



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES

MODIFICACION DE PROPIEDADES OPTICAS Y MAGNETICAS
DE SISTEMAS LAMINARES POR LA INTERCALACION
DE COMPUESTOS DE COORDINACION REDOX ACTIVOS

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA, MENCIÓN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PAULINA ANDREA VALENCIA GALVEZ

PROFESOR GUIA:

Dr. EVGENIA SPODINE SPIRIDONOVA

MIEMBROS DE LA COMISION:

Dr. María Teresa Garland Rodriguez

Dr. Jaime Llanos Silva

Dr. Víctor Manríquez Castro

Dr. Alvaro Núñez Vásquez

SANTIAGO DE CHILE

AGOSTO 2011

Agradecimientos

Sin duda en el momento de agradecer se viene un sin número de momentos vividos y de personas que han estado de uno u otro modo aportando y alentando la consumación de este proyecto.

En primer lugar quiero agradecer a mi directora de tesis la Dr. Evgenia Spodine, quien me guió y acogió en su grupo de investigación brindándome todas las facilidades para concluir el trabajo realizado. Agradecer a los profesores parte del grupo, Dr. Verónica Paredes, Dr. Diego Venegas, Profesor Jorge Manzur y la profesora Ana María García por los consejos y ayuda brindada. También agradecer a la comisión evaluadora a los Doctores María Teresa Garland, Jaime Llanos, Víctor Manríquez y Álvaro Núñez.

No puedo dejar de expresar mis más sinceros agradecimientos a los doctores Domingo Ruiz León y Raúl Cardoso Gil quienes apoyaron mi formación profesional y personal con sus contribuciones y consejos.

A cada uno de mis queridos compañeros y amigos de laboratorio, por los gratos momentos vividos y el apoyo que nunca faltó.

Agradecer de una manera muy especial, a toda mi familia por el aliento y la fuerza necesarios para seguir adelante y superar los inconvenientes encontrados en estos años. De manera muy especial a Paulo por su amor, paciencia, comprensión y apoyo incondicional.

Finalmente agradezco a quienes financiaron mis estudios de postgrado a través de: Beca Doctoral CONICYT 21061162; FONDECYT (Proyecto 1080318); Proyecto BASAL FBo807 (CEDENNA); Programa de Colaboración Internacional DFG/CONICYT; Beca de Apoyo de Tesis 24090008; Programa de Becas de Estadías Cortas de Investigación de la Universidad de Chile y al Max-Planck-Institute für Chemistry Physik fester stoffe.

PUBLICACIONES

Optical properties of binuclear zinc (II) macrocyclic complexes derived from 4-methyl-2,6-diformylphenol and 1,2-diaminobenzene

Polyhedron 28: 2335–2340, 2009

Verónica Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, A. Cabrera, P. Valencia-Gálvez, M. Arriagada, D. Ruiz-Leon, N. Pizarro, A. Zanooco, Evgenia Spodine.

Magnetic behaviour of MnPS₃ Phases Intercalated by [Zn₂L]²⁺ (LH₂ : macrocyclic ligand obtained by condensation of 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarbaldehyde and 1,2-diaminobenzene)

Journal of Solid State Chemistry 184: 1129 -1134, 2011.

E. Spodine, P. Valencia-Gálvez, P. Fuentealba, J. Manzur, D. Ruiz, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

25th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry

Suzdal, Russia Junio de 2011

“Composites of Intercalated Chalcogenides MPS_3 ”

P. Valencia-Gálvez, E. Spodine, J. Manzur, V. Paredes, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep, D. Venegas-Yazigi.

Tercer workshop Chile – México sobre magnetismo, nanociencia y sus aplicaciones

Los Andes, Chile Marzo de 2011.

“Propiedades magneticas de nuevos compositos nanoestructurados basados en fases laminares MPS_3 ($M = Mn, Cd$)”

P. Valencia-Gálvez, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, P. Fuentealba, V. Paredes-García, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep.

XIII Encuentro de Química Inorgánica

Universidad Catolica de Temuco, Temuco, Enero de 2011.

“Nueva ruta de Intercalación vía Radiación de Microondas de un Complejo Mn(III) en la Fase Laminar $MnPS_3$ ”

P. Valencia-Gálvez, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep.

The 12th International Conference on Molecule-Based Magnets

ICMM-2010, Beijing, China, Octubre de 2010.

“Magnetic Behaviour of the Intercalated $MnPS_3$ phase $[Zn_2L]_{0.05}K_{0.3}Mn_{0.8}PS_3$ ”

E. Spodine, **P. Valencia-Gálvez**, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep.

13th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes

MMC-13, Chillan, Noviembre de 2009.

“Intercalation of the Macrocyclic Binuclear Zn (II) Complex in the $MnPS_3$ Phase Assisted by Microwave Radiation”

P. Valencia-Gálvez, D. Ruiz-Leon, D. Venegas-Yazigi, Paredes-García, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep, E. Spodine.

Sólidos 2009

Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Noviembre de 2009.

“Magnetic behavior of the intercalated phase $K_{2x}Mn_{(1-x)}PS_3$ ”

P. Valencia-Gálvez, D. Ruiz-Leon, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes, E. Spodine.

XXVIII Jornadas Chilenas de Química

Sociedad Chilena de Química, Chillán, Noviembre de 2009.

“Efecto de campo externo sobre el comportamiento magnético de la fase $K_{0,26}Mn_{0,89}PS_3$ obtenida por radiación de microondas”

P. Valencia-Gálvez, D. Ruiz-Leon, R. Cardoso-Gil, W. Schnelle, R. Kniep, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes, E. Spodine.

10th International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials Symposium

Universidad de Santiago de Chile, Santiago, Octubre de 2009.

“Potassium intercalation in the lamellar phases $MnPS_3$ assisted by microwave radiation”

P. Valencia-Gálvez, D. Ruiz-Leon, M. Novak, V. Paredes-García, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine.

XII Encuentro de Química Inorgánica

Universidad Católica del Norte, Antofagasta, Enero de 2009.

“Estudio de la intercalación de K^+ en la fase $MnPS_3$ mediante el uso de microondas”

P. Valencia-Gálvez, D. Ruiz-León, E. Spodine.

International Workshop Frontiers in Materials Research IV

Centro para la Investigación Interdisciplinaria Avanzada en Ciencias de los Materiales. CIMAT, Viña del Mar, Mayo 2008.

“Study of physical properties of materials based on the intercalation of redox-active macrocycles in lamellar systems”

Paulina Valencia, Domingo Ruiz, Diego Venegas, Verónica Paredes, Evgenia Spodine.

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCION Y FUNDAMENTOS TEORICOS	3
1.1. Introducción	3
1.2. Fundamentos teóricos.....	6
1.2.1. Síntesis de las fases MPS ₃	6
1.2.2. Características estructurales de las fases MPS ₃	8
1.2.3. Propiedades físicas de las fases MPS ₃	11
1.2.3.1. Comportamiento magnético	11
1.2.3.2. Propiedades electrónicas	13
1.2.4. Proceso de intercalación en las fases MPS ₃	14
1.2.4.1. Intercalación por donación de electrones	14
1.2.4.2. Intercalación por intercambio de iones	15
1.2.5. Propiedades físicas de los compuestos de intercalación.....	17
1.2.6. Química sostenible y radiación de microondas (MO)	20
1.2.6.1. Radiación microondas (MO).....	21
1.2.7. Síntesis vía radiación de microondas.....	22
2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS	25
2.1. Hipótesis.....	25
2.2. Objetivos	25
2.2.1. Objetivos generales.....	25
2.2.2. Objetivos específicos	25
3. METODOS EXPERIMENTALES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION	26
3.1. Métodos de síntesis	26
3.1.1. Síntesis de fases calcogenofosfatos	26
3.1.2. Intercalación de potasio	27
3.1.2.1. Transferencia catiónica convencional	27
3.1.2.2. Transferencia catiónica vía radiación de microondas	28
3.1.3. Síntesis de los complejos macrocíclicos.....	28
3.1.4. Intercalación de los complejos macrocíclicos	30
3.1.4.1. Intercambio catiónico convencional.....	30
3.1.4.2. Intercambio catiónica vía radiación de microondas	30
3.2. Técnicas de caracterización.....	31
3.2.1. Difracción de rayos X.....	31
3.2.2. Espectroscopia infrarroja.....	32
3.2.3. Microscopía electrónica de barrido y Análisis por energía dispersiva de rayos X.....	32

3.2.4. Espectrometría de emisión con fuente de plasma.....	33
3.2.5. Análisis elemental.....	33
3.2.6. Análisis térmico.....	33
3.2.7. Medidas magnéticas.....	34
3.2.8. Medidas ópticas.....	34
4. CARACTERIZACION QUIMICA Y ESTRUCTURAL DE LAS FASES MPS₃ (M = Mn, Cd) Y SUS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN.....	35
4.1. Caracterización de las fases MPS ₃ (M = Mn, Cd).....	35
4.2. Caracterización del intermediario laminar de potasio K _{2x} M _{1-x} PS ₃ (H ₂ O) _y	39
4.2.1. Influencia del tamaño de partícula en la reacción de transferencia catiónica.....	39
4.2.2. Caracterización de los intercalados de potasio sintetizados por el método convencional.....	43
4.2.3. Caracterización intercalados de potasio sintetizados vía radiación de microondas....	48
4.2.3.1. Intercalación de potasio vía radiación MO a potencia variable y tiempo constante	49
4.2.3.2. Intercalación de potasio por radiación MO a potencia constante y tiempo variable	55
4.2.4. Discusión de las rutas sintéticas para la fase intermedia K _{2x} M _{1-x} PS ₃ (H ₂ O) _y	60
4.3. Caracterización de los complejos macrocíclicos de cinc y manganeso.....	63
4.3.1. Complejo macrocíclico binuclear de cinc (II).....	63
4.3.2. Complejo macrocíclico mononuclear de manganeso (III).....	66
4.3.3. Discusión de las síntesis de los complejos macrocíclicos de cinc y manganeso.....	69
4.4. Caracterización de los compositos obtenidos por la intercalación de los complejos macrocíclicos.....	73
4.4.1. Caracterización de compositos obtenidos por el método convencional.....	73
4.4.1.1. Intercalación del complejo macrocíclico binuclear de cinc (II).....	73
4.4.1.2. Intercalación del complejo macrocíclico mononuclear de manganeso (III).....	80
4.4.1.3. Discusión sobre la intercalación de los complejos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III) por el método convencional.....	87
4.4.2. Caracterización de compositos obtenidos vía radiación de microondas.....	90
4.4.2.1. Intercalación del complejo macrocíclico binuclear de cinc (II) vía MO.....	90
4.4.2.2. Intercalación del complejo macrocíclico mononuclear de manganeso (III) vía MO	96
4.4.3. Discusión de la rutas sintéticas del intercambio catiónico convencional y asistida por radiación de microondas.....	102

5. CARACTERIZACION MAGNETICA DE LAS FASES MPS₃ (M = Mn, Cd) Y SUS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN.....	104
5.1. Caracterización magnética de las fases MPS ₃ (M = Mn, Cd)	104
5.2. Caracterización magnética de la fase intermedia K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁	109
5.2.1. Fase K _{0,4} Mn _{0,8} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁ sintetizada por método convencional	109
5.2.2. K _{-0,4} Mn _{-0,8} PS ₃ (H ₂ O) _γ sintetizado por radiación de microondas	114
5.3. Caracterización magnética de los compositos obtenidos de la intercalación de los complejos de cinc (II) y manganeso (III)	117
5.3.1. Comportamiento magnético de los compositos intercalados con el catión macrocíclico [Zn ₂ L] ²⁺	117
5.3.2. Comportamiento magnético de la especie molecular de Mn(III), [MnL(H ₂ O) ₂]·NO ₃ (H ₂ O)	122
5.3.3. Comportamiento magnético de los compositos intercalados con el catión macrocíclico [MnL] ⁺	126
5.3.3.1. Análisis magnético de los compositos [MnL] _a K _b Cd _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) _{-0,5}	127
5.3.3.2. Análisis magnético de los compositos [MnL] _a K _b Mn _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁	131
5.4. Discusión del comportamiento magnético de los compositos obtenidos a partir de la fase MnPS ₃	135
6. CARACTERIZACIÓN OPTICA DE LAS FASES MPS₃ (M = Mn, Cd) Y SUS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN.....	138
6.1. Caracterización óptica de las fases MPS ₃ (M = Mn, Cd)	138
6.2. Caracterización óptica del intermediario laminar K _{0,40} M _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) _γ (M = Mn, Cd) ...	142
6.3. Caracterización de los complejos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III).....	144
6.3.1. Complejo macrocíclico de cinc (II) [Zn ₂ L]·(NO ₃) ₂	144
6.3.2. Complejo macrocíclico de manganeso (III) [MnL(H ₂ O) ₂]·NO ₃ H ₂ O	145
6.4. Caracterización de los compositos obtenidos de la intercalación de los complejos de cinc (II) y manganeso (III)	146
6.4.1. Óptica de los compositos intercalados con el catión macrocíclico [Zn ₂ L] ²⁺	146
6.4.2. Óptica de los compositos intercalados con el catión macrocíclico [MnL] ⁺	149
6.4.3. Discusión del comportamiento óptico de los compositos en fase sólida.	153
7. DISCUSIÓN GENERAL.....	157
8. CONCLUSIONES.....	162
9. BIBLIOGRAFIA.....	164

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación del proceso de intercalación.....	3
Figura 2. Esquema del proceso de transferencia e intercambio catiónico para una matriz MPS_3	4
Figura 3. Esquema de crecimiento de cristales por la técnica de transporte en fase gaseosa.....	7
Figura 4. Dispositivo “ampolla Dewar” para el procedimiento asistido por radiación de microondas.....	8
Figura 5. Representación poliédrica de la estructura MPS_3	9
Figura 6. Representación de la estructura MPS_3 , compuesta por los iones M^{2+} y $(P_2S_6)^{4-}$	9
Figura 7. Estructura cristalina de las fases MPS_3 ; imagen en perspectiva a lo largo del eje a.....	10
Figura 8. Estructura del plano magnético de la matriz laminar de manganeso.....	12
Figura 9. Distancia entre los centros metálicos en el plano hexagonal de la matriz $MnPS_3$	12
Figura 10. Esquema simplificado de niveles de energía para la estructura de banda de las fases calcogenofosfatos de metales de transición.....	13
Figura 11. (a): Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la fase (A) $MnPS_3$; (B) intercalado $Mn_{0,85}PS_3(Me_4N)_{0,3}(H_2O)_y$; (b): gráfica $M(H)$ para una muestra en polvo del intercalado $Mn_{0,85}PS_3(Me_4N)_{0,3}(H_2O)_y$	18
Figura 12. Esquema tentativo de la organización de las vacancias magnéticas creadas en el compuesto $Mn_{0,85}PS_3(Me_4N)_{0,3}(H_2O)_y$	19
Figura 13. Espectro electromagnético.....	21
Figura 14. Preparación de la ampolla de reacción para la síntesis de las fases MPS_3	26
Figura 15. Ampolla de cuarzo con producto correspondiente a la fase $MnPS_3$	27
Figura 16. Esquema de la síntesis del complejo macrocíclico de cinc (II) $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$	29
Figura 17. Esquema de la síntesis del complejo macrocíclico de manganeso (III).....	29
Figura 18 a). Termogramas del calcogenofosfatos $MnPS_3$	36
Figura 18 b). Termogramas del calcogenofosfatos $CdPS_3$	37
Figura 19. Espectro infrarrojo de los calcogenofosfatos de metales de transición; fase $CdPS_3$ (rojo) y fase $MnPS_3$ (negro).....	38
Figura 20. Patrones de difracción de polvo calcogenofosfatos.....	39

Figura 21. Comparación del análisis químico por EDXS (símbolos llenos) e ICP (símbolos vacíos) para los productos $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_y$, obtenidos para los 5 rangos de partículas de la fase $MnPS_3$	41
Figura 22. Comparación de los difractogramas de polvo de los productos $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_y$ para los cinco tamaños de partículas de la fase inicial $MnPS_3$	42
Figura 23. Termogramas de las fases intermediarias de potasio	44
Figura 24. Comparación de los espectros infrarrojo de la fase $MnPS_3$ (negro) y el compuesto de intercalación $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (rojo).....	46
Figura 25. Comparación de los espectros infrarrojo de la fase $CdPS_3$ (negro) y el compuesto de intercalación $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul).....	46
Figura 26. Comparación de los difractogramas de la fase $MnPS_3$ (negro) y el compuesto de intercalación $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (rojo).....	47
Figura 27. Comparación de los difractograma de la fase $CdPS_3$ (negro) y el compuesto de intercalación $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul).....	48
Figura 28. Espectro infrarrojo de la fase $MnPS_3$ y las fases $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ sintetizadas vía radiación MO a potencias variables.....	51
Figura 29. Espectro infrarrojo de la fase $CdPS_3$ y las fases $K_{-0,4}Cd_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ sintetizados vía radiación MO a potencias variables.....	52
Figura 30. Comparación de los patrones de difracción para las fases $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas vía radiación de microondas (MO) a potencias variable y la fase $MnPS_3$	53
Figura 31. Comparación de los patrones de difracción para las fases $K_{-0,4}Cd_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas vía radiación de microondas (MO) a potencias variable y la fase $CdPS_3$	54
Figura 32. Espectro infrarrojo de la fase $MnPS_3$ y las fases $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ obtenidos por radiación de microondas (MO) a potencia constante.....	57
Figura 33. Espectro infrarrojo de la fase $CdPS_3$ y las fases $K_{-0,4}Cd_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ obtenidos por radiación de microondas (MO) a potencia constante.....	58
Figura 34. Difractogramas de las fases $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas a 800 W a tiempos variables de irradiación.....	59
Figura 35. Difractogramas de las fases $K_{-0,4}Cd_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas a 800 W a tiempos variables de irradiación.....	60
Figura 36. Estructura propuesta para el complejo macrocíclico de cinc.....	64
Figura 37. Termograma del complejo macrocíclico de cinc $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$	65

Figura 38. Espectro infrarrojo del complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$	66
Figura 39. Estructura propuesta para el complejo macrocíclico de manganeso	67
Figura 40. Termograma del complejo macrocíclico de manganeso.....	68
Figura 41. Espectro infrarrojo del complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$	69
Figura 42. Representación de la geometría cuadrada plana del complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$	70
Figura 43. Representación de la geometría octaédrica del complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$	71
Figura 44. Esquema de las distancias estimadas para los complejos $[Zn_2L]^{2+}$ y $[MnL(H_2O)_2]^+$	72
Figura 45. Termograma del compuesto $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	75
Figura 46. Termograma del compuesto $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	76
Figura 47. Espectros FT-IR de la fase intermedia $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$; complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$; y los compósitos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (14 días de reacción), $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (28 días de reacción)	77
Figura 48. Espectros FT-IR de la fase intermedia $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$; complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ y el compuesto $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (28 días de reacción).....	78
Figura 49. Comparación de los difractogramas de la fase intermedia $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y los compósitos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7 y 14 días de reacción); $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (21 y 28 días de reacción).....	79
Figura 50. Comparación de los difractogramas de la fase intermedia $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ y los compósitos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (7 a 28 días de reacción).....	79
Figura 51. Termograma del compuesto $[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	82
Figura 52. Termograma del compuesto $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	83
Figura 53. Espectros FT-IR de la fase intermedia $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$; complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$; y los compósitos $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (14 días de reacción), $[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (28 días de reacción).....	84
Figura 54. Espectros FT-IR de la fase intermedia $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$; complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$; y el compuesto $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (28 días de reacción).....	85

Figura 55. Comparación de los difractogramas de la fase intermedia $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y los compositos $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7 a 21 días de reacción); $[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (28 días de reacción).....	86
Figura 56. Comparación de los difractogramas de la fase intermedia $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ y los compositos $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (7 a 28 días de reacción).....	86
Figura 57. Representación del aumento en la distancia interlaminar debido al proceso de intercalación.....	89
Figura 58. Termogramas del composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	91
Figura 59. Termogramas del composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	92
Figura 60. Espectros FT-IR: fase intermedia $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$ (verde); complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ (rojo), composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (magenta).....	94
Figura 61. Espectros FT-IR: fase intermedia $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (naranja), complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ (rojo), composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,03}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul).....	94
Figura 62. Comparación de los patrones de DRX del compositos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (magenta) y fase intermedia $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$ (verde)...	95
Figura 63. Comparación de los patrones de DRX del compositos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,03}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul), fase intermedia $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (naranja).....	96
Figura 64. Termogramas del composito $[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	97
Figura 65. Termogramas del composito $[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	98
Figura 66. Espectros FT-IR: 1) Precursor $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$ (verde); 2) complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$ (rojo), 3) composito $[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (magenta).....	99
Figura 67. Espectros FT-IR: 1) Precursor $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (naranja), 2) complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$ (rojo), 3) composito $[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul).....	100
Figura 68. Comparación de los patrones de DRX del composito $[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (violeta), precursor $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$ (verde).....	101
Figura 69. Comparación de los patrones de DRX del composito $[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul), precursor $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (naranja).....	101
Figura 70. Susceptibilidad magnética (χ_m) en función de la temperatura, de la fase laminar $MnPS_3$	105
Figura 71. Gráfica χ_m^{-1} (T) de la fase laminar $MnPS_3$, ajuste lineal en el rango de 150 a 400 K.....	106

Figura 72. Distribución espacial de los cinco orbitales d en un campo octaédrico.....	107
Figura 73. Esquema del campo cristalino octaédrico para el catión $Mn(II)$	107
Figura 74. Diagrama Tanabe - Sugano de una configuración octaédrica d^5	108
Figura 75. Esquema de la estructura magnética de la fase $MnPS_3$	109
Figura 76. Gráfica comparativa de $\chi^{-1}(T)$, $MnPS_3$ (verde) y $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (azul)	110
Figura 77. Gráfica comparativa de $\chi T(T)$, $MnPS_3$ (verde) y $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (azul).....	111
Figura 78. Gráfica $M(H)$ del compuesto $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ a temperaturas de 1,8 K (cuadrados azul) y 20 K (círculos rojos).....	112
Figura 79. Ciclo de histéresis a 1,8 K del compuesto $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	112
Figura 80. Propuesta del arreglo de los espines para las fases $G_{2x}Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_y$ debido a la magnetización espontánea.....	113
Figura 81. Gráfica comparativa de $\chi^{-1}(T)$ para los intercalados de potasio $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ asistidos por microondas (a) 100 W, (b) 400 W, (c) 800 W; intermediario convencional $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y fase pura $MnPS_3$	114
Figura 82. Gráfica comparativa de $\chi T(T)$ para los intercalados $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ asistidos por microondas (a) 100 W, (b) 400 W, (c) 800 W y $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ sintetizado por el método convencional	116
Figura 83. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (1); ajuste lineal en el rango de temperatura de 75 a 400 K.....	118
Figura 84. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del composito $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (2).....	118
Figura 85. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (3).....	119
Figura 86. Gráfica de $\chi T(T)$ para los compositos: $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (1), $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (2) y $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (3).....	120
Figura 87. Gráfica de $M(H)$ para los compositos: $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (1), $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (2), $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (3) y la fase intermedia de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$	121
Figura 88. Esquema de la configuración electrónica en un campo octaédrico simétrico de $Mn(II)$ y $Mn(III)$; a la derecha del esquema efecto Jahn-Teller.....	122
Figura 89. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del complejo macrocíclico $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$	124
Figura 90. Gráfica de $\chi T(T)$ del complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$	125
Figura 91. Diagrama Tanabe – Sugano para configuración octaédrica d^4	125

Figura 92. Representación de un complejo plano cuadrado a partir de complejo octaédrico distorsionado.....	126
Figura 93. Diagrama de desdoblamiento del campo cristalino plano cuadrado y octaédrico	127
Figura 94. Gráfica de $\chi^1(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (4).....	128
Figura 95. Gráfica de $\chi^1(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (5).....	128
Figura 96. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (4)	130
Figura 97. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (5)	130
Figura 98. Gráfica $\chi^1(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (6).....	132
Figura 99. Gráfica $\chi^1(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7).....	132
Figura 100. Gráfica $\chi^1(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (8).....	133
Figura 101. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (6).....	134
Figura 102. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto $[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7).....	134
Figura 103. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto: $[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (8)	135
Figura 104. Espectro de reflectancia difusa de la fase $MnPS_3$	139
Figura 105. Espectro de reflectancia difusa de la fase $CdPS_3$	139
Figura 106. Espectro de reflectancia difusa de un monocristal de $MnPS_3$	140
Figura 107. Arreglo de bandas y asignaciones de transición de la fase $MnPS_3$	141
Figura 108. Arreglo de bandas y asignaciones de transición de la fase $CdPS_3$	142
Figura 109. Comparación de los espectro de reflectancia de las fases $MnPS_3$ (verde); $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (azul)	143
Figura 110. Comparación de los espectro de reflectancia de las fases $CdPS_3$ (rosado); $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul).....	143
Figura 111. Espectro UV-Visible de $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ en solución DMSO $2 \cdot 10^{-5} M$	144
Figura 112. Espectro UV-Visible de $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3 H_2O$ en solución de DMSO $2 \cdot 10^{-5} M$..	145
Figura 113. Comparación de los DRS del compuesto $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (9) y la fase intermediaria $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	146
Figura 114. Comparación de los DRS del compuesto $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (10) y la fase intermediaria $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	147
Figura 115. Comparación de los DRS del compuesto $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (1) y la fase intermediaria $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	148

