de la cavidad variando la longitud de la cadena de la n-alquildiamina.

- Se recomienda confrontar los resultados del análisis termogravimétrico con análisis elemental para establecer el

porcentaje de error en el procedimiento realizado.

- Del mismo modo, se recomienda realizar el estudio de estas especies mediante la técnica de RPE a temperatura de nitrógeno líquido, para poder establecer claramente, si el ión intercambiado se encuentra fijo a un determinado sitio activo o solo se observa al ión en movimiento.

- Se podría completar la caracterización de estos compuestos efectuando un estudio de sus constantes fisicoquímicas, así como de sus posibles aplicaciones aprovechando sus propiedades de intercambiador iónico.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- "Inorganic Ion Exchange Materials", Clearfield, A., Ed.,
CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982.
- 2.- Vinkler, A.; Thilo, E. Z. Anorg Allg. Chem. 1966, 346, 92.
- 3.- "Intercalation Chemistry, An Introduction", Whittingham, M.
S.; Jacobs, A. J., Eds., Academic Press, N. Y., 1982.
- 4.- Alberti, G.; Costantino, U. J. Chromatogr. 1974, 102, 5.
- 5.- Clearfield, A.; Stynes, J. A. J. Inorg. Nucl. Chem. 1964,
26, 117.
- 6.- Alberti, G.; Costantino, U.; Massucci, M. A.; Torraca, E.
Society of Chemical Industry, London, 1970. p. 318.
- 7.- Clearfield, A.; Nacallos, G. H.; Blessing, R.H. in "Ion
Exchange and Solvent Extraccion", Marinsky, J. A.; Marcus,
Y., Eds. Marcel Dekker, N. Y., 1963.
- 8.- Vesely, V.; Pekarek, V. Talanta, 1972, 19, 219.
- 9.- Alberti, G., Acc. Chem. Res., 1978, 11, 163.
- 10.- Clearfield, A.; Smith, G. D. Inorg. Chem. 1969, 8, 431.
- 11.- Troup, J. M.; Clearfield, A. Inorg. Chem. 1977, 16, 3311.
- 12.- Clearfield, A.; Landis, A. L; Troup, J. M. J. Inorg. Nucl.
Chem. 1973, 35, 1099.
- 13.- Torraca, E.; Alberti, G.; Platonio, R.; Scala, P.; Galli,
P. "Ion Exchange in the Proces Industries" Chemical
Industry, London, 1970.
- 14.- Clearfield, A.; Blessing, R. H.; Stynes, J. A. J. Inorg.

- Nucl. Chem. **1968**, 30, 2249.
- 15.- Yamanaka, S.; Tanaka, M. J. Inorg. Nucl. Chem. **1979**, 41, 45.
- 15a.- Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J. J. Am. Chem. Soc. **1938**, 60, 309.
- 16.- Clearfield, A.; Djuric, Z. J. Inorg. Nucl. Chem. **1979**, 41, 903.
- 17.- Alberti, G.; Bertrami, R.; Costantino, U.; Gupta, J. P. J. Inorg. Nucl. Chem. **1977**, 39, 1057.
- 18.- Clearfield, A.; Oskarsson, A.; Oskersson, C. "Ion Exchange and Membrane". **1972**, 1, 91.
- 19.- Clearfield, A.; Oskersson, A.; Kullberg, L. J. Phys. Chem. **1974**, 78, 1150.
- 20.- Ahrlund, S.; Albertsson, J. Acta Chem. Scand. **1969**, 23 1446.
- 21.- Albertsson, J.; Oskersson, A.; Tellgren, R; Thomas, O. J. J. Phys. Chem. **1977**, 81, 1574.
- 22.- Clearfield, A.; Duax, W. L.; Medina, A. S.; Smith, G. D.; Thomas, J. B. J. Phys. Chem. **1969**, 73, 3424.
- 23.- Michel, E.; Weiss, A. Z. Naturforsch., **1967**, B22, 1100.
- 24.- Alberti, G.; Costantino, U.; Allulli, S.; Tomassini, N. J. Inorg. Nucl. Chem. **1978**, 40, 1113.
- 25.- Alberti, G.; Costantino, U.; Luciani, Giovanotti, M. L. J. Chromatogr. **1979**, 180, 45.
- 26.- Maya, L. Inorg. Nucl. Chem. Lett. **1979**, 15, 207.

- 27.- Maya, L.; Danis, P. O. J. Chromatogr. 1980, 190, 145.
- 28.- Yamanaka, S. Inorg. Chem. 1976, 15, 2811.
- 29.- Yamanaka, S.; Maeda, H.; Tanaka, M. J. Inorg. Nucl.
Chem. 1979, 41, 1187.
- 30.- Yamanaka, S.; Hattori, M. Chemistry Letters 1979, 1073.
- 31.- Dines, M. B.; DiGiacomo, P. M. Inorg. Chem. 1981, 20, 92.
- 32.- Dines, M. B.; Griffith, P. C. J. Phys. Chem. 1982, 86, 571.
- 33.- Maya, L. J. Inorg. Chem. 1981, 43, 400.
- 34.- Yamanaka, S.; Tsujimoto, M.; Tanaka, M. J. Inorg. Nucl.
Chem. 1979, 41, 605.
- 35.- Yamanaka, S.; Matsunaga, M.; Hattori, M. J. Inorg. Nucl.
Chem. 1981, 43, 1343.
- 36.- Bell, C. F., "Quelación de metales. Principios y
aplicaciones". Ed. El Manual Moderno 1980
- 37.- Gordon, A.; Betler, O. S.; Greenbaum, M.; Marantz, L.;
Gral, T.; Maxwell, M. H. Trans. Am. Soc. Artif. Int.
Organs. 1971, 17, 253.
- 38.- Clearfield, A. por publicar.
- 39.- Moskvin, L. N.; Miroshnokov, V. S.; Slutskii, G. K.
U. R. S. S. Pat. 347,306, 1972.
- 40.- Ahrland, S.; Carleson, G. J. Inorg. Nucl. Chem. 1971,
33, 2229.
- 41.- Ahrland, S.; Bjork, N.; Blessing, R. H.; Herman, R. G.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1974, 36, 2377.
- 42.- Raggenbass, A.; Courouble, J. M.; Lefebvre, J.; Fradin, J.