Figura 116. Comparación de los DRS del compuesto $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (2) y la fase intermediaria $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	148
Figura 117. Comparación de los DRS del compuesto $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (3) y la fase intermediaria $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	149
Figura 118. Comparación de los DRS del compuesto $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (4) y la fase intermediaria $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	150
Figura 119. Comparación de los DRS del compuesto $[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (5) y la fase intermediaria $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	150
Figura 120. Comparación de los DRS del compuesto $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (6) y la fase intermediaria $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	151
Figura 121. Comparación de los DRS del compuesto $[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7) y la fase intermediaria $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	152
Figura 122. Comparación de los DRS del compuesto $[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (8) y la fase intermediaria $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	152
Figura 123. Esquema de una lámina del intercalado $Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_{2x}$ según el estudio AFM	153
Figura 124. Representación tentativa del proceso de dimerización de 2,4,6-triarilpyrilium en la fase $MnPS_3$	155
Figura 125. Representación esquemática de la disposición adoptada por los complejos de coordinación en la fase laminar ($M_{1-x}PS_3$, $M = Mn; Cd$)	158

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros de celda de los compuestos $MnPS_3$ y $CdPS_3$	11
Tabla 2. Distancia de los centros metálicos en la fase $MnPS_3$	13
Tabla 3. Valores (eV) de banda óptica de fases laminares MPS_3	14
Tabla 4. Condiciones de reacciones de transferencia catiónica.....	16
Tabla 5. Magnetización a 10 K para diferentes compuestos de intercalación en $MnPS_3$	19
Tabla 6. Resultados del análisis elemental mediante EDXS.....	35
Tabla 7. Asignación de vibraciones en el infrarrojo de las fases MPS_3 ($M = Cd, Mn$).....	37
Tabla 8. Análisis químicos de los intercalados de potasio por SEM-EDXS y termogravimetría.....	43
Tabla 9. Asignación de vibraciones en el infrarrojo para los compuestos de intercalación $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$ y $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	45
Tabla 10. Análisis químico (EDXS) de las fases $K_{2x}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas vía radiación de microondas (MO) a potencia variable.....	50
Tabla 11. Análisis químico (EDXS) de las fases $K_{2x}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas vía radiación de microondas (MO) a potencia variable.....	50
Tabla 12. Análisis químico (EDXS) para las fases $K_{2x}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas por radiación de microondas a tiempos variables.....	56
Tabla 13. Análisis químico (EDXS) para las fases $K_{2x}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas por radiación de microondas a tiempos variables.....	56
Tabla 14. Análisis químico (AE e ICP) para el complejo de cinc.....	63
Tabla 15. Análisis químico (AE e ICP) para el complejo de manganeso.....	67
Tabla 16. Análisis químicos para los compositos $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$	74
Tabla 17. Análisis químicos para los compositos $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$	74
Tabla 18. Análisis químicos para los compositos $[MnL]_zK_{(2x-z)}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$	81
Tabla 19. Análisis químicos para los compositos $[MnL]_zK_{(2x-z)}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$	81
Tabla 20. Análisis químicos para los compositos intercalados con el complejo de cinc (II) vía radiación de microondas.....	90
Tabla 21. Asignación de vibraciones en el infrarrojo para los compositos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,03}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	93

Tabla 22. Análisis químicos para los compositos intercalados con el complejo de manganeso (III) vía radiación de microondas.....	97
Tabla 23. Asignación de vibraciones en el infrarrojo para los compositos $[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y $[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	99
Tabla 24. Constante de Weiss para los intercalados de potasio (a), (b) y (c).....	115
Tabla 25. Parámetro magnético de los compositos (1), (2) y (3).....	117
Tabla 26. Parámetros magnéticos de los compositos (4) y (5).....	129
Tabla 27. Parámetros magnéticos de los compositos (6), (7) y (8).....	131
Tabla 28. Resumen de los valores de la constante de Weiss determinados por la extrapolación de la zona lineal de las respectivas gráficas de $\chi^1(T)$	136
Tabla 29. Resumen de los valores del gap (E_g) y longitud de onda (λ) de los compositos de la fase de manganeso.....	154
Tabla 30. Resumen de los valores del gap (E_g) y longitud de onda (λ) de los compositos de la fase de cadmio.....	154

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se estudió la reacción de intercalación en calcogenofosfatos de metales de transición del tipo MPS_3 ($M = Mn, Cd$) con compuestos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III). El objetivo principal fue el estudio de las propiedades magnéticas y ópticas de los intercalados sintetizados.

Se realizó la pre-intercalación de un catión monovalente, potasio, para obtener la fase intermediaria, la cual sirvió para una posterior reacción de intercambio catiónico con los complejos $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ y $[MnL(H_2O)_2] \cdot (NO_3)(H_2O)$ (L H_2 : ligante macrocíclico derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicaldehído y 1,2-fenilendiamina). Los complejos fueron caracterizados por análisis elemental, absorción atómica, análisis térmico, espectroscopía infrarroja y espectroscopía UV-Visible.

Los productos de intercalación “*compositos*” se obtuvieron por el método de agitación continua, y asistido vía radiación de microondas (MO) a partir de la fase intermediaria de potasio, $K_{0,40}M_{0,80}PS_3(H_2O)_y$ ($M = Mn, Cd$). El reemplazo del potasio por los complejos no fue total, obteniéndose los siguientes compositos, de fórmula general: $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}M_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ y $[MnL]_zK_{(2x-2z)}M_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ ($0,05 < z < 0,35$; $x = 0,20$; $M = Mn, Cd$). Los nuevos productos de intercalación fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido - energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX), análisis elemental (AE), difracción de rayos X de polvo (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR). Además se realizó un estudio de propiedades magnéticas y ópticas.

Todos los compositos sintetizados muestran un comportamiento antiferromagnético, el cual disminuye en intensidad comparado con la fase laminar pura $MnPS_3$. En particular los compositos obtenidos vía radiación de microondas (MO) mostraron un aumento de la magnetización a bajas temperaturas. Con respecto al comportamiento óptico se observó un efecto batocrómico en todos los compositos al compararlos con el precursor de potasio utilizado.

En lo referente a la síntesis vía radiación de microondas (MO) se destaca la obtención de compositos de características químicas similares al método convencional.

ABSTRACT

This thesis presents the study of the intercalation reaction in transition metal chalcogenophosphates, such as MPS_3 ($M = Mn, Cd$), with macrocyclic compounds of zinc (II) and manganese (III). The main goal was the study of the magnetic and optical properties of the synthesized composites.

We performed the pre-intercalation of a monovalent cation, potassium, to obtain the intermediate, which served for subsequent cation exchange reactions with the complexes $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ and $[MnL(H_2O)_2] \cdot (NO_3)(H_2O)$ ($L = H_2$: macrocyclic ligand derived from 2-hydroxy-5-methyl-1,3-benzenedicarbaldehyde and 1,2-phenylenediamine). The complexes were characterized by elemental analysis, atomic absorption, thermal analysis, infrared spectroscopy and UV-Visible spectroscopy.

The intercalation products were obtained by continuous stirring and microwave assisted syntheses, using the potassium precursor $K_{0,40}M_{0,80}PS_3(H_2O)_y$ ($M = Mn, Cd$). A partial replacement of potassium by the complexes was obtained, yielding the following composites, the general formula of which are: $[Zn_2L]_z K_{(2x-2z)} M_{(1-x)} PS_3(H_2O)_y$ y $[MnL]_z K_{(2x-z)} M_{(1-x)} PS_3(H_2O)_y$ ($0,05 < z < 0,35$; $x = 0,20$; $M = Mn, Cd$). The new intercalation products were characterized by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray (SEM-EDX), elemental analysis (AE), powder x-rays diffraction (DRX), infrared spectroscopy (FTIR). A study of magnetic and optical properties was performed.

All the synthesized composites show an overall antiferromagnetic behavior, which decreases in intensity compared to the pure lamellar phase $MnPS_3$. In particular, the composites obtained via microwave (MW) showed an increase of magnetization at low temperatures. With regard to optical properties a bathochromic effect was observed in all composites in relation to the potassium precursor.

With regard to the synthesis via microwave (MW) it is important to stress that composites of similar chemical characteristics were obtained compared to the conventional method.

1. INTRODUCCION Y FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1. Introducción

Los compuestos laminares tienen un lugar destacado en investigación básica y aplicada, principalmente debido a sus atractivas propiedades químicas y físicas, las cuales se deben a la considerable anisotropía que éstos presentan (estructura bidimensional) [1-2] y que no son comúnmente observados en materiales con red de tres dimensiones.

Pero sin duda el estudio en materiales laminares se ha extendido gracias a las reacciones de intercalación que es posible llevar a cabo en ellos. El proceso de intercalación consiste en la inserción de una especie química (átomo, molécula, ión) denominada huésped, la cual se puede alojar en el espacio interlaminar (espacios ubicados entre dos laminas de la matriz) o intralaminar (sitios cristalográficos de la red laminar) que posee la matriz anfitriona [3], como se muestra en el esquema general de la figura 1. Es sabido que el proceso de intercalación modifica significativamente las propiedades originales de la matriz laminar y simultáneamente las del huésped, y es sabido también que estos cambios se atribuyen a las características químicas y físicas individuales de la especie móvil y su interacción con la matriz anfitriona. Es relevante destacar que la reacción de intercalación es de carácter topoquímico, esto implica que la integridad estructural de la red anfitriona no es radicalmente modificada.

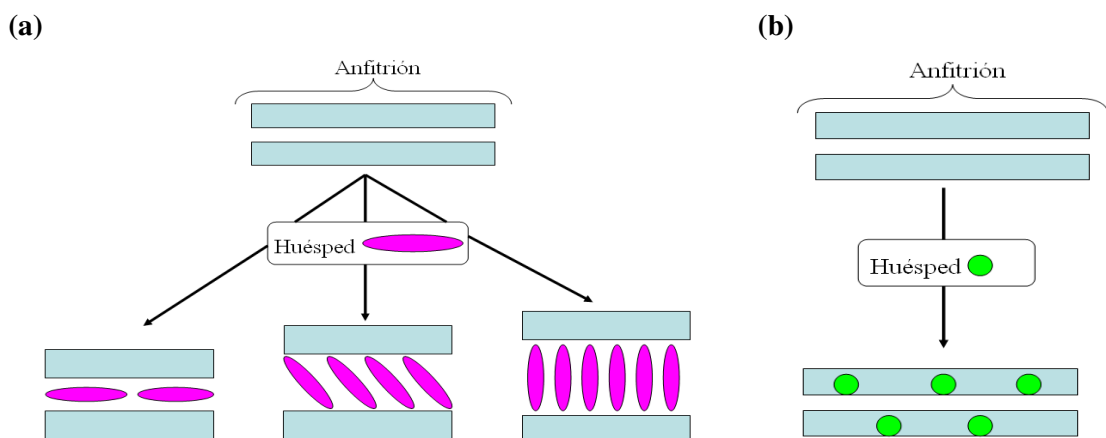


Figura 1. Representación del proceso de intercalación. (a) Intercalación interlaminar; (b) intercalación intralaminar

Una de las mayores motivaciones que existen actualmente en la ciencia de los materiales es la obtención de materiales multifuncionales. Entre las propiedades de mayor interés actual están las magnéticas, fotoconductoras, semiconductoras y ópticas, por mencionar algunas. Una alternativa viable para la obtención de materiales con este tipo de propiedades, es la química de intercalación. Es por esto que se ha planteado una estrategia para sintetizar materiales multifuncionales a través de la modificación de calcogenofosfatos de metales de transición MPS_3 ($M = Mn, Cd$), por reacciones de intercalación de complejos de coordinación.

Los calcogenofosfatos (MPS_3) son compuestos inorgánicos de tipo laminar, lo que le permite ser una red anfitriona. Estas fases presentan una forma de intercalación muy singular, conocida como intercalación por sustitución o transferencia catiónica, la cual consiste en la remoción de iones M^{2+} de la lámina mediante la reacción con una solución de una sal iónica. Esto conduce a un balance efectivo de cargas por efecto de remoción e incorporación de iones de la matriz [4-5]. Una vez formado este primer compuesto de intercalación es posible llevar a cabo un segundo proceso denominado intercambio catiónico donde el primer ión huésped (Y^+) del precursor intercalado es reemplazado por un nuevo ión huésped (A^{2+}) (figura 2) en el espacio interlaminar [6-7].

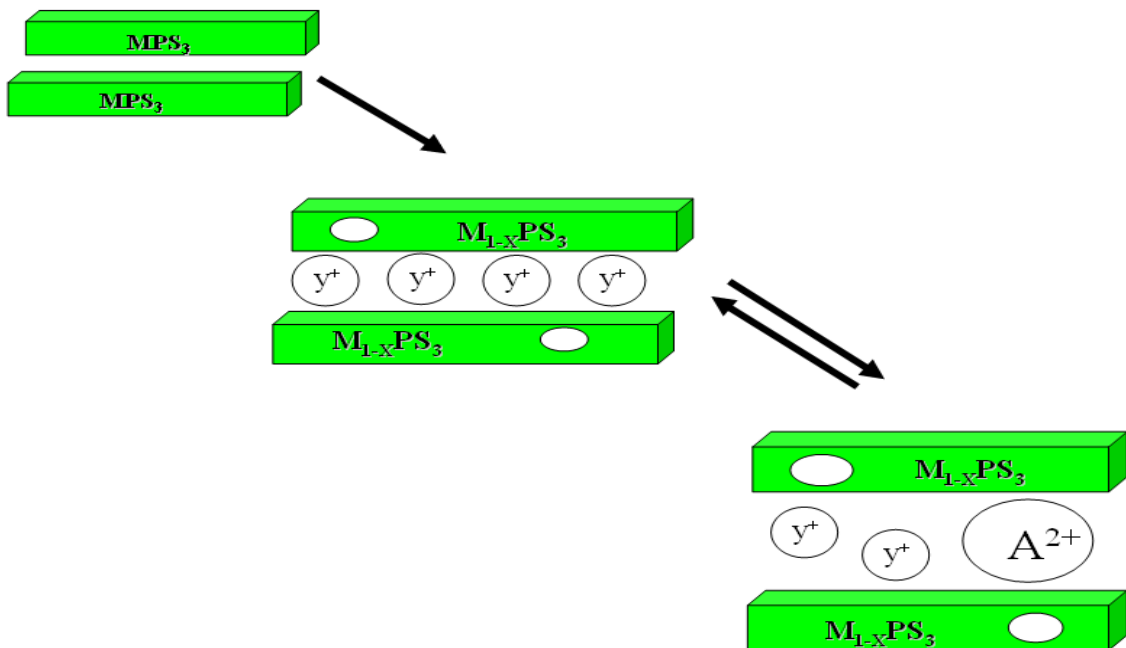


Figura 2. Esquema del proceso de transferencia e intercambio catiónico para una matriz MPS_3

Los compuestos de intercalación obtenidos a partir de calcogenofosfatos han presentado potenciales aplicaciones tecnológicas; ejemplo de ello es la intercalación del catión Li^+ en la fase NiPS_3 el cual acepta tres veces más litio que su análogo estructural dicalcogenuro (TiS_2) [8-9]. El $\text{Li}_{1.5}\text{NiPS}_3$ se presenta como un material viable para ser utilizado como electrodo en baterías reversibles. La inserción de polímeros conductores iónicos y electrónicos, permite la obtención de compuestos que pueden ser utilizados como electrolitos sólidos [6, 10-12]. También se han informado materiales de intercalación para uso en óptica no lineal [13-14], imanes moleculares [15] y dispositivos electroluminiscentes [16-17].

Las fases MPS_3 poseen una particular reactividad en materia de intercalación, en relación a otros materiales laminares. Sin embargo, a pesar de esta buena reactividad en condiciones suaves de trabajo (temperatura ambiente y agitación continua de los reactantes), la cinética de la reacción convencional es lenta y en ocasiones incompleta. En este trabajo se ha realizado la reacción de intercambio catiónico asistida a través de la radiación de microondas, entre la fase intermediaria del calcogenofosfato de potasio y el nuevo huésped complejo macrocíclico. La asistencia de microondas ha sido ampliamente estudiada y aplicada en química orgánica específicamente en reacciones como: esterificación, hidrólisis, reacciones de sustitución, reacciones de Diels-Alder [18]. Sin embargo en las últimas décadas se ha comenzado a utilizar en química inorgánica. Actualmente existen interesantes y novedosos reportes sobre intercalación asistida por microondas en compuestos laminares como el V_2O_5 [19] y en las fases FePS_3 y $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ [20] logrando en minutos materiales que a través del proceso convencional involucra mayores tiempos de reacción.

Los métodos convencionales de síntesis resultan lentos y poco eficientes para transferir energía a un sistema. Es entonces cuando surge la radiación de microondas, como método alternativo para dar energía a una reacción. La calefacción dieléctrica mediante microondas utiliza la capacidad que tienen algunos sólidos o líquidos para transformar la energía electromagnética en calor [21]. La radiación de microondas como fuente de energía se inscribe en los programas marco de la Unión Europea como técnica preventiva del medioambiente denominada como “Química Sostenible” o “Química Verde”, término establecido por el químico norteamericano Paul Anastas en 1993 [22]. El desarrollo de la química verde ha dado como resultado un cambio paradigmático en la forma en que los químicos llevan a cabo los procesos, existiendo la necesidad de desarrollar caminos sintéticos, que además de cumplir con el requisito

de obtener los productos, sean sencillos, muestren una alta eficiencia, tengan número reducidos de pasos, sean seguros y sobre todo medioambientalmente aceptables.

Este trabajo persigue la obtención de materiales modificados a través de la intercalación de complejos macrocíclicos en calcogenofosfatos de metales de transición. Su enfoque no sólo se basa en las necesidades y posibles aplicaciones tecnológicas, sino además se busca llevar a cabo dichas modificaciones a través de métodos sustentables que brinden un doble beneficio para la sociedad.

1.2. Fundamentos teóricos

Para el marco de este trabajo se ha seleccionado los calcogenofosfatos de manganeso y cadmio con el fin de llevar a cabo el proceso de intercalación y estudiar las propiedades físicas. A continuación se presenta una breve descripción fundamental para comprender la selección de estas fases y los métodos utilizados en los procesos.

1.2.1. Síntesis de las fases MPS_3

Raymond Brec señala en su trabajo de recopilación titulado “*Structural and chemical properties of transition metal phosphorous trisulfides MPS_3* ” [23] que los primeros reportes científicos sobre la síntesis de las fases MPS_3 fueron entregados por Friedel en 1894, quien informó la obtención de $FePS_3$ calentando pentasulfuro de fósforo con hierro. Sin embargo, el primer estudio en extenso de estas fases fue realizado por W. Klingen y colaboradores a comienzo de los años 70 [23- 24].

Los calcogenofosfatos de metales de transición pueden ser obtenidos por reacción en estado sólido, la cual consiste en combinar los elementos puros en una relación estequiométrica $M:P:S = 1:1:3$ y llevarlos a reacción a altas temperaturas. Esta técnica posee dos variantes, la técnica de reacción directa donde los elementos se calientan en ampollas de cuarzo selladas al vacío por un periodo de tiempo determinado con rangos de temperaturas entre los 550 a 800 °C (condiciones de reacción dependientes del metal involucrado); este procedimiento permite la obtención de material policristalino. Alternativamente se utiliza la técnica de transporte químico en fase gaseosa, donde el yodo o cloro actúan como agente de transporte, para el crecimiento de

mono-cristales [23 - 24, 26]. Las ampollas se calientan en un horno con gradiente de temperatura entre los 650° C y 750° C por un tiempo de 6 a 10 días. La figura 3 muestra un esquema de la técnica de transporte de vapor.

También ha sido posible sintetizar materiales MPS_3 por las técnicas habituales de la química de coordinación, es decir, por precipitación de una solución acuosa de una sal sódica ($Na_4P_2S_6$) por cationes metálicos M^{2+} [6, 27].

Recientemente Villanueva y colaboradores [28] han publicado un novedoso y sencillo procedimiento de transporte de vapor, a través de la radiación de microondas. Para ello utilizan un dispositivo denominado ampolla Dewar; la figura 4 muestra el dispositivo y sus diferentes partes. Es relevante destacar que el metal de transición cumple una doble función en este proceso; además de ser uno de los reactantes es quien absorbe la radiación de microondas y activa la reacción. Este procedimiento ha permitido la obtención de calcogenofosfatos (Mn, Cd) en tiempos de irradiación de 25 a 40 minutos.

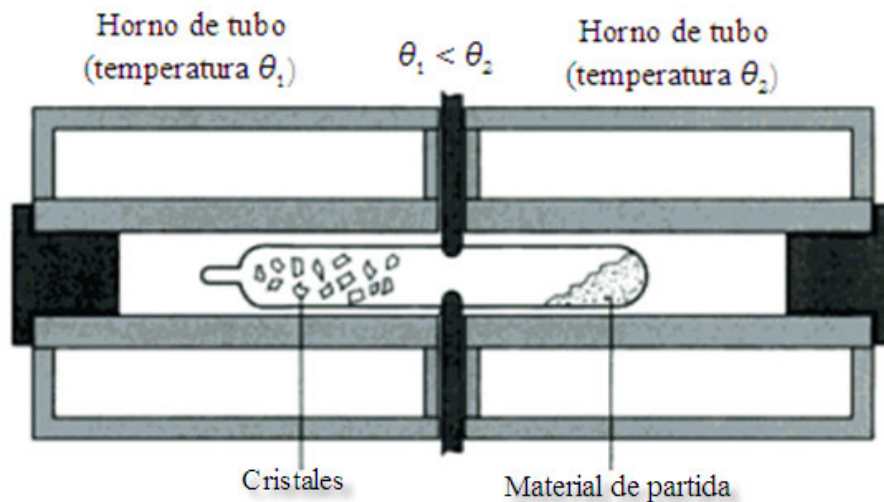


Figura 3. Esquema de crecimiento de cristales por la técnica de transporte en fase gaseosa

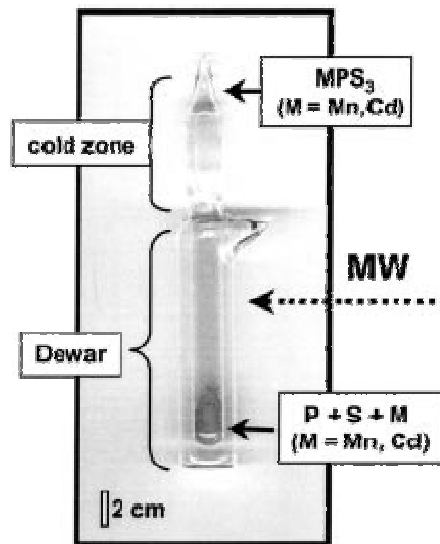


Figura 4. Dispositivo “ampolla Dewar” para el procedimiento asistido por radiación de microondas [28]

1.2.2. Características estructurales de las fases MPS_3

La estructura de los compuestos laminares MPS_3 (M: metal de transición en estado de oxidación (II)), se ha relacionado estrechamente a la estructura del $CdCl_2$, donde los iones M^{2+} (2/3 de sitios) y los pares P-P (1/3 de sitios) ocupan la posición del cadmio, mientras que los átomos de azufre ocupan la posición de los átomos de cloro. La estructura puede ser descrita como un empaquetamiento compacto ABC distorsionado, donde las capas ABC están formadas por los átomos de azufre, como se muestra en las figuras 5 y 7. Otra alternativa de describir estos compuestos es a través de la química de coordinación; de esta manera cada lámina está compuesta por un conjunto de iones M^{2+} unidades entre si por ligantes $P_2S_6^{4-}$ (figura 6).

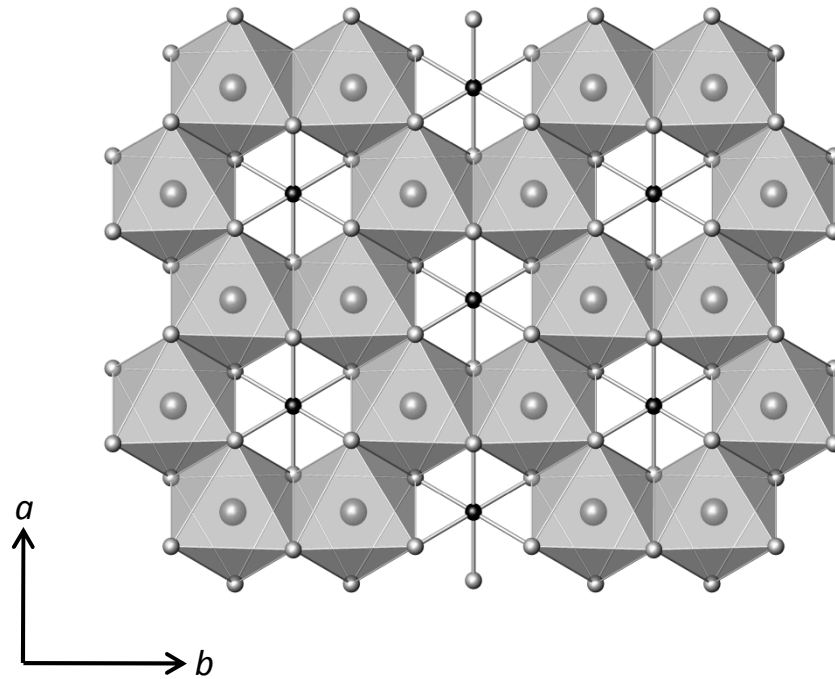


Figura 5. Representación poliédrica de la estructura MPS_3 (M = esfera gris grande, P = esfera negra, S = esfera gris pequeña)

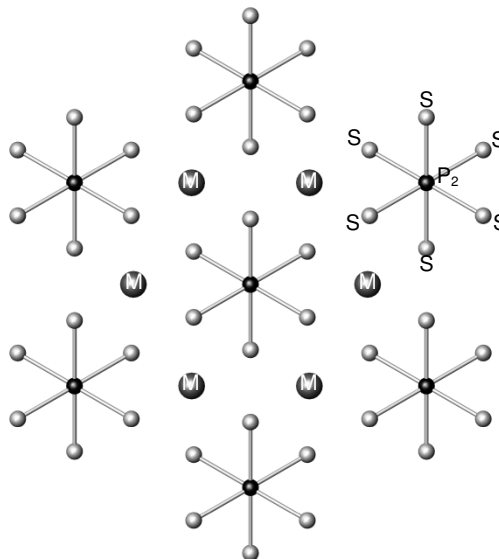


Figura 6. Representación de la estructura MPS_3 , compuesta por los iones M^{2+} y $(P_2S_6)^{4-}$

Los calcogenofosfatos de metales de transición cristalizan en simetría monoclinica, grupo espacial $C2/m$, como fue reportado por W. Klingen para el compuesto $FePS_3$ en 1973 [24], Ouvrard y colaboradores [25] ratificaron la simetría para otros representantes de la familia ($M = Mn, Co, Ni, Cd$), confirmando el isomorfismo estructural.

La figura 7 muestra una proyección de la estructura MPS_3 , donde es posible apreciar el arreglo laminar (planos moleculares) y la agrupación tridimensional, que llevan a construir el espacio entre láminas, con un espaciado promedio de aproximadamente $6,5 \text{ \AA}$. La tabla 1 muestra los parámetros de red y las distancias promedio entre los átomos reportados para las fases que se han utilizado en este trabajo.

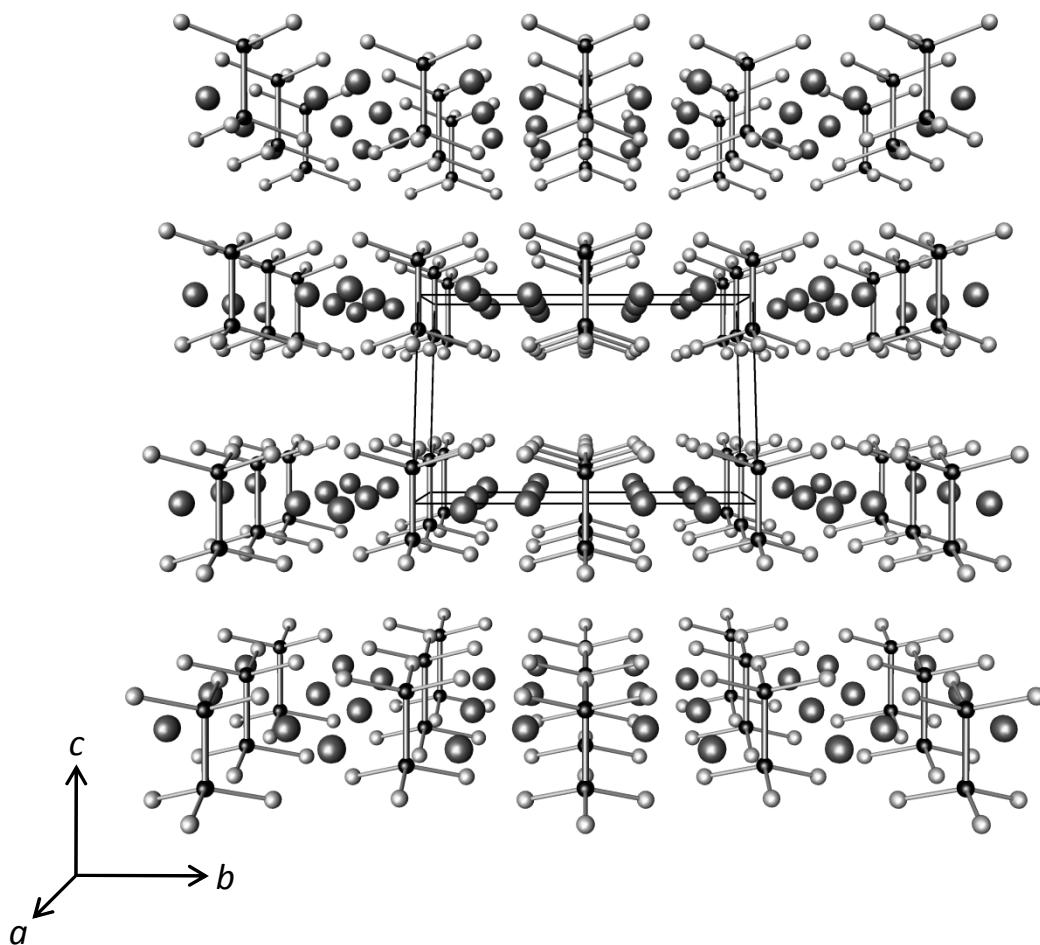


Figura 7. Estructura cristalina de las fases MPS_3 ; imagen en perspectiva a lo largo del eje a ($M =$ esfera gris grande, $P =$ esfera negra, $S =$ esfera gris pequeña)

Tabla 1. Parámetros de celda de los compuestos MnPS₃ y CdPS₃ [25]

Compuesto	Parámetros					Promedio M-S (Å)	Promedio P-S (Å)	P-P (Å)
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (°)	<i>V</i> (Å ³)			
MnPS ₃	6,077	10,524	6,796	107,35	414,7	2,625	2,031	2,187
CdPS ₃	6,218	10,763	6,867	107,58	438,1	2,720	2,029	2,222

1.2.3. Propiedades físicas de las fases MPS₃

Como se ha visto, los calcogenofosfatos de metales de transición son compuestos isomorfos. Sin embargo, sus propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas están estrechamente relacionadas con la naturaleza del ión metálico que constituye la fase MPS₃ (M = Mn, Fe, Ni, Cd, Zn). En este trabajo se describen las fases laminares MnPS₃ y CdPS₃.

1.2.3.1. Comportamiento magnético

Las medidas de susceptibilidad magnética en la matriz MnPS₃ muestran que las interacciones a baja temperatura son de naturaleza antiferromagnética con una temperatura de Néel de 78 K [29- 31]. La región de alta temperatura presenta un comportamiento paramagnético que se puede describir y ajustar con la ley de Curie-Weiss, resultando un alto valor negativo para la constante de Weiss ($\theta = -217$ K). El momento magnético obtenido de las medidas de susceptibilidad ($\mu = 5,98$ MB) [31] presenta una excelente relación con el momento magnético “*spin only*”, lo cual indica que el ion Mn²⁺ se encuentra en la fase MnPS₃ en una configuración de alto espín ($S = 5/2$).

La estructura magnética MnPS₃ ha sido determinada por difracción de neutrones [2]. Los cationes metálicos (Mn²⁺) presentan un arreglo hexagonal como se observa en la figura 8, donde se presenta la estructura de un plano magnético de la matriz de manganeso.

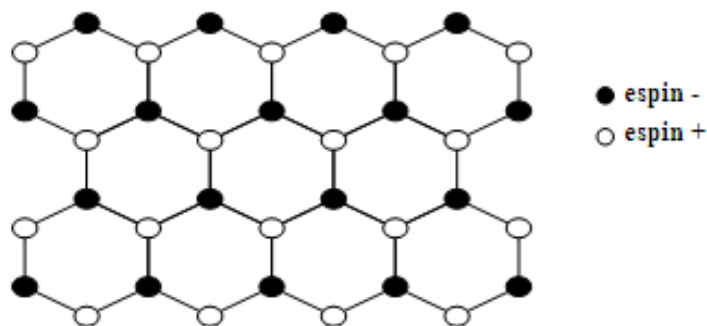


Figura 8. Estructura del plano magnético de la matriz laminar de manganeso (MnPS_3)

La figura 9 muestra el entorno para cada centro metálico, y la distancia que existe entre ellos. Se observa que cada catión M^{2+} tiene tres cationes M^{2+} primeros vecinos, con una distancia del primer vecino igual a d , seis cationes M^{2+} segundos vecinos con una distancia igual a $d(3)^{1/2}$, y tres cationes M^{2+} terceros vecinos con una distancia de $2d$.

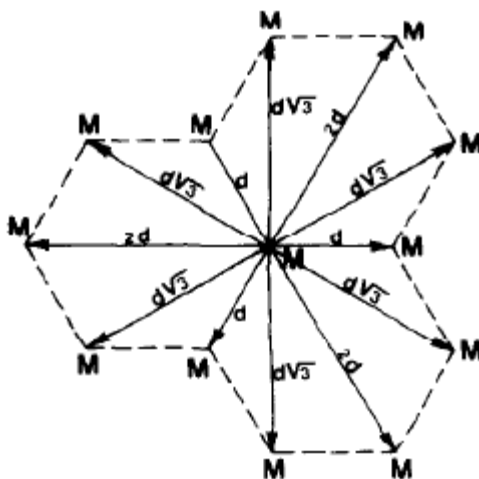


Figura 9. Distancia entre los centros metálicos en el plano hexagonal de la matriz MnPS_3 [31]

La magnitud de la distancia M-M entre laminas es del orden de los terceros vecinos en el plano, de manera que el intercambio directo entre laminas es insignificante, lo que implica que las interacciones magnéticas entre capas son extremadamente débiles, hecho que permite predecir interacciones magnéticas de tipo bidimensional [2, 30]. La tabla 2 resume las distancias entre los centros metálicos (M-M) informadas para la fase MnPS_3 [31].

Tabla 2. Distancia de los centros metálicos en la fase MnPS₃ [31]

Fase	Distancia M-M (Å)			Distancia interplanar (Å)
	1 ^{er} vecino (3)	2 ^{do} vecino (6)	3 ^{er} vecino (3)	
MnPS ₃	3,508	6,077	7,016	6,796

La fase CdPS₃ presenta un valor de espín $S = 0$, ya que el catión Cd²⁺ presenta una configuración electrónica [Kr]4d¹⁰, lo que implica que el ión posee todos sus electrones apareados y por ende brinda una naturaleza diamagnética al compuesto laminar. Sin embargo, el isomorfismo estructural de los calcogenofosfatos de metales de transición (Mn y Cd) nos permitió utilizar la matriz de cadmio como blanco magnético y de esta manera establecer el efecto neto del huésped en las propiedades magnéticas de los compuestos de intercalación.

1.2.3.2. Propiedades electrónicas

La estructura electrónica de los calcogenofosfatos de metales de transición ha sido determinada por Khumalo y Hugues [32] a través del cálculo de densidad de estados. Los diagramas obtenidos ajustan a los modelos de estructura de banda electrónica (figura 10).

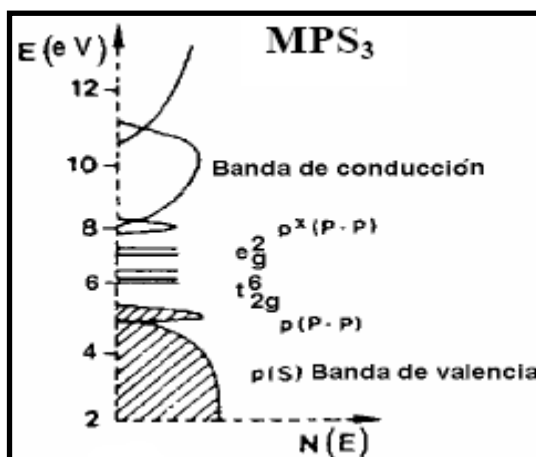


Figura 10. Esquema simplificado de niveles de energía para la estructura de banda de las fases calcogenofosfatos de metales de transición [32]

La banda de valencia corresponde a los orbitales $3p_x, p_y$ y $3s$ del enlace P-S y al orbital $3p_z$ del enlace P-P aportado por los aniones $P_2S_6^{4-}$. Sobre la banda de valencia se observa los orbitales t_{2g} y e_g atribuidos a los estados localizados $3d$ de los iones metálicos. El valor de energía mayor corresponde a la banda de conducción constituida por los orbitales antienlazantes $3p_z$ del enlace P-P y del azufre.

La estructura electrónica de las fases MPS_3 permite clasificar a estos materiales como semiconductores de banda ancha. El valor de energía de apertura de banda óptica en las fases depende de la naturaleza del ión metálico involucrado, y su valor varía desde 1,4 eV para la fase de cobalto a 3,5 eV para la fase de cadmio. La tabla 3 resume valores de energía de banda óptica para diferentes fases laminares.

Tabla 3. Valores (eV) de banda óptica de fases laminares MPS_3 [33]

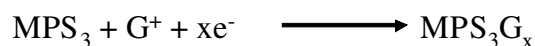
Fase laminar	CoPS ₃	FePS ₃	NiPS ₃	MnPS ₃	ZnPS ₃	CdPS ₃
Energía (eV)	1,4	1,5	1,6	3,0	3,4	3,5

1.2.4. Proceso de intercalación en las fases MPS_3

Como se mencionó anteriormente las fases laminares MPS_3 permiten llevar a cabo en ellas procesos de intercalación, existiendo para ello diversos métodos de síntesis utilizados en la preparación de estos compuestos. En general estos materiales presentan dos tipos de reacciones de intercalación.

1.2.4.1. Intercalación por donación de electrones

Este proceso de intercalación consiste en una reacción redox entre la especie huésped y la red anfitriona. Es decir, la especie huésped (G) se intercala en forma catiónica donando electrones (oxidación del huésped) a la banda de conducción de la matriz anfitriona (ecuación 1).



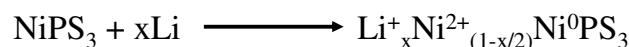
Ecuación 1

La intercalación por procesos redox puede realizarse químicamente donde x toma un valor constante. Ejemplo de ello son la intercalación de cobaltaceno [34], y la intercalación de litio. Se utiliza el n-Butil-Litio para producir un compuesto de intercalación con cationes de Li^+ (ecuación 2) [23].



Ecuación 2

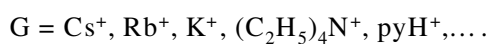
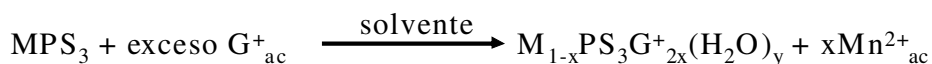
La intercalación electroquímica es la segunda vía de procesos redox; en este tipo de reacción el valor de x puede tener un valor variable. El proceso se realiza utilizando una celda electroquímica donde el sólido anfitrión actúa como cátodo. Un buen ejemplo es la intercalación de litio en la fase NiPS_3 con $0 < x < 1,5$ [7-8]. La reacción se presenta en la ecuación 3.



Ecuación 3

1.2.4.2. Intercalación por intercambio de iones

Ciertas fases MPS_3 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Cd y Zn}$) pueden reaccionar en solución bajo condiciones suaves para dar compuestos de intercalación sin involucrar transferencia de electrones en el proceso. Una gran variedad de cationes (amonio, metales alcalinos y organometálicos) pueden ser intercalados en el espacio interlaminar de la red anfitriona, con remoción de cationes M^{2+} de la red. La reacción química se describe en la ecuación 4 y se denomina como transferencia catiónica.

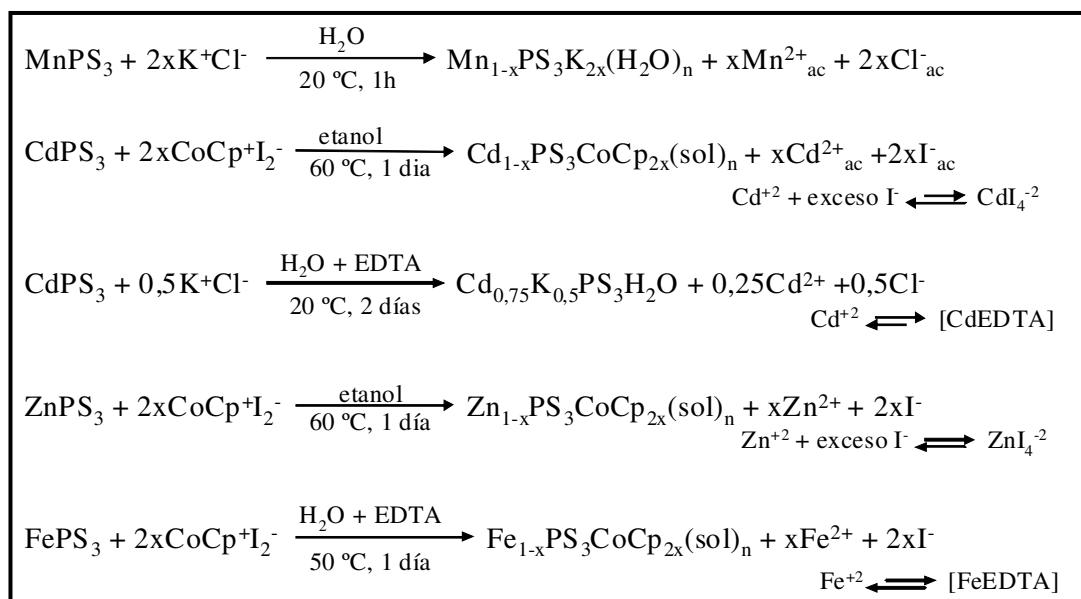


Ecuación 4

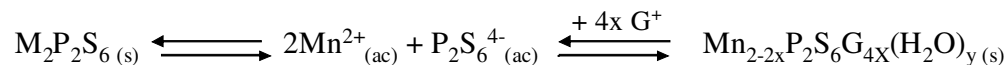
La electroneutralidad del sistema se conserva por la salida de iones M^{2+} desde la lamina hacia la solución, resultando la creación de vacancias metálicas intralaminares, mientras que los cationes solvatados ocupan el espacio interlaminar, manteniendo el balance de cargas. Entre más lábil sea el enlace M-S el proceso es mas espontáneo, como en el caso de la fase de manganeso.

Las fases de hierro, cinc y cadmio necesitan de un agente complejante como el EDTA con el fin de coordinar a los cationes metálicos para facilitar la salida de estos de los sitios intralaminares. Las condiciones generales de reacción de las fases mencionadas se resumen en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de reacciones de transferencia catiónica [5, 23]



Impresiona la movilidad que presentan los iones M^{2+} , los cuales son capaces de dejar su posición laminar por el contacto con una solución. Clément sugiere que el solvente juega un papel importante y propone considerar las laminas (MPS_3) como un complejo, en el cual el enlace metal ligante presenta una labilidad que permite la existencia de un equilibrio heterogéneo entre el material sólido y las especies constituyentes, en un medio fuertemente solvatado [6]. La formación del compuesto de intercalación resulta de la recristalización de la nueva fase, como muestra la ecuación 5.



Ecuación 5

O'Hare y colaboradores, proponen que la etapa determinante en la reacción de intercalación en la fase MnPS_3 , al reaccionar ésta con cationes como K^+ , pyH^+ , Me_4N^+ en agua, es la velocidad de difusión de la especie invitada dentro de las láminas del anfitrión [35].

Además de la transferencia catiónica, en estas fases laminares es posible llevar a cabo un segundo proceso de inserción para especies de mayor tamaño. Para ello se realiza el proceso de intercambio catiónico entre el intermediario y el nuevo huésped [6-7, 36-38]. Este proceso constituye una excelente estrategia para intercalar huéspedes voluminosos como son polímeros, y compuestos macrocíclicos como los utilizados en este trabajo, entre otras especies químicas.

1.2.5. Propiedades físicas de los compuestos de intercalación

Las propiedades de los compuestos de intercalación sintetizados a partir de los calcogenofosfatos (MPS_3 , $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Cd^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) dependen de la especie insertada; una de estas propiedades es el comportamiento magnético.

Una explicación del comportamiento magnético en la intercalación del catión monovalente tetrametil amonio en la fase MnPS_3 ha sido informada por R. Clément y colaboradores [6, 39]. El compuesto $\text{Mn}_{0,85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N}^+)_{0,3}$ intercalado por el proceso de intercambio catiónico (ver sección 1.2.4.2), muestra un orden magnético y una magnetización espontánea por debajo de una temperatura de Curie (T_C) de 35 K. En contraste, la fase pura (MnPS_3) presenta un ordenamiento antiferromagnético por debajo de una temperatura de Néel de 78 K (ver figura 11.a).

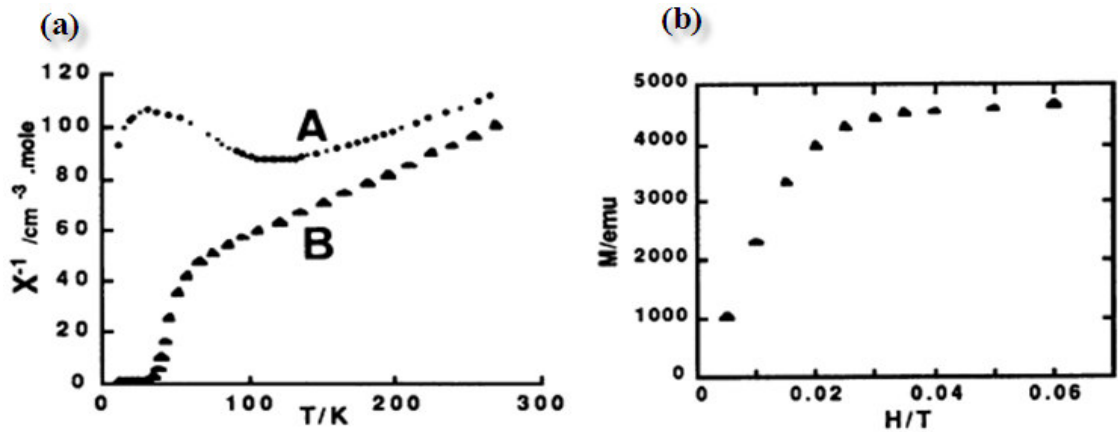


Figura 11. (a): Inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura de la fase (A) MnPS_3 ; (B) intercalado $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N})_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_y$; (b): gráfica $M(H)$ para una muestra en polvo del intercalado $\text{Mn}_{0.85}\text{PS}_3(\text{Me}_4\text{N})_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_y$ [6]

La curva de magnetización en función del campo es característica de un orden ferromagnético, en la medida que ésta crece rápidamente para alcanzar una saturación en la magnetización (figura 11.b). El valor de aproximadamente 4000 emu por mol de Mn^{2+} es una fracción aproximadamente del 15% del valor de magnetización que se podría obtener si todos los espines estuvieran paralelos. Los autores han relacionado el valor obtenido de magnetización con la cantidad de vacancias creadas en las láminas de la fase. Para ratificar dicha hipótesis realizaron medidas de difracción de rayos X y de neutrones. Los resultados revelaron la presencia de una superestructura magnética, que se debe al ordenamiento espontáneo de las llamas “vacancias magnéticas”, como se esquematiza en la figura 12.

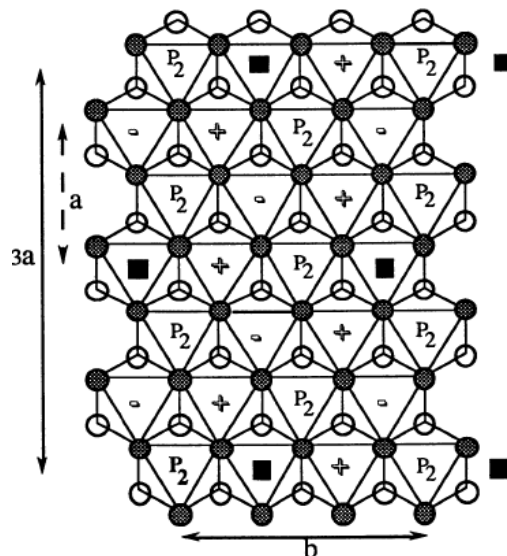


Figura 12. Esquema tentativo de la organización de las vacancias magnéticas creadas en el compuesto $Mn_{0,85}PS_3(Me_4N)_{0,3}(H_2O)_y$. ($\bullet, \circ = S$; $\blacksquare =$ vacancias; $-$: espín hacia abajo; $+$: espín hacia arriba) [6]

El orden de las vacancias en el intercalado de tetrametil amonio proporciona un importante mecanismo que permite explicar la aparición de una magnetización espontánea; esto se basa en la no compensación de los espines lo que se asemeja a un fenómeno de ferrimagnetismo. Ejemplo de otros compuestos de intercalación que presentan un comportamiento similar al expuesto por el intercalado de tetrametil amonio se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Magnetización a 10 K para diferentes compuestos de intercalación en $MnPS_3$ [6]

Compuesto	Distancia interlaminar (Å)	Magnetización (emu / mol)	T _C (K)
$Mn_{0,81}PS_3(K)_{0,38}(H_2O)_{\approx 1}$	9,37	≈ 1000	≈ 20
$Mn_{0,80}PS_3(NH_4)_{0,4}(H_2O)_{\approx 1}$	9,38	3100	≈ 15
$Mn_{0,89}PS_3(n\text{-octil}NH_3)_{0,22}(H_2O)_{0,5}$	10,38	1150	≈ 45
$Mn_{0,85}PS_3(Me_4N)_{0,30}(H_2O)_{\approx 1}$	12,15	≈ 4200	≈ 35
$Mn_{0,86}PS_3(pyH)_{0,28}(H_2O)_{0,7}$	9,65	80	≈ 35
$Mn_{0,83}PS_3(pyH + py)_{0,42}(H_2O)_{0,7}$	12,36	≈ 1500	≈ 35

Dentro de la familia de los calcogenofosfatos algunos miembros son ópticamente transparentes debido a su color pálido ($M = \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Zn}$), lo cual los presentan como excelentes candidatos para estudios ópticos. Se ha informado para las matrices de MnPS_3 y CdPS_3 la intercalación de polianilina (PANI), lo cual produce un fenómeno de fotoconductividad [40]. Otro buen ejemplo es la inclusión de cromóforos, como el catión 4-[2-(4-dimetilaminofenil)etenil]-1-metil piridino (DAMS) obteniéndose los compuestos $\text{Mn}_{0.86}\text{PS}_3(\text{DAMS})_{0.28}$ y $\text{Cd}_{0.86}\text{PS}_3(\text{DAMS})_{0.28}$, los cuales presentan propiedades adecuadas para óptica no lineal [6, 11, 39]. La intercalación de cationes de tierras raras, Nd^{3+} , Sm^{3+} y Eu^{3+} en la matriz de cadmio, permite obtener materiales adecuados para aplicaciones de dispositivos electroluminiscentes [16].