- Perebaskine, C. AEC Accession No. 39319, Rep. DP- 1066,
Vol. 2, Paris, 1966.
- 43.- Kto, K.; Kawada, Y.; Kunube, K.; Dahchi, K. Pat. 73 17,
810, Japan, 1973.
- 44.- Urbach, G. Anal. Chem. 1964, 36, 2262.
- 45.- Fujimura, K.; Ando, T. J. Chromatogr. 1975, 114, 15.
- 46.- Fujimura, K.; Ando, T. Anal. Chem. 1977, 49, 1179.
- 47.- Allulli, S.; Tomassini, N.; Bertoni, G.; Bruner, F.
Anal. Chem. 1976, 48, 1259.
- 48.- Dyer, A.; Leigh, D.; Sharples, W. E. J. Chromatogr.
1976, 118, 319.
- 49.- Maya, L. Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1979, 15, 207.
- 50.- Alberti, G.; Grassini-Strassa, G. J. Chromatogr.
1960, 4, 83.
- 51.- Alberti, G. Chromatogr. Rev. 1969, 8, 246.
- 52.- Tuhtar, D. Ph. D. Thesis, Ohio University, Athens, 1975.
- 53.- Zabin, B. A.; Rollins, C. B. J. Chromatogr. 1964, 14,
534.
- 54.- Shimomura, K. S.; Walton, H. F. Sep. Sci. 1968, 3, 493.
- 55.- Yamanaka, S.; Matsunaga, M.; Hattori, M. J. Inorg. Nucl.
Chem. por publicar.
- 56.- Hattori, T.; Ishiguro, A.; Murakami, Y. J. Inorg. Nucl.
Chem. 1978, 40, 1107.
- 57.- Clearfield, A.; Thakur, D. S. J. Catal. 1980, 65, 185.
- 58.- Clearfield, A.; Thakur, D. S. J. Catal. 1981, 69, 230.

- 59.- Watanabe, Y.; Matsumura, Y.; Izumi, Y.; Mizutani, Y.
Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 2922.
- 60.- Onoue, Y.; Mizutani, Y.; Akiyama, S.; Izumi, Y.; Watanabe, Y.
Chemtech. 1977, 36, Jan.
- 61.- Izumi, Y.; Mizutani, Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52, 3065.
- 62.- Austerweil, G. V. C. R. Acad. Sci. 1959, 248, 1810.
- 63.- Kagiya, T.; Shimizu, T.; Sano, T.; Fukui, K. Kogyo Kagaku Zasshi, 1963, 66, 841.
- 64.- Kagiya, T.; Sano, T.; Shimizu, T.; Fukui, K. Kogyo Kagaku Zasshi, 1963, 66, 1893; 1963, 66, 1896.
- 65.- Todd, M. Pat. 1,351,492, Brit. 1974.
- 66.- Burress, G. T. Pat. 2,516,229, German Offenbach 1976.
- 67.- Kalman, T.; D'udukovic, M.; Clearfield, A. Proc. Int. Symp. Chem. Reac. Eng. Adv. Chem. Ser. 1974, 133, 65.
- 68.- J. Inorg. Chem. 1966, 31, 1603.
- 69.- Willard, H.; Merrit, L.; Dean, J., "Métodos instrumentales de análisis". Ed. C. E. C. S. A., 1984
- 70.- Strobil, H., "Instrumentación Química". Ed. Limusa, 1979
- 71.- Skoog, D., West, D., "Análisis Instrumental". Ed. Interamericana, 1983.
- 72.- Dushing, R. B.; Krylov, V. N.; Larina, K. P.; Nikolskii, B. P., Bull. Acad. Sci. USSR, 1977, 3, 469.
- 73.- J. Inorg. Nucl. Chem. 1961, 22, 297.
- 74.- Spectrochimica Acta, 1970, 26A, 781.
- 75.- Kivelson, D.; Lee, S. K., J. Chem. Phys., 1964, 41, 1896

- 76.- Assour, J. M.; Goldmacher, J.; Harrison, S. E., J. Chem. Phys. 1965, 43, 159.
- 77.- Sharma, V. K.; Wokaun, A.; Baiker, A., J. Phys. Chem. 1986, 90, 2715.
- 78.- Gouteron, J.; Jeannin, S.; Jeannin, Y.; Livage, J.; Sanchez, C., J. Inorg. Chem. 1984, 23, 3387.