1.2.6. Química sostenible y radiación de microondas (MO)

En las dos últimas décadas los químicos se han visto en la necesidad de desarrollar y mejorar rutas sintéticas que permiten llevar a cabo procesos y reacciones que reduzcan o eliminen la creación de sustancias peligrosas y dañinas, para las personas y el medio ambiente, producto de la actividad industrial y científica. Con esta motivación surge el concepto de química sostenible o química verde, término impuesto por el químico Paul Anastas. Este concepto se basa en doce principios entre los cuales se destaca la generación de productos eficaces pero no tóxicos, diseño de rutas de síntesis más sencillas minimizando el número de etapas, disminución del consumo energético, entre otras [22]. Con estos principios se busca cumplir con el principal objetivo vigente en las industrias químicas, la mejora en la ecoeficiencia de los productos y procesos químicos.

En los últimos años diversas técnicas energéticamente más ecológicas que las convencionales han sido desarrolladas exitosamente, entre ellas, se encuentra la electroquímica, fotoquímica, sonoquímica y la radiación por microondas.

1.2.6.1. Radiación microondas (MO)

La región de microondas comprende frecuencias desde 0,3 a 300 GHz en el espectro electromagnético, siendo 2,45 GHz la frecuencia más utilizada, (el campo electromagnético generado se invierte y retorna a su posición original 2450 veces por segundo). Dentro del espectro electromagnético las microondas se sitúan entre las ondas de radio y el infrarrojo, siendo ondas cortas de una longitud comprendida entre 1 cm y 1m (figura 13). La longitud de onda (λ) y la frecuencia (ν) están relacionadas con la energía del fotón (E) de la siguiente manera: $E = h\nu = hc/\lambda$ ($h = 6,62 \times 10^{-34}$ J·s, constante de Planck; $c = 3,00 \times 10^8$ m/s, velocidad de la luz en el vacío)

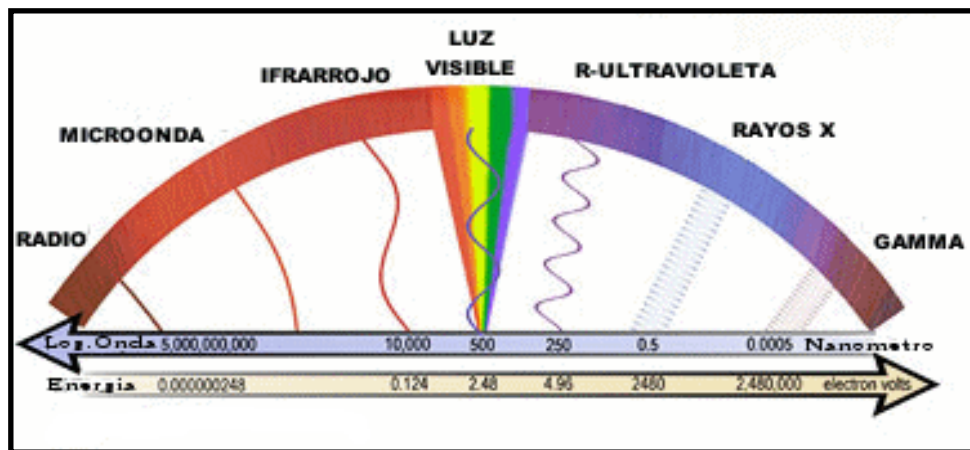


Figura 13. Espectro electromagnético

La radiación de microondas es no ionizante por lo que no modifica la estructura electrónica del material, siendo el resultado de su interacción de origen térmico. En los métodos convencionales de calentamiento la energía se transfiere por conducción o convección, mientras que para el calentamiento por microondas o calentamiento dieléctrico la energía electromagnética se puede transformar en calor siguiendo dos mecanismos.

➤ *Rotación dipolar*

La rotación dipolar es la alineación que sufren las moléculas (dipolos permanentes o inducidos) cuando se someten a un campo electromagnético. En ausencia del campo, las

moléculas vuelven a su estado desordenado y la energía que habían absorbido para orientar los dipolos es disipada en forma de calor.

➤ *Conducción iónica*

La conducción iónica se da cuando hay especies iónicas libres o iones libres presente en la disolución. El calor se genera a través de la pérdida por fricción que ocurre en la migración de los iones en disolución, en presencia de un campo electromagnético. Estas pérdidas dependen del tamaño, la carga, la conductividad de los iones disueltos y las interacciones de éstos con el disolvente.

Las propiedades dieléctricas de las moléculas de una muestra están definidas por dos parámetros: la constante dieléctrica (ϵ') que describe la susceptibilidad de la molécula al ser polarizada en presencia de un campo eléctrico, y el segundo parámetro es la pérdida dieléctrica (ϵ'') que cuantifica la eficiencia con la que la energía de la radiación electromagnética es convertida en calor. El factor de disipación ($\text{tg } \delta = \epsilon'' / \epsilon'$) se refiere a la capacidad de una muestra de convertir la radiación electromagnética en calor [21]; cuanto mayor sea este valor más se calentará la sustancia por acción de la radiación de microondas. Las sustancias con constante dieléctrica alta como agua, etanol, metanol, dimetilformamida, entre otras, absorben bien la radiación de microondas calentándose rápidamente, mientras que las sustancias apolares (hidrocarburos lineales y aromáticos), con momento dipolar nulo (dióxido de carbono y tetracloruro de carbono) y los materiales cristalinos con alto nivel de ordenamiento molecular, no absorben este tipo de radiación. Otros materiales como el vidrio y teflón son transparentes a la radiación de microondas mientras que los metales la reflejan.

1.2.7. Síntesis vía radiación de microondas

Las primeras reacciones asistidas por microondas corresponden a los trabajos informados por Giguere y Gedye en 1986 [42-43]. Algunos de los primeros artículos sobre síntesis asistidas por microondas mencionaban un aumento en la velocidad de reacción y un desarrollo más limpio de las reacciones, que por el calentamiento convencional. Desde ese momento una gran variedad de reacciones orgánicas y algunas inorgánicas se han llevado a cabo con este método.

Recientemente, se ha informado la síntesis de varios sólidos inorgánicos y procesos de intercalación con la asistencia de la radiación de microondas. Ejemplo de ello es la síntesis en estado sólido de CuInS_2 , donde los elementos (Cu, In y S) se mezclan en una relación molar 1:1:2 y son irradiados con microondas con una potencia de 400 W a 2,45 GHz [42 - 43]. Otro ejemplo es la síntesis de La_2CuO_4 ; para ello se mezclan los polvos molidos de CuO y La_2O_3 para luego irradiarlos con microondas por un tiempo de 9 minutos. Esta síntesis a través del método convencional requiere un tiempo de 12 a 24 horas de reacción [46]. La síntesis de KVO_3 se lleva a cabo con K_2CO_3 y V_2O_5 , los cuales se irradian por un tiempo de 7 minutos, mientras que la síntesis convencional toma un tiempo de 72 horas [47]. Calcogenofosfatos de metales de transición también han sido obtenidos a través de reacciones asistidas por radiación de microondas en tiempos de 20 a 40 minutos, como se ha descrito en la sección 1.2.1.

Reacciones de intercalación en fases laminares se han ejecutado bajo la radiación de microondas. Existe información sobre arcillas tipo esmectitas intercaladas con aluminio, generadas con un tiempo de reacción de 10 min. con una frecuencia de trabajo de 2,45 GHz y 80 W de potencia, obteniéndose un sólido de características fisicoquímicas similares al del método convencional (de 12 horas de agitación), pero con mejores parámetros de actividad catalítica [46]. Otro buen ejemplo es la polimerización in situ de poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) "PEDOT" entre las capas del V_2O_5 . Esta síntesis se lleva a cabo por radiación de microondas en un tiempo de 10 min. a una frecuencia de 2,45 GHz y 800 W. En este nuevo material se estudia su potencial aplicación como cátodo en baterías de litio, ya que para la intercalación de litio en el compuesto PEDOT/ V_2O_5 se observa una mejora en el proceso de descarga, comparado con el V_2O_5 cristalino [19].

También se ha informado la intercalación de especies orgánicas en calcogenofosfatos de metales de transición, a través del proceso asistido por radiación de microondas. Las fases anfitrionas informadas son las FePS_3 y $\text{Fe}_{0,86}\text{Mn}_{0,18}\text{PS}_3$, las cuales han sido intercaladas con clorhidrato de piridina. Las condiciones de reacción consideran un tiempo de 3 min. de radiación de microondas con una potencia de 90 W y 2,45GHz de frecuencia. De esta reacción se obtiene un compuesto de características similares al obtenido por el método convencional de intercambio de iones, reduciendo el tiempo de reacción de horas a minutos [20].

Como se ha informado los calcogenofosfatos de metales de transición muestran condiciones para modificar sus propiedades químicas y físicas debido al proceso de intercalación. Este trabajo de investigación se enfoca en los compuestos MnPS_3 y CdPS_3

derivados de la familia de los calcogenofosfatos. Usando radiación de microondas y el método de intercambio catiónico se intercalan en las fases laminares complejos de coordinación macrocíclicos del tipo base de Schiff [49].

Con lo antes mencionado, es posible aplicar estas estrategias que permiten innovar en el campo de la síntesis química, para obtener en menor tiempo los productos de interés. La radiación de microondas representa una herramienta energética potencialmente útil en un laboratorio de investigación.

Por medio de síntesis asistidas por la radiación de microondas se han logrado obtener compuestos de intercalación en tiempos cortos, con excelente cristalinidad; este hecho constituye una primera ventaja de las microondas sobre otras técnicas de intercalación.

2. HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1. Hipótesis

La hipótesis se basa en que la inserción de complejos de coordinación de cinc y manganeso en los calcogenofosfatos de metales de transición MPS_3 ($M = Mn, Cd$) producirá alteraciones estructurales y electrónicas, que modificarán las propiedades iniciales (magnéticas y ópticas) tanto del anfitrión como del huésped.

Dichas modificaciones, pueden además ser influenciadas por el método de intercalación utilizado: a) vía convencional (agitación continua por periodos prolongados) ó b) asistido por la radiación de microondas.

2.2. Objetivos

2.2.1. Objetivos generales

- ✓ Encontrar las condiciones experimentales de síntesis, que permiten obtener compositos a través del método de intercalación de un complejo macrocíclico en una fase laminar del tipo MPS_3 ($M: Cd, Mn$).
- ✓ Establecer la relación entre las condiciones experimentales de intercalación para la síntesis del composito (tiempo y métodos de intercalación) y la modificación de las propiedades físicas.
- ✓ Establecer el efecto neto del huésped (complejo macrocíclico) en las propiedades magnéticas y ópticas del composito o viceversa.

2.2.2. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar compositos, obtenidos a partir de complejos macrocíclicos de cinc y manganeso intercalados en calcogenofosfatos de metales de transición MPS_3 .
- ✓ Realizar una caracterización química y estructural de los compositos obtenidos.
- ✓ Realizar un estudio magnético de los compositos obtenidos y sus fases intermediarias.
- ✓ Realizar un estudio óptico de los compositos obtenidos.

3. METODOS EXPERIMENTALES Y TECNICAS DE CARACTERIZACION

3.1. Métodos de síntesis

3.1.1. Síntesis de fases calcogenofosfatos

Las fases laminares MPS_3 ($M = Mn, Cd$) fueron sintetizadas por el método cerámico de acuerdo a lo descrito en literatura [17]. La reacción se llevó a cabo por la combinación directa de los elementos puros (Mn, Cd , Alfa – Aesar, 99,998%; P, S , Alfa – Aesar, 99,995%) en cantidades estequiométricas para preparar 2,0 g de material (11mmol de M , 11mmol de P y 33mmol de S). La síntesis requiere de presión reducida y atmósfera inerte, por lo cual los elementos pulverizados fueron colocados en ampollas de cuarzo, las cuales se purgaron con argón para finalmente sellar la ampolla en vacío (figura 14). Luego, la ampolla fue colocada en un horno, el cual se mantuvo a una temperatura de $750^\circ C$ por un período de siete días. Transcurrido el tiempo de reacción, se obtuvieron fases policristalinas de color verde para la matriz de manganeso (figura 15) y amarillo pálido para la matriz de cadmio.

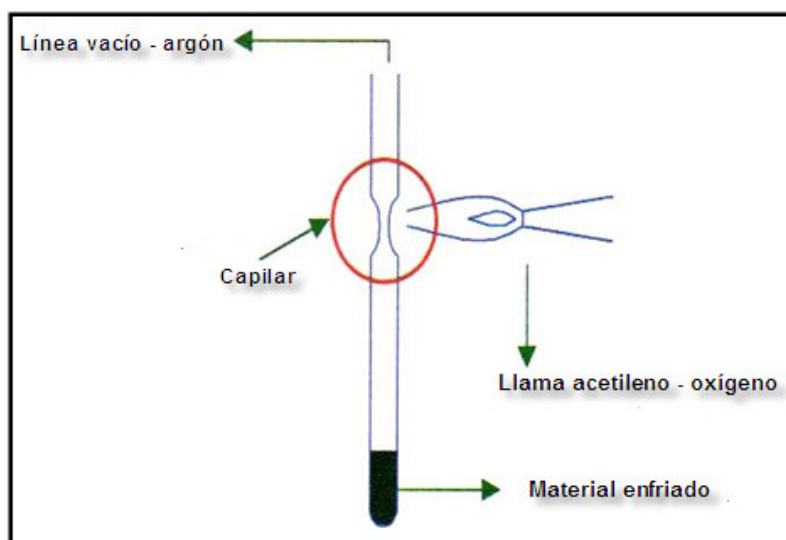


Figura 14. Preparación de la ampolla de reacción para la síntesis de las fases MPS_3



Figura 15. Ampolla de cuarzo con producto correspondiente a la fase MnPS_3

3.1.2. Intercalación de potasio

Para la intercalación del ión potasio (K^+) en las fases laminares de manganeso y cadmio, se aplicó el procedimiento descrito por Clément y colaboradores [4-5]. La transferencia catiónica (sección 1.2.4.2) se realizó entre la respectiva matriz laminar (MPS_3 $M = \text{Mn, Cd}$) y una solución acuosa 2 M de cloruro de potasio (Merck 99,5%).

Para la fase CdPS_3 fue necesario agregar ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0,1 M a pH ~ 10 (buffer $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KHCO}_3$) como agente complejante del ión Cd^{2+} , para facilitar la reacción de intercalación.

En este trabajo se realizó la transferencia catiónica a través de dos rutas sintéticas, las cuales se detallan a continuación:

3.1.2.1. Transferencia catiónica convencional

Las fases MPS_3 ($M = \text{Mn, Cd}$) fueron molidas y tamizadas (set de tamices ENDECOTTS, con aberturas de 20, 40, 60, 80 y 100 micrones). Luego cada rango de tamaño de partícula ($< 20 \mu\text{m}$; $20 - 40 \mu\text{m}$; $40 - 63 \mu\text{m}$; $63 - 80 \mu\text{m}$; $80 - 100 \mu\text{m}$) fue tratado con una solución acuosa de KCl a temperatura ambiente, manteniendo las mezclas en agitación continua por 24 horas. Los productos resultantes fueron filtrados, lavados con agua destilada y finalmente secados a 50°C por 24 horas.

3.1.2.2. Transferencia catiónica vía radiación de microondas

Las experiencias de transferencia catiónica vía radiación de microondas se realizaron en un equipo de microondas para síntesis marca LAVIS – 1000 Multi – Quant con una frecuencia de 2,459 GHz.

➤ ***Reacciones a potencia variable – tiempo constante***

La mezcla de la fase MPS_3 ($M = Mn, Cd$) y la solución de KCl 2M fue irradiada con radiación de microondas a diferentes potencias, entre 100 y 800 W por un tiempo constante de 3 minutos.

➤ ***Reacciones a potencia constante – tiempo variable***

La segunda serie de muestras fue irradiada con radiación de microondas a 800 W, para diferentes períodos de tiempo. Los tiempos de irradiación fueron de 3 a 12 minutos, incrementando en 3 minutos cada intervalo.

Los productos resultantes de la intercalación de potasio por radiación de microondas fueron filtrados, lavados con agua destilada y finalmente secados a 50° C por 24 horas.

3.1.3. Síntesis de los complejos macrocíclicos

Los complejos macrocíclicos fueron sintetizados utilizando el método informado por Paredes-Gracia y colaboradores [49]. La síntesis consta de dos etapas principales. La primera de ellas corresponde a una reacción de complejación entre la sal precursora del metal deseado $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Merck p.a. 98,5%) y el ligante 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehido (HMBDC) (Aldrich, 97%). Esta reacción se realizó a reflujo por 3 horas bajo una atmósfera inerte de N_2 , utilizando como solvente 2-propanol. En esta etapa se forma en solución el aldehidato correspondiente. En la segunda etapa de la reacción al aldehidato, formado en el paso anterior, se le adicionó una solución de ortofenilendiamina (OPDA) (Aldrich, 99,5%) en 2-propanol. Esta etapa se realizó en un ambiente de O_2 , y a temperatura ambiente por un tiempo de 90 minutos. En esta segunda etapa se logró la ciclación del complejo

macrocíclico, obteniéndose un precipitado de color rojo ladrillo. La síntesis de los complejos de cinc y manganeso se observan en la figura 16 y figura 17 respectivamente.

Los productos obtenidos fueron filtrados y lavados con acetona (mínimo tres veces) y luego con metanol. Por último se secaron por 24 horas a 50° C, y luego por 3 horas utilizando tolueno en una pistola Abderhalden al vacío.

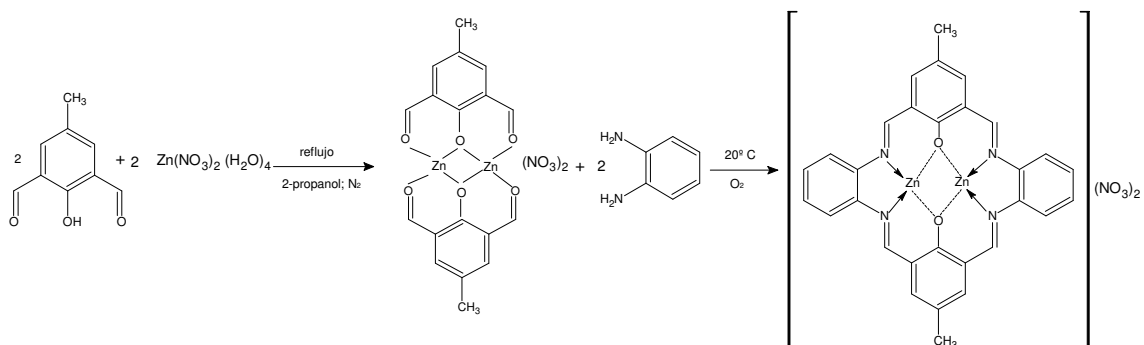


Figura 16. Esquema de la síntesis del complejo macrocíclico de cinc (II) $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$

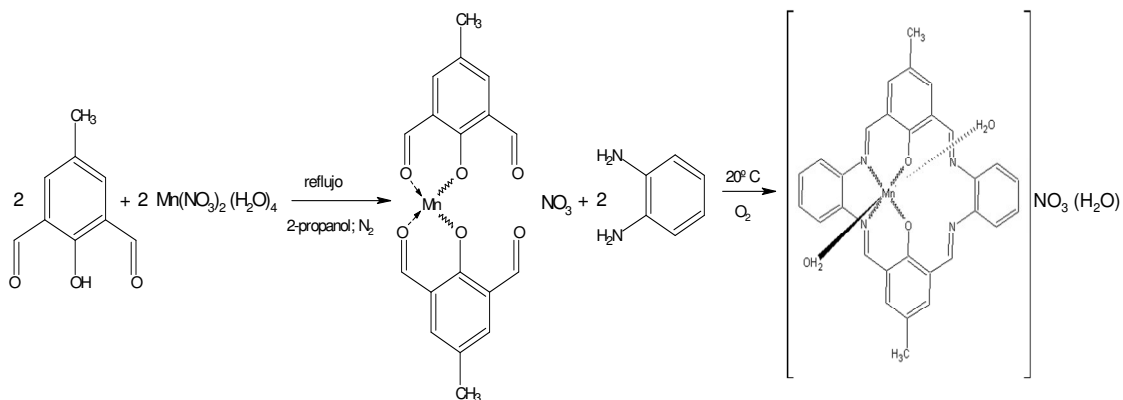


Figura 17. Esquema de la síntesis del complejo macrocíclico de manganeso (III) $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$

3.1.4. Intercalación de los complejos macrocíclicos

La intercalación de los complejos macrocíclicos de cinc y manganeso se realizó en dos etapas. En la primera etapa se prepara el precursor $K_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$, por transferencia catiónica con el método convencional de agitación a temperatura ambiente, para en una segunda etapa intercambiar el catión K^+ por el respectivo complejo macrocíclico $[Zn_2L]^{2+}$ o $[MnL(H_2O)_2]^+$.

En este trabajo se realizó el intercambio catiónica a través de dos rutas sintéticas, las cuales se detallan a continuación:

3.1.4.1. Intercambio catiónico convencional

El método convencional de intercambio catiónico se realizó utilizando el procedimiento descrito por Clément [6]. El respectivo precursor de potasio $K_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$ ($M = Mn, Cd$) se trató con una solución metanólica concentrada de complejo ($[Zn_2L]^{2+}$ o $[MnL(H_2O)_2]^+$) en agitación continua a temperatura ambiente por periodos de una, dos, tres y cuatro semanas. Los productos fueron filtrados, lavados con acetona, metanol y dimetilformamida; este último solvente se utilizó para eliminar cualquier remanente de complejo macrocíclico sin intercalar.

3.1.4.2. Intercambio catiónica vía radiación de microondas

El intercambio catiónico vía radiación microondas, se realizó en un microondas para síntesis marca LAVIS-1000 Multi-Quant con una frecuencia de 2,459 GHz.

La reacción se realizó con una solución metanólica concentrada de complejo ($[Zn_2L]^{2+}$ o $[MnL(H_2O)_2]^+$), con la suspensión de la respectiva fase intermediaria de potasio ($K_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$). La mezcla reaccionante se irradió con una potencia de 800 W durante un tiempo de 12 minutos. Los productos de la reacción fueron filtrados, lavados con acetona, metanol y dimetilformamida. Nuevamente se utilizó este último solvente con el fin de eliminar el remanente de complejo sin reaccionar.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Difracción de rayos X

Los difractogramas de polvo policristalino para las fases laminares (material de partida) y los compuestos de intercalación se registraron en dos difractómetros: el primero corresponde a un equipo Siemens D-5000, (perteneciente al departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile) equipado con un ánodo de cobre, filtro de níquel y monocromador de grafito. Se midió en el rango de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$, a temperatura ambiente, usando radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ (1,54060 Å) a una velocidad de barrido de 0,005 θ/seg . El otro equipo utilizado corresponde a una cámara de Guinier, equipada con Image Plate (HUBER G 670), (perteneciente al Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Alemania). Se midió en el rango de $5^\circ < 2\theta < 85^\circ$, a temperatura ambiente, usando radiación $\text{Cu K}\alpha_1$, y un monocromador de Germanio (111).

En el equipo Siemens D-5000 (geometría de reflexión) la muestra se mantiene en posición horizontal y se rota para minimizar los efectos de orientación preferente y favorecer la orientación de los cristales al azar. La elevada anisotropía de la fase laminar (MPS_3) favorece que la mayoría de los granos de las fases estén orientados al plano cristalográfico (001), y por ende el difractograma muestra en forma preferencial la reflexión correspondiente. Por otra parte la cámara de Guinier (sistema óptico *de* transmisión) permite registrar todo el espectro a lo largo de los 360° alrededor de la muestra. Esto permite una mayor resolución de los máximos lo que es deseable para poder estudiar detalladamente la estructura. Por lo demás el método de preparación de la muestra evita al máximo las orientaciones preferenciales.

Mediante los difractogramas se puede obtener el valor de la distancia interlaminar de la fase pura y los intercalados, a través de la reflexión (001). Esto debido a la elevada anisotropía y orientación preferencial que presentan estos compuestos. El valor de la distancia interlaminar d (reflexión 001) se obtienen con la ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$) [50].

3.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos de las fases laminares, los compuestos de intercalación y los complejos macrocíclicos de cinc y manganeso se obtuvieron con un espectrofotómetro Bruker, modelo Vector 22, con transformada de Fourier (perteneciente al Departamento de Ciencias de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile).

La zona de barrido comprendió entre los 4000 y los 400 cm^{-1} . Para la obtención de los espectros se prepararon pastillas, utilizando una matriz de bromuro de potasio (KBr).

El análisis de los espectros permitió identificar las bandas características de los compuestos de partida (MPS_3 , complejos macrocíclicos), además de hacer un seguimiento del proceso de intercalación por las bandas atribuidas a la presencia del huésped en la matriz laminar.

3.2.3. Microscopía electrónica de barrido y Análisis por energía dispersiva de rayos X

Las fases laminares y los productos de intercalación fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (SEM). Los análisis fueron realizados en dos microscopios: el primero corresponde a un equipo Philips XL 30 con cátodo de LaB_6 , equipado con detector de energía dispersivas de rayos X (EDXS) EDAX – Phoenix System Si(Li)-Detector (perteneciente al Laboratorio de Metalografía del Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Alemania). Las muestras analizadas en este equipo, fueron soportadas en un porta muestras y metalizadas por “sputtering” con una capa fina de oro. El segundo equipo corresponde a un JSM-5410 (Jeol Scanning Microscope) equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X, Oxford Link Isis (perteneciente al Departamento de Ingeniería Metalurgia de la Universidad de Santiago de Chile). Las muestras fueron soportadas en un porta muestras y metalizadas por “sputtering” con una capa fina de oro-paladio.

Los análisis se llevaron a cabo mediante un muestreo puntual promedio, obteniéndose imágenes de electrones secundarios (SE) y retrodifundidos (BSE Z); esto con el fin de evaluar la homogeneidad y pureza de cada muestra.

3.2.4. Espectrometría de emisión con fuente de plasma

Se realizaron determinaciones por espectrometría de emisión con fuente de plasma (ICP-OES) para los complejos $[\text{Zn}_2\text{L}]\cdot(\text{NO}_3)_2$ y $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$, y los intercalados de potasio ($\text{K}_{2x}\text{M}_{1-x}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$).

Los complejos macrocíclicos se sometieron a una digestión ácida (HNO_3) para posteriormente ser diluidos, y determinar la presencia de cinc y manganeso para cada complejo. El equipo utilizado corresponde a un FISIONS modelo VG Plasma Quad ICP 20P, perteneciente a la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile.

Los intercalados de potasio se sometieron a una mezcla de ácidos $\text{HCl} : \text{HNO}_3$ en una relación 4:1, para posteriormente ser diluidos, y determinar la concentración de potasio y metal de transición (Mn, Cd) presentes en el compuesto de intercalación. El equipo utilizado para los intercalados corresponde a un ICP – OES Vista RL (VARIAN) del laboratorio de Química Analítica del Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Alemania.

3.2.5. Análisis elemental

Los complejos macrocíclicos de cinc y manganeso y los compuestos intercalación obtenidos del intercambio catiónico se sometieron a análisis elemental a objeto de determinar sus composiciones porcentuales de carbono, nitrógeno e hidrogeno. Dicho análisis se llevó a cabo en un analizador elemental, marca LECO MICRO-CHNS-932 Analyser del laboratorio de Química Analítica del Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Alemania.

3.2.6. Análisis térmico

El análisis térmico de los complejos $[\text{Zn}_2\text{L}]\cdot(\text{NO}_3)_2$, $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$ y los compuestos de intercalación fueron medidos desde temperatura ambiente hasta 700°C , mientras que las fases MPS_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$) fueron medidas desde temperatura ambiente hasta 1000°C . Todas las muestras fueron medidas en atmósfera de nitrógeno con una tasa de incremento de la temperatura de 10°C por minuto. La termogravimetría (TG y DTG) persigue determinar la

estabilidad térmica que presentan los compuestos sintetizados. Los equipos utilizados fueron un analizador termogravimétrico Netzsch, modelo 209-F1, del Departamento Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, y el analizador termogravimétrico TA Instruments, modelo Q50, perteneciente al Departamento de Ciencias de los Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

3.2.7. Medidas magnéticas

Para los compuestos sintetizados en este trabajo de tesis las medidas de susceptibilidad (χ) se realizaron sobre muestras policristalinas entre 1,8 a 400 K bajo un campo de 100 Oe, usando un magnetómetro SQUID (MPMS XL7).

El análisis de los datos magnéticos experimentales se realizó a través de los gráficos de susceptibilidad (χ), el inverso de susceptibilidad (χ^{-1}) y el producto de susceptibilidad por temperatura (χT), con el fin de obtener información respecto a posibles modificaciones en el orden magnético, producto de las reacciones de intercalación. El susceptómetro utilizado pertenece al Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Alemania.

3.2.8. Medidas ópticas

La caracterización óptica de los complejos macrocíclicos se realizó por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) en un equipo Unicam modelo UV 3 (Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile), utilizando dimetilsulfoxido (DMSO) como solvente.

Los compuestos de intercalación se caracterizaron mediante análisis de espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa; las medidas fueron registradas con un espectrofotómetro Shimadzu UV-visible, modelo 2450 (Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile). Las muestras policristalinas se dispersaron entre dos películas de polietileno, compatible con un blanco de sulfato de bario (BaSO_4).

4. CARACTERIZACION QUIMICA Y ESTRUCTURAL DE LAS FASES MPS_3 (M = Mn, Cd) Y SUS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

4.1. Caracterización de las fases MPS_3 (M = Mn, Cd)

Las fases laminares de manganeso y cadmio se obtuvieron a través del método cerámico por combinación directa de los elementos puros, esto según el procedimiento descrito en el capítulo de métodos experimentales y técnicas de caracterización 3.1.1.

a) Análisis químico y termogravimétrico de las fases MPS_3 (M = Mn, Cd)

La composición y homogeneidad de los productos de la síntesis cerámica se determinaron mediante análisis SEM–EDXS.

La tabla 6 resume los valores calculados y experimentales de la concentración (% en peso) para cada elemento que constituye la respectiva matriz. Los resultados muestran una buena relación entre el valor calculado y el resultado experimental, lo cual confirma una composición estequiométrica para las matrices en una relación 1: 1: 3= M: P: S (M = Mn, Cd).

Tabla 6. Resultados del análisis elemental mediante EDXS

MPS_3	$MnPS_3$ (% peso)		$CdPS_3$ (% peso)	
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
M	$30,8 \pm 0,2$	30,20	$46,3 \pm 0,4$	47,00
P	$17,7 \pm 0,5$	17,00	$13,6 \pm 0,3$	12,90
S	$51,5 \pm 0,7$	52,80	$40,1 \pm 0,5$	40,10

Las curvas de descomposición térmica de las fases de manganeso y cadmio se muestran en la figura 18. El análisis térmico revela que la fase de manganeso es estable hasta una temperatura aproximada de 500° C, mientras que la fase de cadmio muestra ser estable hasta una temperatura de 600° C.

Los termogramas muestran una pérdida del orden del 2% en peso entre los 25 y 200° C, la cual se asocia a agua adsorbida en las fases laminares. Las pérdidas sobre los 500° C para la fase $MnPS_3$ (figura 18.a) y de $CdPS_3$ (figura 18.b) se atribuyen a la descomposición de las fases.

Estas pérdidas han sido explicadas en la literatura como la descomposición a los respectivos sulfuros (MS) [13, 51].

Por lo demás se observa que a los 1000° C los compuestos aun no han concluido el proceso de descomposición, ya que no se ve en la gráfica mesetas estables y bien definidas. Esto permite inferir que el proceso de descomposición necesita una temperatura aun mayor a los 1000° C para finalizar, y así obtener los respectivos sulfuros a partir de los calcogenofosfatos de manganeso y cadmio (MPS_3 ; $M = Mn, Cd$).

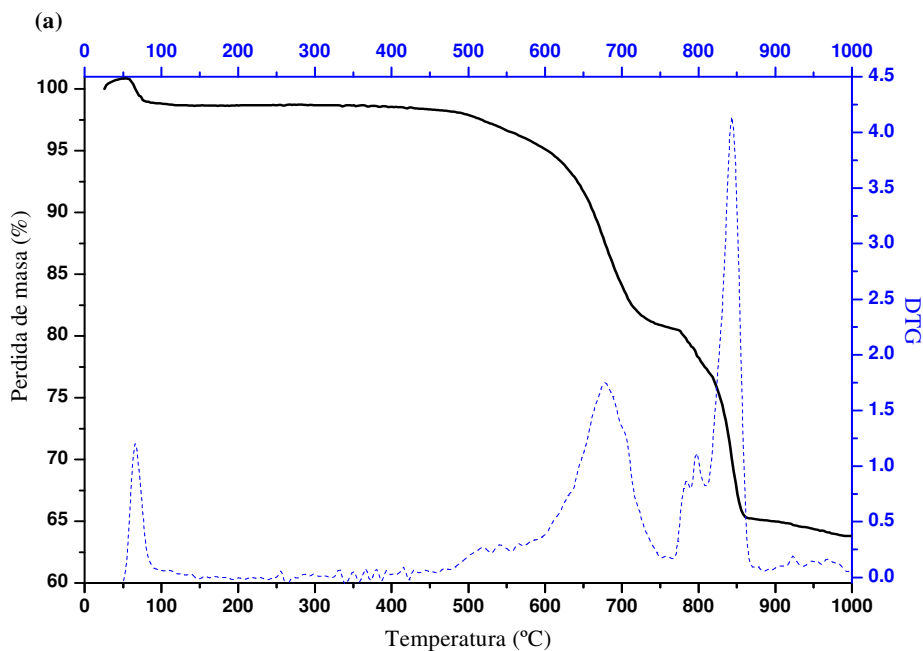


Figura 18 a). Termogramas del calcogenofosfatos $MnPS_3$

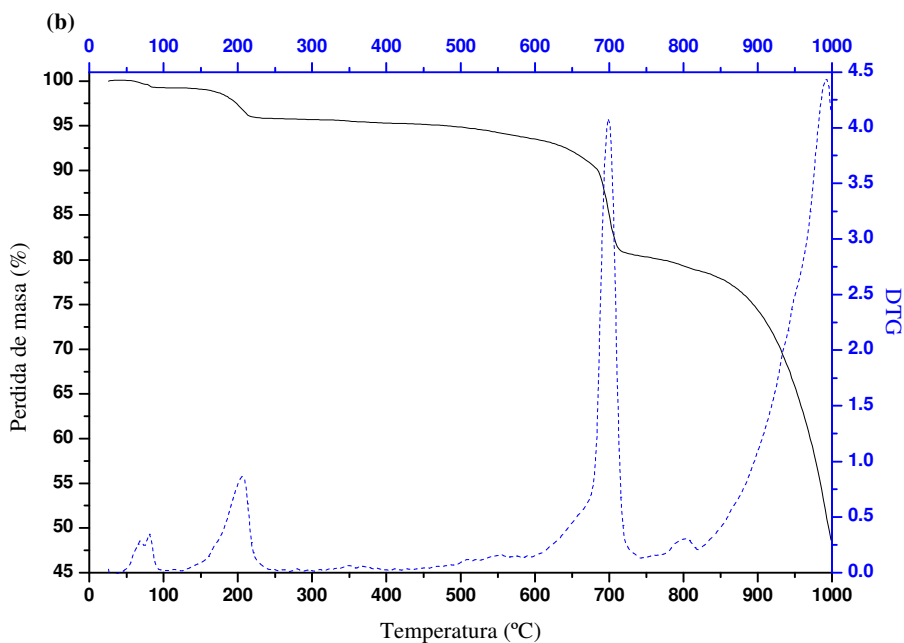


Figura 18 b). Termogramas del calcogenofosfatos CdPS_3

b) Caracterización vibracional de las fases MPS_3 (M =Mn, Cd)

Los espectros infrarrojo para las fases laminares MnPS_3 y CdPS_3 presentan dos bandas de absorción características, correspondientes a los modos de estiramiento asimétrico del grupo PS_3 y a la vibración del enlace P-P [23, 52-53]. Estas bandas se encuentran en la región de los 570 cm^{-1} y 450 cm^{-1} respectivamente.

La figura 19 muestra los espectros infrarrojo obtenidos para ambas fases; en ellos se observa las bandas características mencionadas para estas matrices. La tabla 7 resume la asignación de las vibraciones para cada fase.

Tabla 7. Asignación de vibraciones en el infrarrojo de las fases MPS_3 (M = Cd, Mn)

Compuesto	Asignación	
	νPS_3 (cm^{-1})	$\nu\text{P-P}$ (cm^{-1})
CdPS_3	563 f	449 d
MnPS_3	573 f	447 d

Abreviación usadas para la intensidad: f = fuerte, d = débil

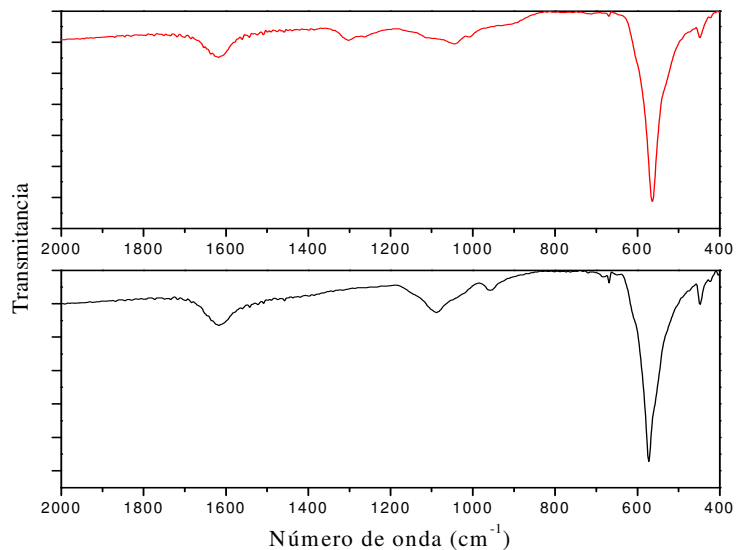


Figura 19. Espectro infrarrojo de los calcogenofosfatos de metales de transición; fase CdPS₃ (rojo) y fase MnPS₃ (negro)

c) Caracterización estructural de las fases MPS₃ (M = Mn, Cd)

La caracterización estructural se realizó por la comparación directa de los difractogramas de polvo cristalino (DRX) con los patrones calculados a partir de datos de monocristales para estos compuestos. Información estructural obtenida por G. Ouvrad y colaboradores [25] cuyo registro se encuentra en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources).

Como se mencionó en la sección 1.2.2 del capítulo introducción y fundamentos teóricos, las fases MPS₃ presentan una elevada anisotropía estructural. Esta permite determinar directamente mediante la ley de Bragg la distancia interlamina (d) ($n\lambda = 2d\sin\theta$), utilizando para ello la posición 2θ de la reflexión correspondiente al plano (001). El valor interlamina calculado para las fases estudiadas es de 6,5 Å. La comparación de los difractogramas para los productos sintetizados con sus respectivos patrones calculados se muestra en la figura 20.

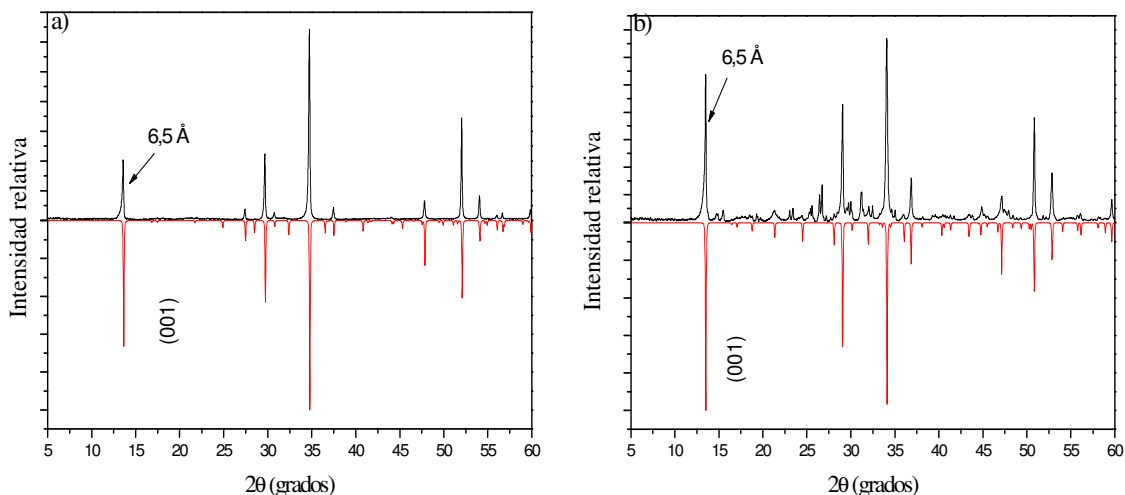


Figura 20. Patrones de difracción de polvo calcogenofosfatos a) MnPS_3 experimental (negro) – MnPS_3 calculado (rojo), b) CdPS_3 experimental (negro) – CdPS_3 calculados (rojo)

El resultado del análisis químico, estructural y de estabilidad térmica muestra que los calcogenofosfatos de manganeso y cadmio sintetizados corresponden a sólidos homogéneos puros, en acuerdo a lo informado en la literatura [23, 25-26, 29, 41, 53]. Este resultado permite concluir que los productos MnPS_3 y CdPS_3 poseen una estructura laminar con una distancia entre láminas de $6,5 \text{ \AA}$ (ver figura 7), y por lo tanto, idóneos para ser utilizados como redes anfitrionas en procesos de intercalación.

4.2. Caracterización del intermediario laminar de potasio $\text{K}_{2x}\text{M}_{1-x}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$

La intercalación de potasio en la fases laminares MPS_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$) se realizó por una reacción de transferencia catiónica, según el procedimiento descrito en el capítulo métodos experimentales y técnicas de caracterización 3.1.2.

4.2.1. Influencia del tamaño de partícula en la reacción de transferencia catiónica

La fase MnPS_3 es la especie más reactiva de los calcogenofosfatos de metales de transición frente a la intercalación por transferencia catiónica. Le sigue en reactividad la fase

CdPS₃ pero necesita de un complejante como el EDTA para la extracción del metal de la matriz [5, 54]. Debido a la alta reactividad de la fase de MnPS₃, se consideró estudiar la influencia del tamaño de partícula en el proceso de intercalación. Para esto se realizó el proceso de transferencia catiónica entre el ión potasio y la matriz de manganeso en cinco rangos de tamaños de partículas (<20 μm; 20 – 40 μm; 40 – 63 μm; 63 – 80 μm; 80 – 100 μm). Los compuestos obtenidos se caracterizaron por análisis químico y difracción de rayos X en polvo, con el fin de determinar un tamaño de partícula “*óptimo*” para obtener el precursor de potasio.

a) Caracterización química y estructural de la fase intermediaria $K_{2x}Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_y$

Con el fin de comparar y confirmar la composición de los intercalados obtenidos, se realizó el análisis químico de las muestras a través de las técnicas de energía dispersiva de rayos X (EDXS) y espectrometría de emisión con fuente de plasma (ICP).

Los resultados obtenidos se observan en la gráfica de concentración versus tamaño de partícula (figura 21). Esta gráfica compara los resultados (% en peso) para EDXS (símbolos llenos) e ICP (símbolos vacíos) de los intercalados de potasio a 24 horas, para los 5 rangos de tamaños de partículas del material de partida.

Los resultados (EDXS e ICP) muestran un buen acuerdo entre ambos análisis para los contenidos de potasio (≈ 10% en peso), fósforo (≈ 15% en peso) y manganeso (≈ 20% en peso).

El azufre presenta dificultades para la determinación de su contenido a través de ICP. La preparación de las muestras requiere de un tratamiento en medio ácido, favoreciendo la formación de H₂S. Debido a esto, el contenido de azufre (≈ 45% en peso) por ICP entrega un valor menor de aproximadamente un 5% en peso, en relación al contenido de azufre obtenido por EDXS (≈ 50% en peso). Con los porcentajes obtenidos se determinó la composición estequiométrica de los intercalados de potasio, siendo ésta $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_y$. Esta composición se obtuvo para los cinco intercalados sintetizados, a partir de los correspondientes rangos de partículas del material inicial (MnPS₃). Estos resultados presentan un excelente acuerdo a la fórmula general reportada $G_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$ [4, 6, 23].

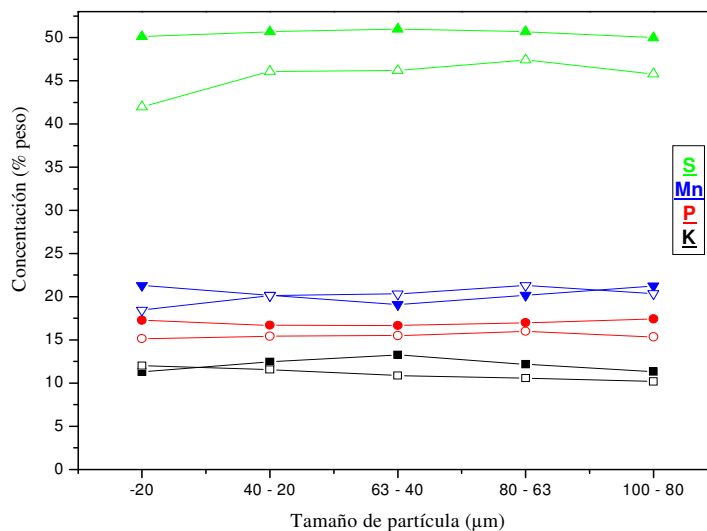


Figura 21. Comparación del análisis químico por EDXS (símbolos llenos) e ICP (símbolos vacíos) para los productos $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_y$, obtenidos para los 5 rangos de partículas de la fase $MnPS_3$

La DRX permite seguir el proceso de intercalación, entregando información directa sobre la inserción de especies huésped en el espacio interlaminar. En los calcogenofosfatos de metales de transición MPS_3 , es posible seguir este proceso a través de la reflexión 001.

La figura 22 compara los difractogramas de polvo para los productos de la intercalación de potasio por método convencional para los 5 rangos de tamaños de partículas de la fase $MnPS_3$. En ellos se observa que la reflexión 001 de los productos intercalados se ha desplazado a 2θ menores en los cinco rangos de tamaños de partículas del material de partida. Este desplazamiento corresponde a una distancia interlaminar de $9,4 \text{ \AA}$, aumentando así la distancia entre láminas en $2,9 \text{ \AA}$ con respecto a la fase pura (material de partida). Estos resultados concuerdan con los datos publicados para la intercalación del catión potasio hidratado en la fase de manganeso [5-6, 52]. Además se observa que los intercalados presentan una menor cristalinidad (figura 22) que en las fases precursoras obtenidas a partir de una fase laminar (MPS_3) sin moler.

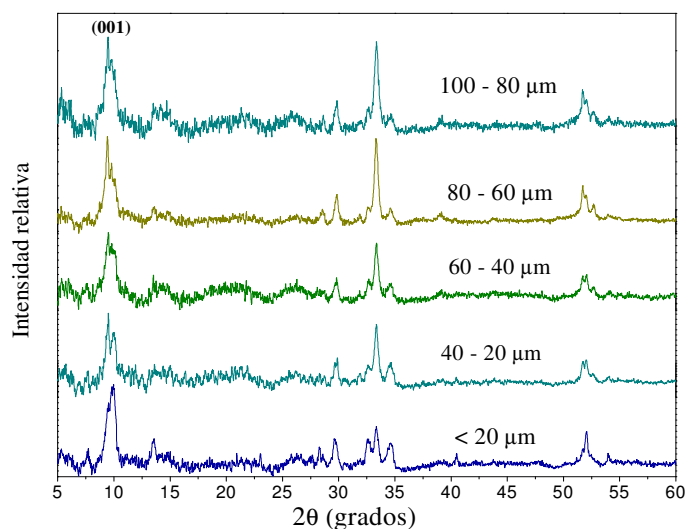


Figura 22. Comparación de los difractogramas de polvo de los productos $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_y$ para los cinco tamaños de partículas de la fase inicial $MnPS_3$.

Estos análisis mostraron la existencia de un proceso de intercalación en los cinco tamaños de partículas, consiguiendo fases intermediarias de potasio de características químicas similares. Con esto se llegó a la conclusión que el tamaño de partícula no influye sobre la composición del intermediario obtenido. Por lo tanto, se decidió utilizar una mezcla de los cinco rangos de tamaños de partículas de las fases ($MnPS_3$ y $CdPS_3$) para obtener el respectivo intermediario de potasio ($K_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$; $M = Mn, Cd$), sin necesidad de tamizar la fase de partida.

4.2.2. Caracterización de los intercalados de potasio sintetizados por el método convencional

La intercalación de potasio por el método convencional en las fases laminares MPS_3 ($M = Mn, Cd$) se realizó según el procedimiento descrito en métodos experimentales y técnicas de caracterización 3.1.2.1.

a) Análisis químico y termogravimétrico de los intermediarios de potasio sintetizados por el método convencional

El análisis químico de energía dispersiva de rayos X (EDXS) entrega la primera evidencia de la presencia del ión potasio en los productos de intercalación. La tabla 8 resume los resultados experimentales y calculados para los intercalados de potasio sintetizados por método convencional.

La termogravimétrica de los intermediarios de potasio se presenta en las figuras 23.a y 23.b. Inicialmente se observan dos pérdidas de masa, las cuales se encuentran bajo los $180^\circ C$. Estas pérdidas se asocian a las moléculas de agua de la esfera de hidratación del ión potasio, las cuales son fácilmente removidas a bajas temperaturas. Los termogramas también muestran una menor estabilidad térmica de los intercalados de potasio en comparación a sus respectivas fases iniciales. Esto se atribuye a la presencia de vacancias en las redes anfitrionas ($MnPS_3$ y $CdPS_3$) lo cual facilitaría la descomposición de éstas en los respectivos sulfuros (MS ; $M = Mn, Cd$).

Tabla 8. Análisis químicos de los intercalados de potasio por SEM-EDXS y termogravimetría

Muestra	$K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$		$K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	
	Experimental	Calculado	Experimental	Calculado
M (% peso)	$21,1 \pm 0,3$	21,46	$36,5 \pm 0,5$	37,20
P (% peso)	$15,6 \pm 0,2$	15,12	$13,1 \pm 0,3$	12,80
S (% peso)	$46,4 \pm 0,3$	46,98	$39,5 \pm 0,6$	39,80
K (% peso)	$7,90 \pm 0,2$	7,64	$6,70 \pm 0,4$	6,47
H_2O (Δm %)	9,0	8,80	4,2	3,73

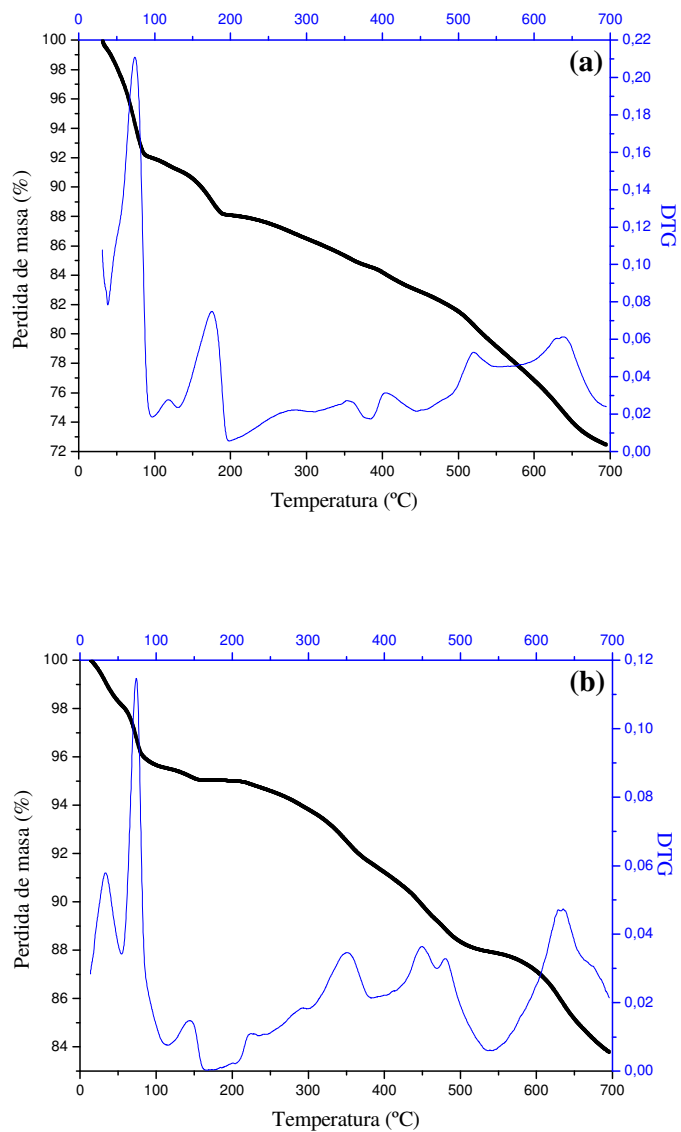


Figura 23. Termogramas de las fases intermedias de potasio (a) fase $K_{2x}Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_{-y}$; (b) fase $K_{2x}Cd_{1-x}PS_3(H_2O)_{-y}$

El complemento de los resultados antes señalados permiten proponer la siguiente composición estequiométrica para las fases intermedias: $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$ y $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$.

b) Análisis vibracional de las fases intermediarias $K_{0,40}M_{0,80}PS_3(H_2O)_y$ (M = Mn, Cd) sintetizadas por el método convencional

Para los compuestos de intercalación sintetizados a partir de calcogenofosfatos (MPS_3), es posible seguir cualitativamente el proceso de intercalación a través de la espectroscopía infrarroja. La fase laminar presenta una intensa banda alrededor de los 570cm^{-1} , generada por el movimiento de elongación asimétrica de los grupos PS_3 . Esta banda aparece desdoblada, cuando las fases están intercaladas. La mayor parte de los compuestos estudiados indican que este desdoblamiento se debe a la presencia de vacancias intralaminares que afectan a las vibraciones PS_3 haciéndolas no equivalentes [34, 53, 55].

Los espectros de infrarrojo registrados a los intercalados de potasio de manganeso y cadmio (figura 24 y 25) muestran el desdoblamiento de la banda del grupo PS_3 . La banda intensa a 1614 cm^{-1} se atribuye a la deformación de grupo δ (OH) debido a moléculas de agua presentes por la esfera de coordinación del ión potasio intercalado [13]. Lo anterior da cuenta de la presencia de iones potasio hidratados en las fases laminares. La tabla 9 resume la asignación de las bandas de absorción para ambos compuestos de intercalación.

Tabla 9. Asignación de vibraciones en el infrarrojo para los compuestos de intercalación $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$ y $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$

Compuesto	Asignación		
	δOH (cm^{-1})	νPS_3 (cm^{-1})	$\nu P-P$ (cm^{-1})
$K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$	1614 m	607 f ; 570 h; 555 f	447 d
$K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	1614 m	600 f ; 555 f	449 d

Abreviación usadas para la intensidad: f = fuerte, m = media, d = débil, h = hombro

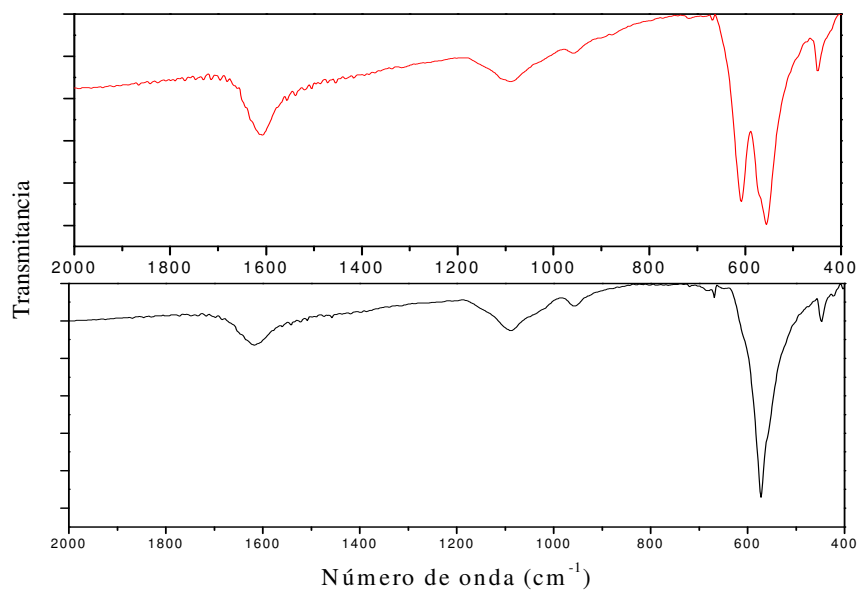


Figura 24. Comparación de los espectros infrarrojo de la fase MnPS_3 (negro) y el compuesto de intercalación $\text{K}_{0.40}\text{Mn}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (rojo)

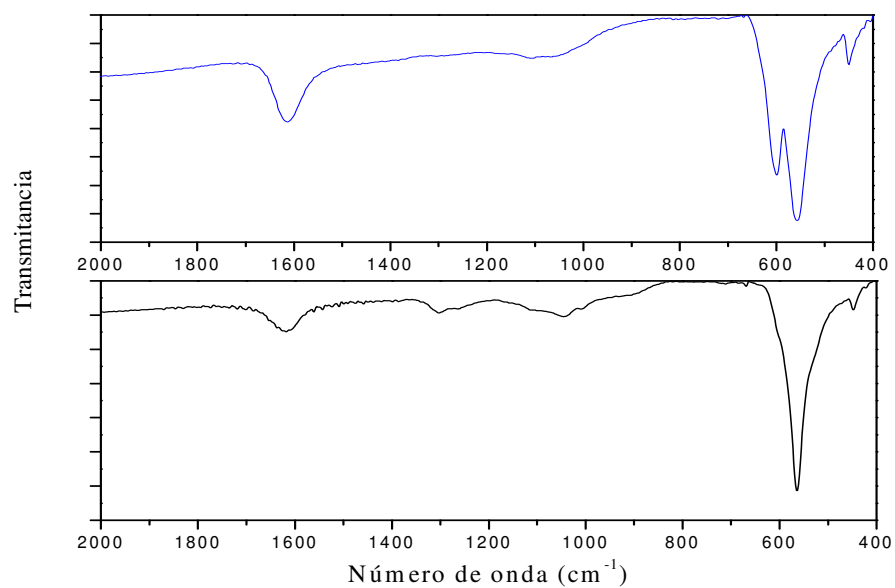


Figura 25. Comparación de los espectros infrarrojo de la fase CdPS_3 (negro) y el compuesto de intercalación $\text{K}_{0.4}\text{Cd}_{0.8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$ (azul)

c) Análisis estructural de las fases intermedias $K_{0,40}M_{0,80}PS_3(H_2O)_y$ ($M = Mn, Cd$) sintetizadas por el método convencional

La caracterización estructural de las fases intercaladas con potasio se realizó a través de la difracción de rayos X en polvo. Las figuras 26 y 27 muestran los patrones de difracción de los productos obtenidos del proceso de intercalación para ambas fases.

Los resultados son similares a los informados en la sección 4.2.1. Los productos de intercalación muestran un desplazamiento de la reflexión del plano (001) hacia valores de 2θ menores. La distancia interlamina determinada a partir de la ley de Bragg corresponde a $d = 9,4 \text{ \AA}$ en ambas fases intermedias.

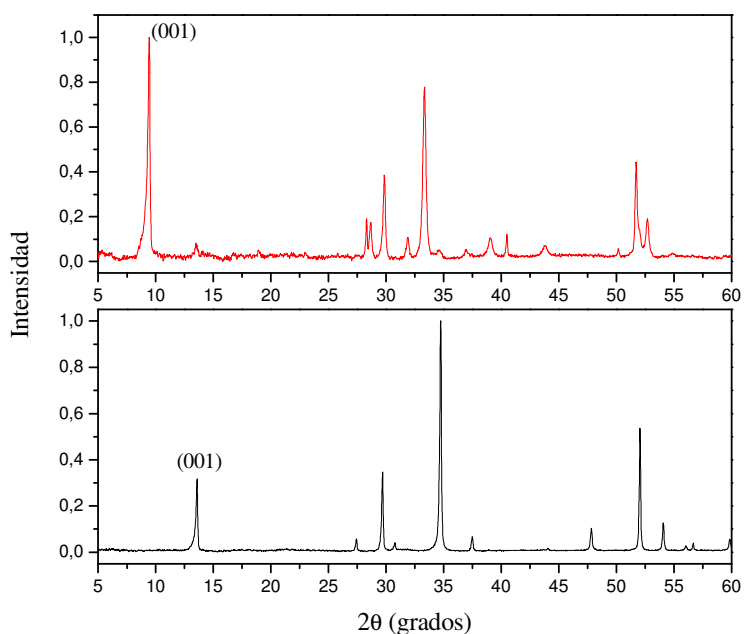


Figura 26. Comparación de los difractogramas de la fase $MnPS_3$ (negro) y el compuesto de intercalación $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (rojo)

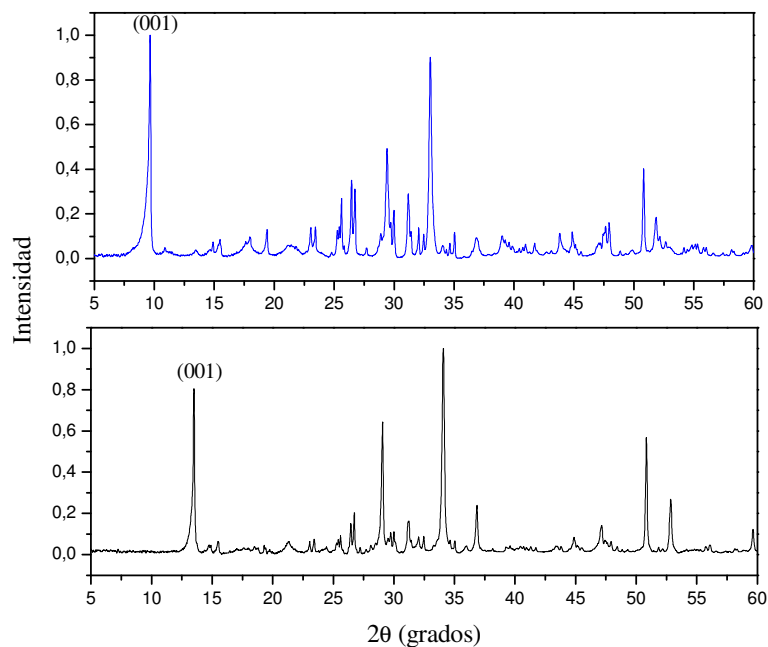


Figura 27. Comparación de los difractograma de la fase $CdPS_3$ (negro) y el compuesto de intercalación $K_{0.40}Cd_{0.80}PS_3(H_2O)_{-0.5}$ (azul)

4.2.3. Caracterización intercalados de potasio sintetizados vía radiación de microondas

Como fue planteado en la introducción, en este trabajo se busca la utilización de métodos alternativos que sean sustentables, rápidos y energéticamente eficientes. Es por esta razón que se realizó el proceso de transferencia catiónica a través de la asistencia de radiación de microondas (MO); esto según el procedimiento descrito en la sección 3.1.2.2 del capítulo de métodos experimentales y técnicas de caracterización.

4.2.3.1. Intercalación de potasio vía radiación MO a potencia variable y tiempo constante

a) Análisis químico de energía dispersiva de rayos X (EDXS) de los intermediarios de potasio sintetizados vía MO, a tiempo constante de radiación

Los resultados del análisis químico (EDXS) para los intercalados de potasio a potencia variable de la matriz de manganeso y cadmio se presentan en las tablas 10 y 11 respectivamente.

El análisis de los resultados muestra la incorporación del ión potasio en ambas matrices (MnPS_3 , CdPS_3), dando una primera evidencia de la factibilidad de realizar la reacción de transferencia catiónica vía radiación microondas.

Se observa que los porcentajes de potasio experimentales de los intercalados sintetizados vía MO se encuentran en un porcentaje similar al determinado para los productos obtenidos por el método convencional para ambas matrices. Sin embargo, en los intercalados de potasio a partir de la fase de manganeso el porcentaje de metal (Mn) determinado es alrededor de un 7,5 % en peso mayor en comparación con el porcentaje determinado para el intercalado sintetizado por el método convencional. Mientras que en los intercalados a partir de la fase de cadmio, el porcentaje de metal (Cd) determinado es similar al porcentaje obtenido para los intercalados sintetizados por el método convencional (ver tabla 8).

Al igual que en el proceso convencional, los porcentajes obtenidos para cada muestra permitieron conocer la composición estequiométrica de los productos, obteniéndose las siguientes fórmulas: $\text{K}_{-0,4}\text{Mn}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ y $\text{K}_{-0,4}\text{Cd}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$. Esta composición resultó independiente de la potencia utilizada. A pesar de la similitud en la composición estequiométrica con los intercalados sintetizados por el método convencional, este resultado sólo confirma la presencia del potasio en las muestras, pero no permite inferir la intercalación del ión potasio en el espacio interlaminar.

Tabla 10. Análisis químico (EDXS) de las fases $K_{2x}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas vía radiación de microondas (MO) a potencia variable

Composición estequiométrica	Tiempo (min.)	Potencia (W)	% peso			
			P	S	K	Mn
$K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$	3	100	$13,9 \pm 0,1$	$49,4 \pm 0,6$	$7,4 \pm 0,3$	$29,3 \pm 0,3$
	3	200	$14,5 \pm 0,2$	$51,1 \pm 0,9$	$7,4 \pm 0,4$	$27,0 \pm 0,2$
	3	400	$14,0 \pm 0,3$	$48,1 \pm 0,5$	$7,3 \pm 0,5$	$30,6 \pm 0,4$
	3	600	$15,4 \pm 0,1$	$49,3 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,2$	$27,2 \pm 0,2$
	3	800	$14,4 \pm 0,2$	$49,5 \pm 0,6$	$7,6 \pm 0,1$	$28,5 \pm 0,5$

Tabla 11. Análisis químico (EDXS) de las fases $K_{2x}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas vía radiación de microondas (MO) a potencia variable

Composición estequiométrica	Tiempo (min.)	Potencia (W)	% peso			
			P	S	K	Cd
$K_{-0,4}Cd_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$	3	100	$14,4 \pm 0,3$	$43,2 \pm 0,7$	$6,4 \pm 0,1$	$36,0 \pm 0,1$
	3	200	$12,2 \pm 0,4$	$44,1 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,1$	$37,2 \pm 0,1$
	3	400	$15,3 \pm 0,2$	$42,5 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,3$	$36,0 \pm 0,1$
	3	600	$11,7 \pm 0,3$	$44,3 \pm 1,0$	$6,4 \pm 0,2$	$37,6 \pm 0,2$
	3	800	$14,7 \pm 0,5$	$44,1 \pm 0,6$	$6,2 \pm 0,1$	$35,2 \pm 0,1$

b) Análisis vibracional de los intermediarios de potasio sintetizados vía MO a tiempo constante de radiación

La figura 28 muestra una comparación de los espectros infrarrojo de los intercalados de la fase $MnPS_3$ obtenidos de la experiencia de radiación de microondas a potencia variable. Los espectros revelan que todas los intercalados, independiente de la potencia utilizada presentan el desdoblamiento de la banda PS_3 . Este desdoblamiento se atribuye como se mencionó anteriormente a la pérdida de simetría del grupo PS_3 por la remoción de los iones de Mn^{2+} de la matriz.

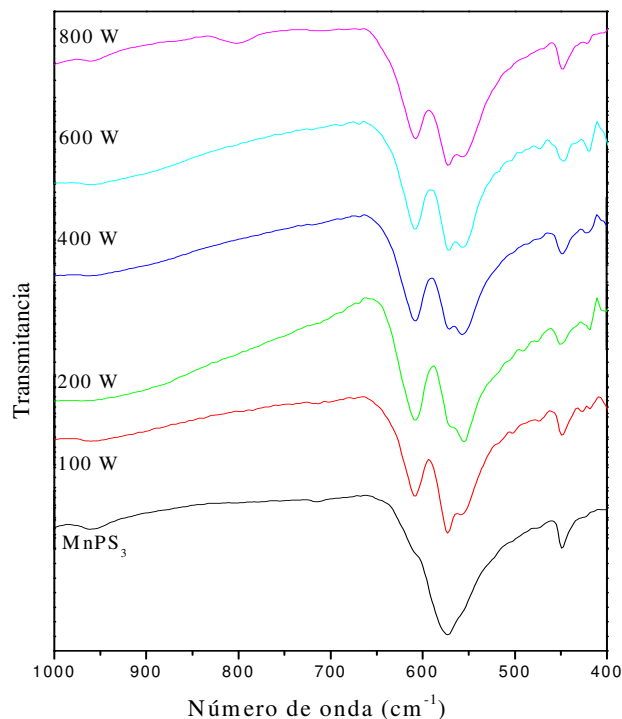


Figura 28. Espectro infrarrojo de la fase MnPS_3 y las fases $\text{K}_{-0,4}\text{Mn}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ sintetizadas vía radiación MO a potencias variables

Si bien los espectros IR muestran el desdoblamiento característico de la banda alrededor de los 570 cm^{-1} para las fases MnPS_3 debido al proceso de intercalación (607 , 573 y 555 cm^{-1}), se observa que los espectros infrarrojo de los intercalados vía MO muestran que la absorción a 573 cm^{-1} se encuentra bien definida y no como un hombro de la señal a 555 cm^{-1} como se presenta en la fase sintetizada por el método convencional (figura 24). Esto permite suponer que un porcentaje de la fase MnPS_3 no ha sufrido el proceso de intercalación de potasio por la radiación de microondas, lo que intensifica dicha señal al haber más grupos PS_3 en su geometría original.

Los espectros IR para la fase de CdPS_3 intercalada con K^+ (figura 29), también muestran el típico desdoblamiento de la banda del grupo PS_3 para esta fase.

Este desdoblamiento se observa en los intercalados sintetizados a potencias sobre los 200 W , exhibiendo los espectros dos bandas de absorción intensas y bien definidas a los 600 y

555 cm^{-1} atribuidas a la pérdida de simetría del grupo PS_3 por efectos de la intercalación del ión potasio, como ha sido mencionado anteriormente.

Sin embargo, para la muestra sintetizada a una potencia de 100 W, se observa un desdoblamiento no definido de la banda del grupo PS_3 , presentando una banda de absorción intensa y ancha centrada a los 561 cm^{-1} con un hombro a los 600 cm^{-1} atribuible a la fase pura (CdPS_3) que se caracteriza por presentar una banda a los 563 cm^{-1} .

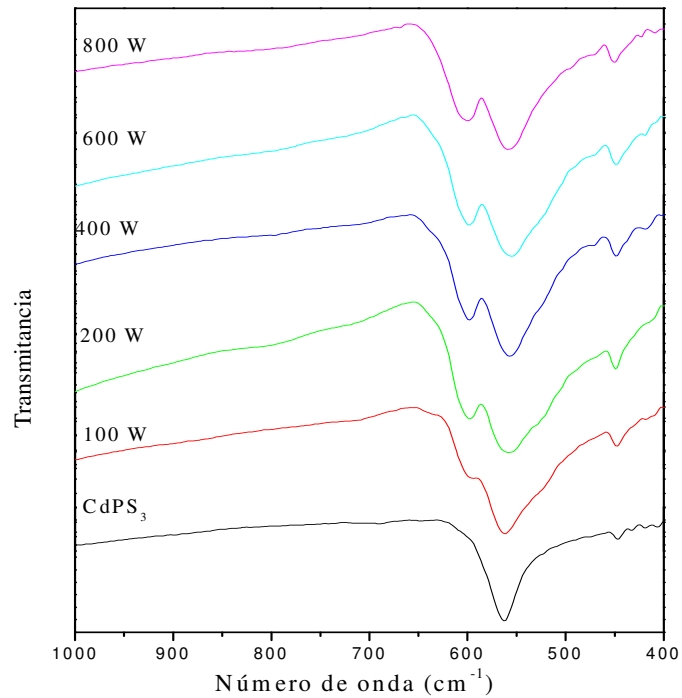


Figura 29. Espectro infrarrojo de la fase CdPS_3 y las fases $\text{K}_{-0,4}\text{Cd}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$, sintetizados vía radiación MO a potencias variables

c) Análisis estructural de los intermediarios de potasio sintetizados vía MO, a tiempo constante de radiación

La figura 30 muestra una comparación de los difractogramas para la fase MnPS_3 y sus respectivos intercalados de potasio a potencia variable. En ellos se observa, al igual que en el caso anterior del método convencional, que los productos de intercalación exhiben un desplazamiento de la reflexión 001 a un valor de 2θ menores con respecto a la fase pura (material de partida). Esto se atribuye a la presencia del ión potasio hidratado en el espacio interlaminar, aumentando la distancia entre las laminas a un valor de $9,4 \text{ \AA}$.

Los difractogramas también permiten apreciar una reflexión de baja intensidad con un valor de $2\theta = 13,6^\circ$ correspondiente a una distancia interlaminar $d = 6,5 \text{ \AA}$, indicando la presencia de fase pura (MnPS_3) sin intercalar. Este resultado confirma la mezcla de fases (MnPS_3 y $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$) para tiempos de radiación de 3 minutos independiente de la potencia utilizada en la fase de manganeso, corroborando lo observado por la espectroscopia infrarroja.

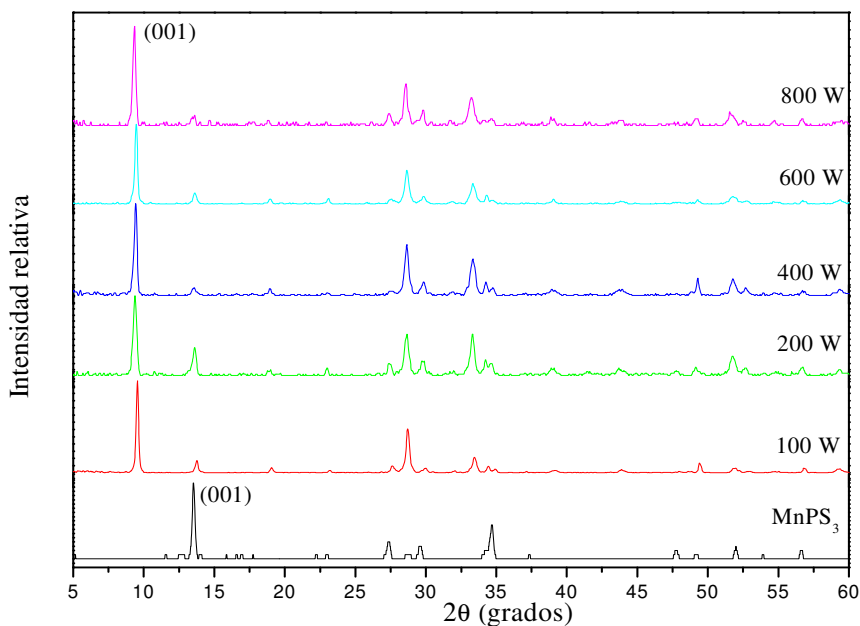


Figura 30. Comparación de los patrones de difracción para las fases $\text{K}_{-0,4}\text{Mn}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ obtenidas vía radiación de microondas (MO) a potencias variable y la fase MnPS_3

Los difractogramas de los productos de la intercalación entre la fase CdPS_3 y el ión potasio se presentan en la figura 31. Los resultados muestran que todos los intercalados independiente de la potencia utilizada presenta una reflexión a $2\theta = 9,38^\circ$ correspondiente a un $d = 9,4 \text{ \AA}$, que como se ha mencionado anteriormente se atribuye a la intercalación del ión potasio en el espacio interlaminar de la matriz formando la fase $\text{K}_{-0,4}\text{Cd}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$.

Se advierte que a la potencia de 800 W no se observa en el difractograma la reflexión a $2\theta = 13,6^\circ$ con un valor $d = 6,5 \text{ \AA}$, correspondiente a la distancia interlaminar de la fase pura (CdPS_3). Esta reflexión es posible de distinguir en los intercalado sintetizado a potencias menores, dejando un porcentaje de matriz sin intercalar, presentando una mezcla de fases con un valor de “d” correspondiente a una distancia interlaminar de $9,4 \text{ \AA}$ propio de la fase $\text{K}_{-0,4}\text{Cd}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ y un de valor $d = 6,5 \text{ \AA}$ correspondiente a la fase CdPS_3 .

Estos resultados permiten proponer que la potencia adecuada a utilizar en la reacción de transferencia catiónica para la fase de cadmio es de 800 W para tiempos de radiación de tres minutos.

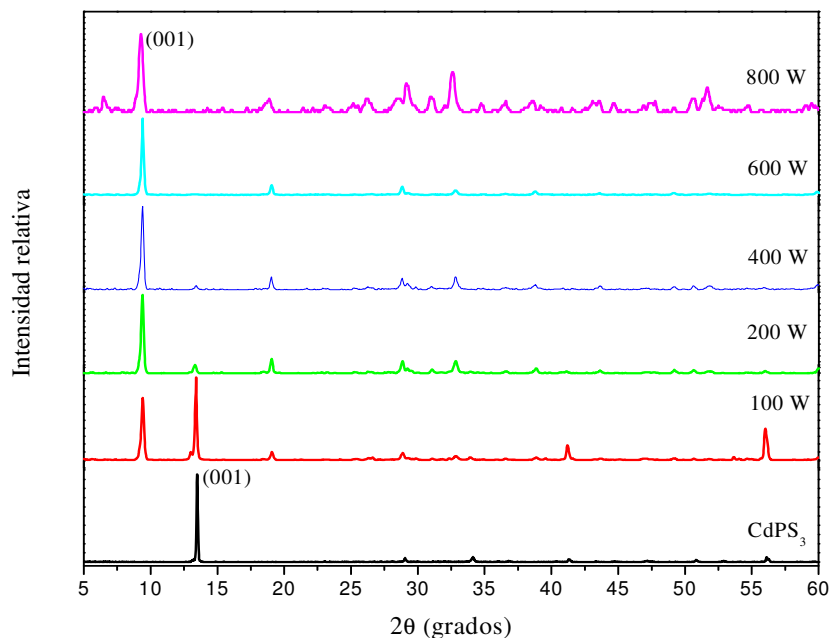


Figura 31. Comparación de los patrones de difracción para las fases $\text{K}_{-0,4}\text{Cd}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ obtenidas vía radiación de microondas (MO) a potencias variable y la fase CdPS_3

4.2.3.2. Intercalación de potasio por radiación MO a potencia constante y tiempo variable

Con los antecedentes de las experiencias a potencia variable (100 a 800 W) por un tiempo de radiación de tres minutos, se decidió realizar un nuevo conjunto de experiencias asistidas por microondas (MO), considerando la máxima potencia (800 W) con tiempo variable (3 a 12 minutos) de irradiación. Esto de acuerdo a lo descrito en la sección 3.1.2.2. La caracterización de los productos obtenidos se presenta a continuación:

a) Análisis químico energía dispersiva de rayos X (EDXS) de los intermediarios de potasio sintetizados vía MO a potencia constante

Las tablas 12 y 13 presentan los resultados del análisis químico (EDXS) para los intercalados de potasio obtenidos a tiempos variables de irradiación y una potencia de 800 W para la matriz de manganeso y cadmio respectivamente.

El porcentaje de potasio es similar para todos los tiempos irradiación utilizados (3 a 12 minutos). Además este porcentaje de potasio muestra similitud con los porcentajes detectados en la experiencia a potencia variables y método convencional, tanto para la fase de manganeso como la de cadmio.

Al igual que en la experiencia de potencias variables, la fase MnPS_3 presenta un porcentaje de metal (manganeso) mayor que el porcentaje determinado para el producto sintetizado por el método convencional.

Con los porcentajes obtenidos para cada muestra se determinó la composición estequiométrica de los intercalados, presentando las siguientes fórmulas estequiométricas aproximadas: $\text{K}_{-0,4}\text{Mn}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ y $\text{K}_{-0,4}\text{Cd}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$. La composición estequiométrica resultó, independiente del tiempo de irradiación utilizado en la reacción de transferencia catiónica.

Tabla 12. Análisis químico (EDXS) para las fases $K_{2x}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas por radiación de microondas a tiempos variables

Composición estequiométrica	Tiempo (min.)	Potencia (W)	% peso			
			P	S	K	Mn
$K_{\sim 0,4}Mn_{\sim 0,8}PS_3(H_2O)_y$	3	800	$14,4 \pm 0,2$	$49,5 \pm 0,6$	$7,6 \pm 0,1$	$28,5 \pm 0,5$
	6	800	$14,6 \pm 0,2$	$47,5 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,2$	$30,5 \pm 0,3$
	9	800	$14,7 \pm 0,5$	$47,7 \pm 0,7$	$7,2 \pm 0,4$	$30,3 \pm 0,4$
	12	800	$14,5 \pm 0,4$	$47,2 \pm 0,6$	$7,7 \pm 0,6$	$30,7 \pm 0,5$

Tabla 13. Análisis químico (EDXS) para las fases $K_{2x}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas por radiación de microondas a tiempos variables

Composición estequiométrica	Tiempo (min.)	Potencia (W)	% peso			
			P	S	K	Cd
$K_{\sim 0,4}Cd_{\sim 0,8}PS_3(H_2O)_y$	3	800	$14,7 \pm 0,5$	$44,1 \pm 0,6$	$6,2 \pm 0,1$	$35,2 \pm 0,1$
	6	800	$13,1 \pm 0,3$	$43,2 \pm 0,5$	$6,8 \pm 0,4$	$36,9 \pm 0,5$
	9	800	$12,5 \pm 0,1$	$44,5 \pm 0,5$	$6,4 \pm 0,3$	$36,7 \pm 0,7$
	12	800	$14,4 \pm 0,4$	$42,7 \pm 0,3$	$6,5 \pm 0,4$	$36,3 \pm 0,7$

b) Análisis vibracional de los intermediarios de potasio sintetizados vía MO a potencia constante

Los espectros infrarrojo de los productos $K_{\sim 0,4}Mn_{\sim 0,8}PS_3(H_2O)_y$ se muestran en la figura 32. En ellos se observa el desdoblamiento de la banda del grupo PS_3 en tres bandas de absorción a 607 , 573 y 555 cm^{-1} . Este desdoblamiento, como ya se mencionó anteriormente, se asigna a la pérdida de simetría del modo de vibración del grupo PS_3 , atribuido a la remoción de Mn(II) de la matriz debido al proceso de intercalación del catión K^+ . Sin embargo y al igual que en las experiencias de tiempo constante de irradiación, la banda a 573 cm^{-1} revela que un porcentaje de la fase $MnPS_3$ no ha sufrido la reacción de transferencia catiónica (intercalación de potasio) por la radiación MO.

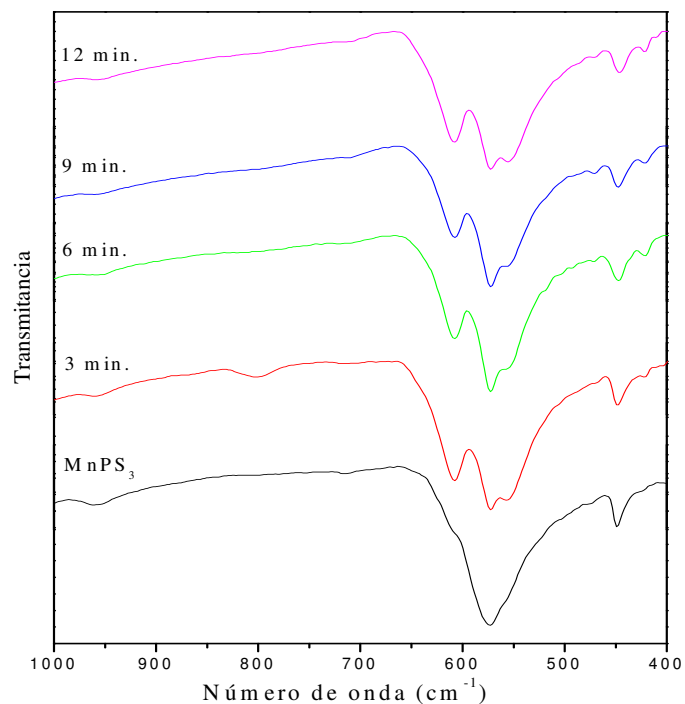


Figura 32. Espectro infrarrojo de la fase MnPS_3 y las fases $\text{K}_{-0,4}\text{Mn}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ obtenidos por radiación de microondas (MO) a potencia constante

La figura 33 presenta los espectros infrarrojo de los intercalados de potasio obtenidos a partir de la matriz de cadmio.

Los IR muestran el desdoblamiento de la banda del grupo PS_3 en los intercalados ($\text{K}_{-0,4}\text{Cd}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$), exhibiendo dos bandas de absorción intensas a los 600 y 555 cm^{-1} consecuencia de la pérdida de simetría del grupo PS_3 efectos de la intercalación del ión potasio en el espacio interlamilar y la remoción de iones Cd(II) de la matriz. Estos resultados se presentan para todos los tiempos de irradiación a una potencia de trabajo de 800 W en la fase de CdPS_3 .

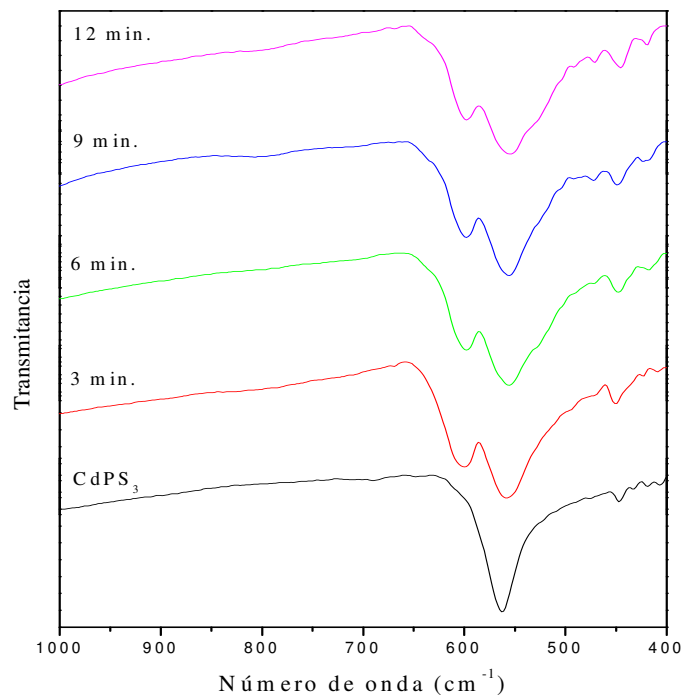


Figura 33. Espectro infrarrojo de la fase CdPS_3 y las fases $\text{K}_{-0,4}\text{Cd}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ obtenidos por radiación de microondas (MO) a potencia constante

c) Análisis estructural de los intermedios de potasio sintetizados vía MO a potencia constante

La figura 34 muestra los difractogramas de los intercalados de potasio obtenidos de la matriz MnPS_3 a tiempos variables de radiación MO.

Los difractogramas de los intercalados ($\text{K}_{-0,4}\text{Mn}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$) exhiben un desplazamiento de la reflexión 001 a un valor de 2θ menor con respecto a la fase pura, debido a la presencia del ión potasio en el espacio interlaminar ($d = 9,4 \text{ \AA}$). Sin embargo también se aprecia una reflexión de baja intensidad con un valor de $2\theta = 13,6^\circ$ correspondiente a un $d = 6,5 \text{ \AA}$ atribuido a la presencia de fase MnPS_3 sin intercalar. Estos resultados permiten presumir la mezcla de fases (MnPS_3 y $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$) similar a lo expuesto en la experiencia de radiación de microondas a potencias variables.

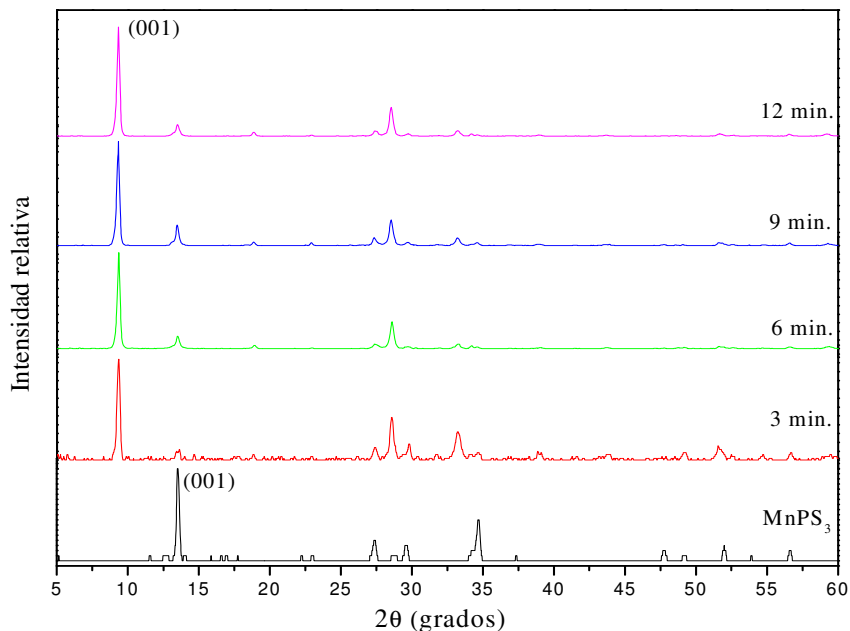


Figura 34. Difractogramas de las fases $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas a 800 W a tiempos variables de irradiación

La figura 35 presenta una comparación de los difractogramas para la fase $CdPS_3$ y sus intercalados de potasio sintetizados a 800 W con tiempos variables de radiación de 3 a 12 minutos. Los resultados muestran que todos los intercalados independiente del tiempo de irradiación presenta la reflexión 001 a $2\theta = 9,38^\circ$ correspondiente a un valor $d = 9,4 \text{ \AA}$, que como se ha mencionado anteriormente se atribuye a la intercalación del ión potasio en el espacio interlaminar de la matriz formando la fase $K_{-0,4}Cd_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$. A diferencia de la experiencia a tiempo constante, en los difractogramas de los intercalados no se observa una reflexión a $2\theta = 13,6^\circ$.

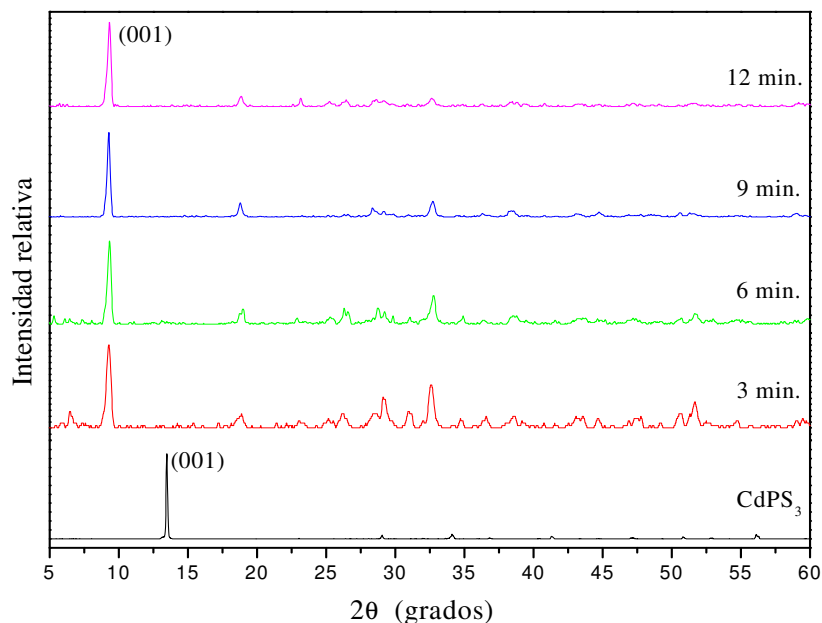


Figura 35. Difractogramas de las fases $K_{-0.4}Cd_{-0.8}PS_3(H_2O)_y$ obtenidas a 800 W a tiempos variables de irradiación

4.2.4. Discusión de las rutas sintéticas para la fase intermediaria $K_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$

Cuando se persigue la obtención del intermediario laminar de potasio ($K_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$), hay que tener en consideración que se busca aumentar la distancia entre las láminas de la matriz (material de partida) para la inserción de un huésped de mayor tamaño. La síntesis de este intermediario debe asegurar la obtención de un compuesto que presente una única fase que permita realizar el intercambio entre huéspedes.

Como fue mencionado en la sección 4.2.1 las fases laminares estudiadas ($MnPS_3$ y $CdPS_3$) se encuentran entre las de mayor reactividad frente al proceso de transferencia catiónica [5, 54], lo que implica que el metal de la matriz anfitriona es retirado de la red en condiciones suaves de reacción. Clément plantea que estas fases poseen mayor capacidad de experimentar una microdisolución [6], lo cual ayuda a una mayor capacidad de presentar reacciones de intercalación por transferencia catiónica.

En este trabajo de investigación se han presentado dos tipos de rutas sintéticas para realizar el proceso de transferencia catiónica, denominadas como: “*convencional*” y “*asistida por radiación de microondas*”.

Los resultados de la caracterización química de los intercalados obtenidos por el método convencional muestran la presencia de potasio. Las medidas de DRX exhiben el desplazamiento de la reflexión 001 a 2θ menores, lo que corresponde a una distancia interlaminar $d = 9,4 \text{ \AA}$ atribuido a la presencia del ión potasio hidratado entre las láminas de la fase. Las medidas FT-IR en la zona de alrededor de los 570 cm^{-1} muestran el desdoblamiento característico de la vibración asimétrica del grupo PS_3 debido a las vacancias generadas por la remoción del M(II) de la matriz, por la inserción del ión potasio en el espacio interlaminar. Estos resultados siguen la tendencia de los datos reportados [6, 13, 17, 52] en condiciones de síntesis similares a las aplicadas en este trabajo de investigación.

Al realizar la caracterización de los intercalados obtenidos vía radiación de microondas (MO), la primera evidencia de la presencia del ión potasio en los productos de intercalación la entrega el análisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDXS). Sin embargo este análisis también muestra en la matriz MnPS_3 que el porcentaje de metal (Mn) detectado es mayor que el resultado obtenido para el producto sintetizado por el método convencional, dando una primera señal de que el proceso en esta fase es incompleto, dejando un porcentaje de material de partida sin reaccionar al proceso de transferencia catiónica. Las medidas FT-IR ponen en evidencia que los productos de la intercalación vía MO muestran el desdoblamiento del estiramiento asimétrico del grupo PS_3 . Para la fase de MnPS_3 la banda centrada a 573 cm^{-1} se desdobra en tres componentes de absorción a 607 , 573 y 555 cm^{-1} . Sin embargo al realizar una comparación de los espectros infrarrojos del producto obtenido por el método convencional versus los productos sintetizados vía radiación de MO (experiencia de potencias y tiempos de radiación), se observa que la banda a 573 cm^{-1} en los espectros de los intercalados vía MO no se presenta como un hombro de la señal a 555 cm^{-1} . Esto corrobora que un porcentaje de fase pura (MnPS_3) no ha reaccionado a la transferencia catiónica.

En los intercalados de la fase de cadmio, la banda del grupo PS_3 a 563 cm^{-1} , presentan un desdoblamiento en dos componentes de absorción a los 600 y 555 cm^{-1} . Sólo en el intercalado sintetizado a 100 W por un tiempo de tres minutos de radiación, se observan un desdoblamiento poco definido con una banda ancha e intensa centrada a los 561 cm^{-1} , lo cual permite relacionar

este resultado con un porcentaje de fase pura (CdPS_3) sin reaccionar a la transferencia catiónica vía MO en las condiciones antes señaladas.

Finalmente, las medidas de DRX presentan la reflexión 001 a $2\theta = 9,38^\circ$ correspondiente a un $d = 9,4 \text{ \AA}$, atribuido a la intercalación del ión K^+ hidratado entre las láminas de la matriz. Sin embargo, para la fase de manganeso tanto en la experiencia de potencia constante y tiempo variable como la experiencia de tiempo constante y potencia variables se observa una reflexión a $2\theta = 13,6^\circ$ correspondiente a una distancia $d = 6,5 \text{ \AA}$, asociada a la distancia interlaminar que presentan la fase pura. En el caso de los intercalados a partir de la fase CdPS_3 sólo en el intercalado sintetizado a 100 W por 3 minutos de radiación se observa claramente una mezcla de fase entre la fase intermedia de potasio y la fase pura de cadmio.

En general, el análisis de los resultados para la síntesis vía MO revela que en el caso del calcogénofosfato MnPS_3 se consigue una mezcla de fases entre la matriz original (material de partida) y el respectivo intercalado de potasio. Al contrario, la fase CdPS_3 logra a partir de potencia de 800 W con tiempos de 3 minutos de radiación realizar una transferencia catiónica similar a la obtenida por el método convencional.

La mezcla de fases ($\text{MPS}_3 / \text{K}_{2x}\text{M}_{1-x}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$) en los productos obtenidos vía MO, puede ser atribuida al efecto del calentamiento dieléctrico (sección 1.2.6.1), producido por la capacidad de algunas sustancias que absorben eficientemente la radiación MO (energía electromagnética) transformándola en energía calórica; estos materiales son denominados “*susceptores*” [21]. Uno de los mecanismos para la transformación de la energía electromagnética en calor es la conducción iónica, donde el calor es generado a través de pérdidas por fricción que ocurren en la migración de iones. En las experiencias realizadas las fases laminares iniciales fueron tratadas con una solución de K^+ . Estos iones en la presencia de un campo electromagnético oscilante probablemente se mueven con la dirección del campo, manteniendo una constante migración, lo que dificultaría su intercalación en la matriz. Otro factor a considerar es que tan buen susceptible es la fase laminar. Se sabe que el azufre y fósforo son aislantes prácticamente transparentes a las microondas, mientras que los metales de transición (Mn, Cd) están clasificados como malos susceptibles [28]. Debido a este último factor, más el corto tiempo de exposición a la radiación de la fase suspendida en la solución de potasio es que se postula que estos cationes no son fácilmente intercambiados con el ión potasio.

Por otra parte, el método de transferencia catiónica convencional, agitación continua por tiempos prolongados, favorece la microdisolución de la matriz para llevar a cabo el proceso de intercalación, dando como producto un composito más puro.

De acuerdo a lo expuesto y considerando que el principal objetivo es la intercalación de los complejos macrocíclicos y la determinación de las propiedades físicas de estos compositos es que se decidió llevar a cabo el intercambio catiónico (sustitución del ión potasio por complejos macrocíclicos) con el intermediario de potasio sintetizado a través del método convencional.

4.3. Caracterización de los complejos macrocíclicos de cinc y manganeso

4.3.1. Complejo macrocíclico binuclear de cinc (II)

a) Análisis químico del complejo macrocíclico de cinc

La síntesis del complejo macrocíclico simétrico de cinc (II) fue realizada mediante el procedimiento descrito en literatura [49]. Los porcentajes de C, H, y N del complejo sintetizado se determinaron mediante análisis elemental, mientras que el porcentaje de Zn por espectrometría de emisión con fuente de plasma (ICP). La tabla 14 presenta una comparación del resultado experimental y el valor calculado de acuerdo a la estructura propuesta $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ (figura 36).

Tabla 14. Análisis químico (AE e ICP) para el complejo de cinc

$[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$	% Zn	% C	% N	% H
Experimental	18,1 ± 0,5	49,8 ± 0,3	11,2 ± 0,3	3,2 ± 0,3
Calculado	18,04	49,68	11,59	3,06

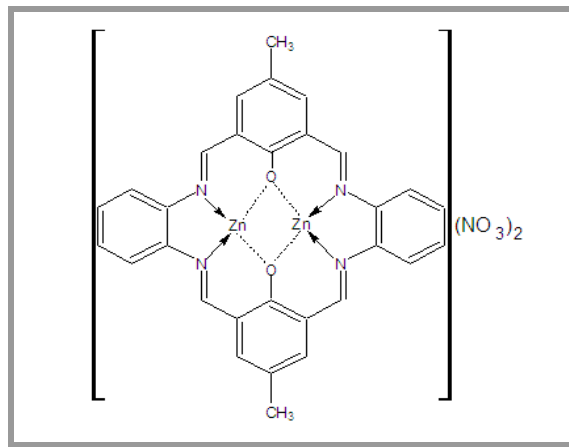


Figura 36. Estructura propuesta para el complejo macrocíclico de cinc ($[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$; LH_2 : ligante macrocíclico derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbonylo y fenileno-1,2-diamina)

b) Análisis termogravimétrico del complejo macrocíclico de cinc

El análisis térmico del complejo macrocíclico $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ se presenta en la figura 37. El comportamiento térmico del complejo se caracteriza por una pérdida de peso alrededor de los $390^\circ C$, que corresponde a un 16,5%, lo cual se correlaciona con la pérdida de los dos iones de nitrato (valor calculado: 17,1%). Sobre $400^\circ C$ se observa una pérdida de masa gradual y continua, asociada a la descomposición térmica de la parte orgánica de la muestra.

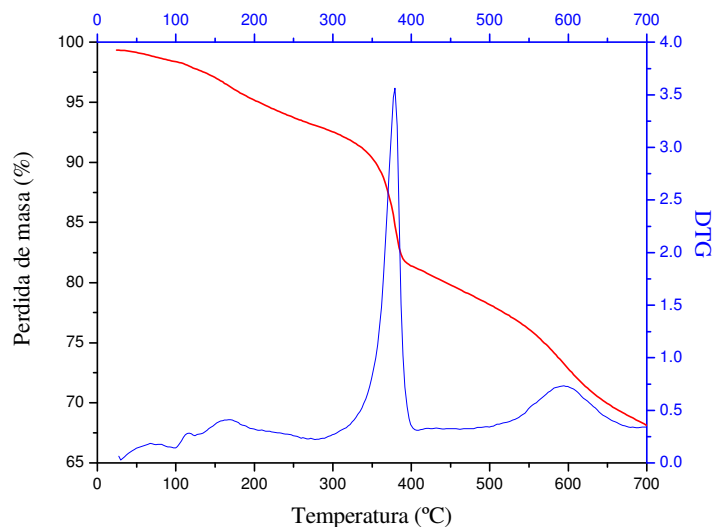


Figura 37. Termograma del complejo macrocíclico de cinc $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$

c) Análisis vibracional del complejo macrocíclico de cinc

El espectro infrarrojo para el complejo de cinc se muestra en la figura 38. Se observan las principales bandas del ligante; a 1618 cm^{-1} se observa una banda muy intensa y bien definida característica del estiramiento de los enlaces imínicos $C=N$, a 1535 cm^{-1} se encuentra una banda intensa y aguda correspondiente al estiramiento del enlace $C=C$, en la zona de los 1300 cm^{-1} se aprecia la vibración del enlace $C-O_{Ph}$. A 758 cm^{-1} existe una banda aguda e intensa, la cual representa a las vibraciones de flexión $\nu C-H$ de los de los anillos aromáticos [56].

La banda aguda e intensa a 1384 cm^{-1} corresponde a la presencia del ión nitrato actuando como contraión en el complejo. Si el ión nitrato se coordinara al centro metálico del complejo, el espectro infrarrojo presentaría una banda de absorción en 1750 cm^{-1} , banda que está ausente en el espectro del complejo estudiado, lo que sugiere la naturaleza de contraión para el nitrato. Por otro lado, la ausencia en el espectro de la banda alrededor de 1700 cm^{-1} , característica del grupo carbonilo indica la formación del complejo macrocíclico, que está de acuerdo con datos similares publicados para este tipo de complejos macrocíclicos [57].

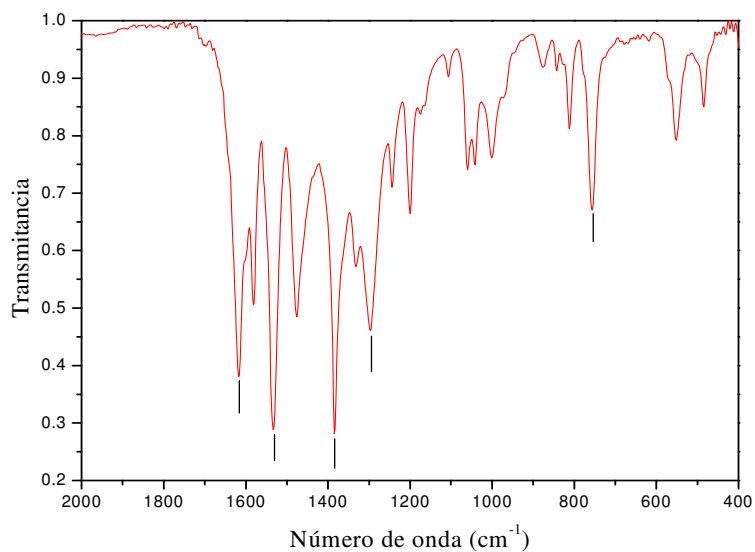


Figura 38. Espectro infrarrojo del complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$

4.3.2. Complejo macrocíclico mononuclear de manganeso (III)

a) Análisis químico del complejo macrocíclico de manganeso

La síntesis del complejo macrocíclico de manganeso fue realizada mediante el procedimiento descrito en la sección 3.1.3 del capítulo de métodos experimentales y técnicas de caracterización.

Los porcentajes de C, H, y N complejo sintetizado se determinan mediante análisis elemental, y a través de espectrometría de emisión con fuente de plasma (ICP) para el Mn. La tabla 15 presenta una comparación del resultado experimental y el valor calculado de acuerdo a la estructura propuesta con un centro metálico y dos moléculas de agua coordinadas al metal $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$ (figura 39).

Tabla 15. Análisis químico (AE e ICP) para el complejo de manganeso

$[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$	% Mn	% C	% N	% H
Experimental	$8,8 \pm 0,7$	$55,1 \pm 0,3$	$12,5 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,3$
Calculado	8,56	56,17	10,91	4,40

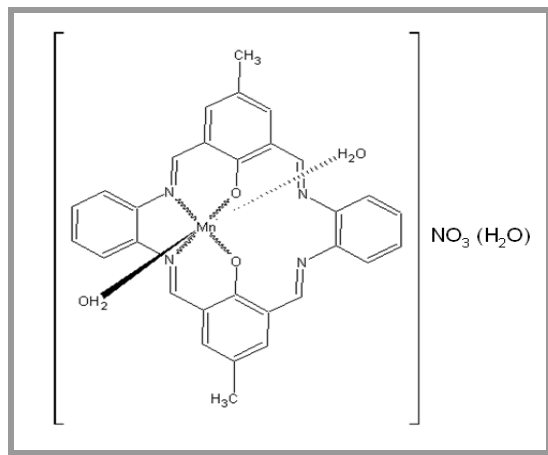


Figura 39. Estructura propuesta para el complejo macrocíclico de manganeso ($[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$; LH_2 : ligante macrocíclico derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3-benzenodicarbaldehído y fenileno-1,2-diamina)

b) Análisis térmico del complejo macrocíclico de manganeso

El análisis termogravimétrico del complejo macrocíclico $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$ puede ser descrito en tres etapas generales. La figura 40 presenta el termograma del complejo de manganeso (III) con su respectiva derivada.

La primera etapa hasta una temperatura alrededor de los 200°C se asocia a la pérdida de moléculas de agua, la cual ocurre en dos procesos. En el primero proceso, aproximadamente a los 100°C se produce una pérdida de masa de un 2,5% que se atribuye a una molécula de agua, este valor de pérdida experimental presenta un buen acuerdo con el valor calculado de 2,8% para una molécula de agua de solvatación. La baja temperatura a la cual se pierde esta molécula de agua permite inferir que ésta no se encuentra coordinada al centro metálico, y por lo tanto corresponde a un agua de cristalización. A continuación, se observa el segundo proceso con una pérdida de un 5,7 % a una temperatura de 200°C . Esta pérdida se asocia a dos moléculas de

agua (valor calculado 5,6 %); debido a la eleva temperatura en que se disocian del complejo permite proponer que se encuentran coordinadas al centro metálico de Mn.

En una segunda etapa, alrededor de los 370° C se observa una pérdida de masa de 12,5%, el cual se correlaciona con la pérdida del ión nitrato (valor calculado 10,6%). Sobre esta temperatura se observa la última etapa de descomposición, donde una pérdida de masa gradual y continua, se asocia a la descomposición térmica de la parte orgánica del complejo macrocíclico.

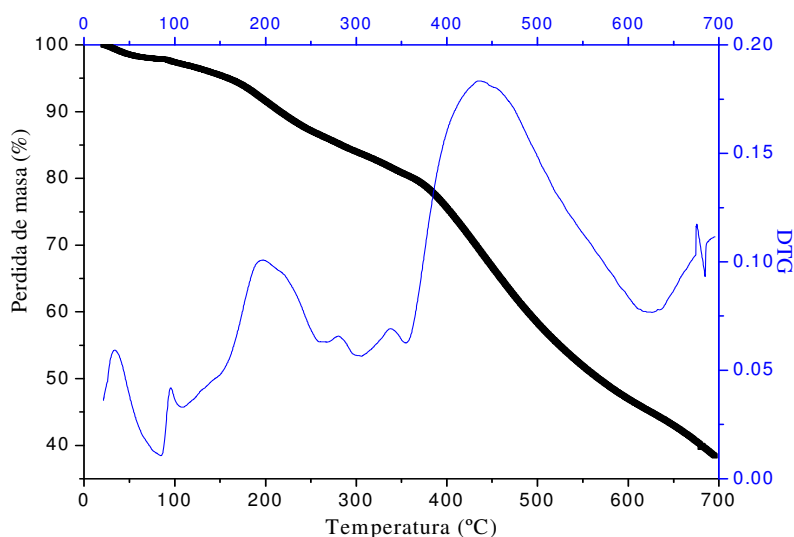


Figura 40. Termograma del complejo macrocíclico de manganeso $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$

c) Análisis vibracional del complejo macrocíclico de manganeso

Para el espectro infrarrojo del complejo de manganeso (figura 41), al igual que en el caso del complejo de cinc, se observan las bandas características del ligante: a 1620 cm^{-1} se observa el estiramiento de los enlaces imínicos $\text{C}=\text{N}$, a 1534 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$, en la zona de los 1300 cm^{-1} se aprecia la vibración del enlace $\text{C}-\text{O}_{\text{Ph}}$. A 755 cm^{-1} se presenta una banda aguda e intensa, la cual corresponde a las vibraciones de flexión $\text{C}-\text{H}$ de los de los anillos aromáticos.

Al igual que el complejo de cinc, el complejo macrocíclico de manganeso presenta una banda aguda e intensa a 1384 cm^{-1} , correspondiente a la presencia del ión nitrato, que actúa como contraión en el complejo. Por otra parte, la ausencia en el espectro de la banda característica del grupo carbonilo a los 1700 cm^{-1} indica la formación del complejo macrocíclico [57].

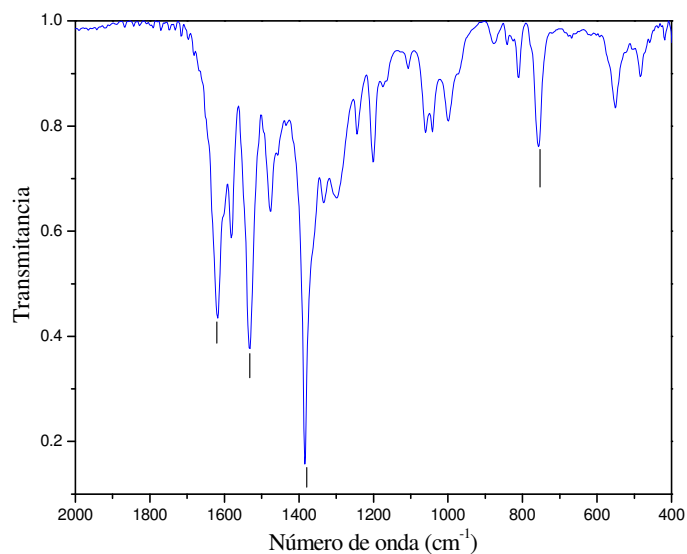


Figura 41. Espectro infrarrojo del complejo $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$

4.3.3. Discusión de las síntesis de los complejos macrocíclicos de cinc y manganeso

En la introducción se ha enfatizado que el proceso de intercalación modifica las propiedades de la matriz anfitriona y del huésped. Estos cambios se atribuyen principalmente a las características químicas y físicas individuales del huésped intercalado. En este trabajo de tesis se han sintetizados complejos macrocíclicos de metales de transición de cinc (diamagnético) y manganeso (paramagnético), con el fin de ser intercalados a través de un proceso de intercambio catiónico en precursores laminares del tipo $\text{K}_{2x}\text{M}_{1-x}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$).

La síntesis de los complejos macrocíclicos se ha realizado a través de una reacción templada, haciendo reaccionar 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehido y fenilen-1,2-diamina en presencia de los iones metálicos.

La caracterización del complejo de cinc (II), revela que se ha formado un complejo binuclear, creando una comunicación entre los centros metálicos de cinc a través de un puente fenoxo (Zn-O-Zn). La espectroscopía infrarroja determina que el ligante se coordina a los centros metálicos a través de los grupos imino y fenoxo. Asociando los resultados obtenidos, se propone que el complejo de cinc presenta una geometría cuadrada plana [49] (figura 42).

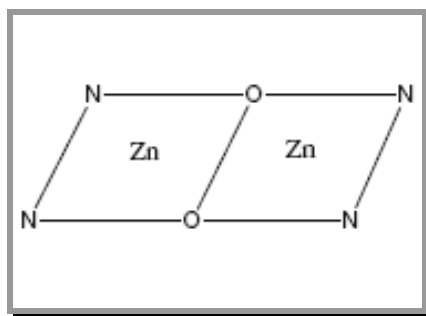


Figura 42. Representación de la geometría cuadrada plana del complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$

En el caso del complejo macrocíclico de manganeso los resultados indican que se ha formado un complejo mononuclear. El complejo de manganeso es una especie en la cual el centro metálico está en estado de oxidación (III), habiendo sufrido el ión metálico inicialmente agregado a la mezcla reaccionante una oxidación por la presencia del oxígeno molecular disuelto en el medio de reacción. No se utilizó una atmósfera inerte para evitar la formación de un macrociclo parcialmente reducido, amino-imino [58-59].

El tamaño del catión y la acidez determinan la acción de un ligante frente al ión metálico; esto de acuerdo a la teoría de ácidos y bases duros y blandos (ABDB) introducida por Pearson [60]. Por lo tanto en acuerdo con dicha teoría, el catión Mn(III) ($r = 0,68 \text{ \AA}$) presenta una mayor acidez que el catión Mn(II) ($r = 0,80 \text{ \AA}$); y por ende se considera como un ácido duro, mientras que el ligante 2-hidroxi-5-metil-1,3 bencenodicarbaldehido posee oxígenos en su estructura, los cuales son dadores de electrones y muy electronegativos, considerados como bases fuertes. Basándose en los principios de la teoría ABDB “*los ácidos blandos se unen, preferente, a las bases blandas, y los ácidos duros a las bases duras*”, es que se infiere que el

manganeso (III) tiene afinidad con estos átomos dadores. Además se sabe, que complejos macrocíclicos con átomos dadores nitrógeno y oxígeno se comportan como bases blandas y duras respectivamente, forman complejos más estables que los macrocíclicos polyaza o polyoxa con cationes de metales de transición [57].

Las medidas FT-IR del complejo Mn(III) muestran que el ligante se coordina al centro metálico a través de los grupos imino y fenoxo. El análisis térmico establece que el complejo Mn(III) posee dos moléculas de agua coordinadas al centro metálico (esfera de coordinación interna), mientras que la esfera de coordinación externa presenta una molécula de agua y un nitrato contraión. Finalmente, se propone que el complejo macrocíclico de manganeso (III), presenta una geometría octaédrica (figura 43).

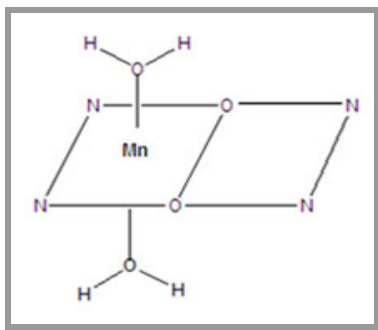


Figura 43. Representación de la geometría octaédrica del complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$

Los complejos macrocíclicos se obtuvieron como polvos microcristalino, los cuales por problemas de solubilidad no permitieron la recristalización para la formación de mono-cristales. Por lo tanto, las dimensiones de los complejos se estimaron a partir de datos cristalográficos de compuestos similares [58, 61-62]. Los complejo macrocíclicos $[Zn_2L'Cl_2]$ y $[MnL'Cl \cdot 4H_2O]$ ($L'H_2$: ligando macrocíclico derivado de 2-hidroxi-5-metil-1,3 bencenodicaldehído y 1,2-diamino-ciclohexano), cuyas estructuras fueron determinadas por difracción de rayos X de mono-cristal [58, 61], se utilizaron como modelo para la estimación de las distancias (figura 44). Tener una noción del tamaño de los complejos macrocíclicos, permite proponer una posible disposición de estos en el espacio interlamilar del anfitrión una vez que se realice el proceso de intercambio catiónico.

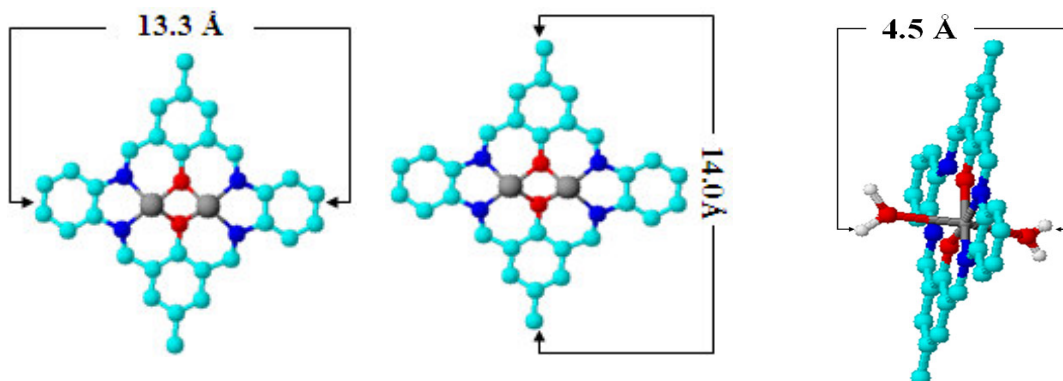


Figura 44. Esquema de las distancias estimadas para los complejos $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ y $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$

Finalmente, cabe hacer notar que las propiedades de los complejos sintetizados están directamente definidas por el tipo de metal y la esfera de coordinación presente. Se quiere enfatizar que el comportamiento magnético de los complejos macrocíclicos de manganeso y cinc está determinado principalmente por sus iones Mn(III) y Zn(II), los cuales presentan propiedades paramagnéticas y diamagnéticas respectivamente. Además estos complejos macrocíclicos muestran una alta deslocalización electrónica debido a la estructura plana que presenta el ligante macrocíclico [49]. Sin embargo, la intercalación de este tipo de complejos de metales de transición no ha sido estudiada ampliamente.

4.4. Caracterización de los compositos obtenidos por la intercalación de los complejos macrocíclicos

La intercalación de los complejos macrocíclicos de cinc y manganeso se realizó por una reacción de intercambio catiónico entre la fase intermediaria de potasio convencional ($K_{0,4}M_{0,8}PS_3(H_2O)_y$; $M = Mn, Cd$) y los complejos macrocíclicos, según el procedimiento descrito en la sección 3.1.4 del capítulo métodos experimentales y técnicas de caracterización.

4.4.1. Caracterización de compositos obtenidos por el método convencional

4.4.1.1. Intercalación del complejo macrocíclico binuclear de cinc (II)

a) Análisis químico y termogravimétrico de los compositos intercalados con el complejo macrocíclico de cinc

El análisis químico de los compositos intercalados con el complejo de cinc, se realizó por medio de las técnicas de análisis elemental (AE) y energía dispersiva de rayos X (EDXS). Dichas técnicas permitieron determinar los porcentajes de composición orgánica e inorgánica de los intercalados. Las tablas 16 y 17 resumen los resultados del análisis químico para los compositos de manganeso y cadmio respectivamente. Queda en evidencia que el reemplazo de los iones potasio, presentes en la interlámina, es sólo parcial.

El análisis de los compositos $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$, se observa que la reacción de intercambio catiónico entre la fase intermediaria $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y el complejo de cinc muestran una dependencia al tiempo de reacción. Esto se advierte en los compositos de las síntesis a tiempos de reacción de 7 y 14 días muestran una similitud en los porcentajes elementales determinados, y por lo tanto la misma composición estequiométrica para ambos compositos. Un comportamiento similar se observa en los compositos sintetizados a 21 y 28 días de reacción, donde sus porcentajes elementales son similares entre ellos, y por lo tanto presentan igual composición estequiométrica. En el caso de los compositos $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_{-0,5}$, se observa que el porcentaje de intercambio entre la fase intermediaria $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ y el complejo de cinc es independiente al tiempo de reacción (7 a 28 días) obteniéndose una única composición estequiométrica para las cuatro tiempos de reacción.

Tabla 16. Análisis químicos para los compositos $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$

Composición estequiométrica	Tiempo Intercalación (días)	AE % peso			EDXS % peso				
		C	H	N	Zn	K	Mn	P	S
$[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	7	6,55 ± 0,05	1,48 ± 0,15	1,93 ± 0,02	2,9 ± 0,2	6,4 ± 0,1	20,3 ± 0,3	13,5 ± 0,2	46,3 ± 0,3
	14	6,21 ± 0,13	1,81 ± 0,05	1,52 ± 0,01	3,1 ± 0,4	6,8 ± 0,1	20,4 ± 0,3	12,9 ± 0,2	46,5 ± 0,4
$[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	21	7,90 ± 0,12	1,38 ± 0,04	2,72 ± 0,14	4,0 ± 0,2	4,5 ± 0,1	19,7 ± 0,3	14,7 ± 0,2	44,3 ± 0,4
	28	7,66 ± 0,09	1,6 ± 0,13	2,10 ± 0,12	3,9 ± 0,3	5,1 ± 0,1	19,6 ± 0,4	14,3 ± 0,3	44,6 ± 0,5

Tabla 17. Análisis químicos para los compositos $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$

Composición estequiométrica	Tiempo Intercalación (días)	AE % peso			EDXS % peso				
		C	H	N	Zn	K	Cd	P	S
$[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	7	4,51 ± 0,52	1,32 ± 0,15	1,43 ± 0,05	1,9 ± 0,4	4,3 ± 0,2	38,5 ± 0,8	11,1 ± 0,5	36,2 ± 0,5
	14	4,44 ± 0,09	1,02 ± 0,05	1,12 ± 0,01	1,4 ± 0,2	4,6 ± 0,2	39,1 ± 1,0	11,4 ± 0,2	35,9 ± 0,3
	21	4,01 ± 0,02	1,21 ± 0,13	1,21 ± 0,04	1,7 ± 0,5	4,3 ± 0,3	39,0 ± 1,1	11,1 ± 0,3	36,3 ± 0,4
	28	4,12 ± 0,03	1,74 ± 0,15	1,33 ± 0,02	1,5 ± 0,3	4,2 ± 0,4	38,1 ± 1,0	11,3 ± 0,3	36,5 ± 0,4

Las medidas de termogravimétricas de los compositos intercalados con el complejo de cinc, en general, muestran una primera pérdida de masa bajo los 200° C asociadas a las moléculas de agua de la esfera de coordinación del ión potasio, iones hidratados que no fueron completamente desplazadas por el complejo de cinc. En los compositos $[\text{Zn}_2\text{L}]_a\text{K}_b\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ ($a = 0,05$ ó $0,10$; $b = 0,30$ ó $0,20$) esta pérdida corresponde a un 9,0 % ($\Delta m_{\text{teo}} = 7,50$ %), mientras que para el composito $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ la pérdida es de un 4,5 % ($\Delta m_{\text{teo}} = 3,40$ %).

A continuación se observa una segunda pérdida de masa de un 15 % ($\Delta m_{\text{teo}} = 17,3$ %) para el composito de manganeso y de un 13 % ($\Delta m_{\text{teo}} = 11,2$ %) para el composito de cadmio. Esta pérdida es atribuida a la descomposición del complejo intercalado. En las figuras 45 y 46 se muestran como ejemplo los termogramas de los compositos $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ y $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$.

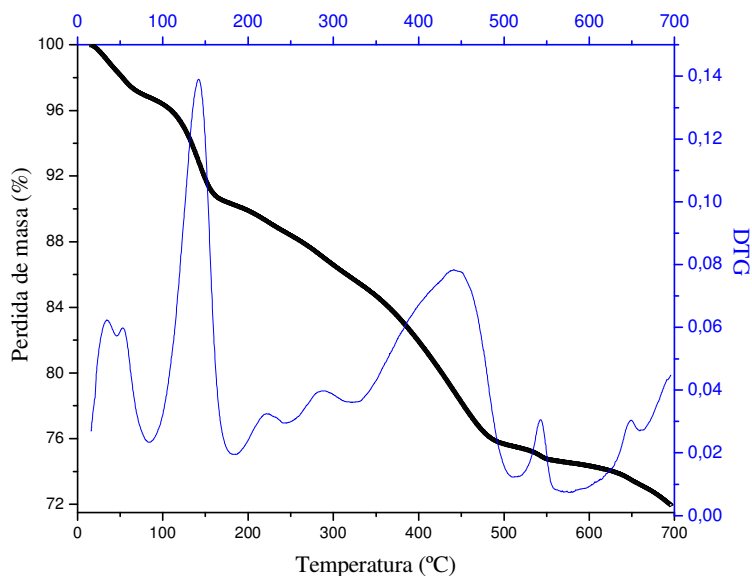


Figura 45. Termograma del composito $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

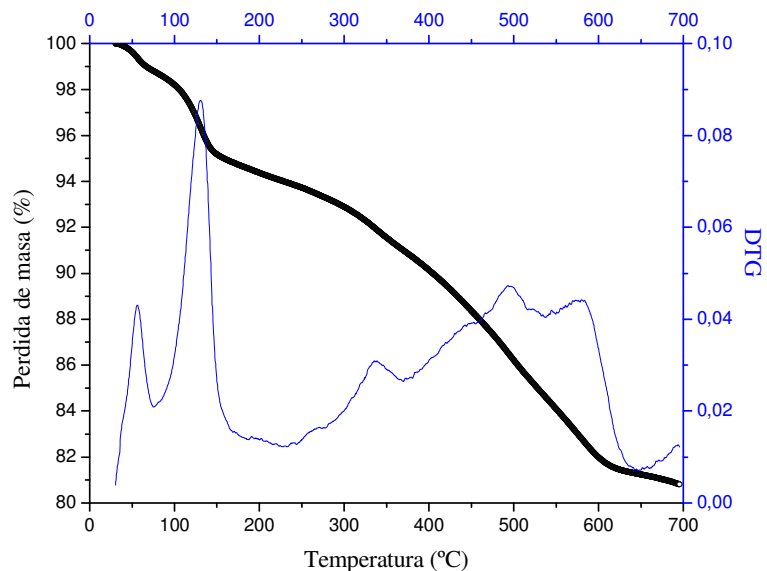


Figura 46. Termograma del compuesto $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$

Finalmente el complemento de los datos del análisis químico (AE, EDXS) y termogravimétrico permite proponer la siguiente composición estequiométrica para los compuestos: $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7 y 14 días de intercalación); $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (21 y 28 días de intercalación); $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (7 a 28 días de intercalación).

b) Análisis vibracional de los compuestos intercalados con el complejo macrocíclico de cinc

Los espectros infrarrojo de los compuestos intercalados con el complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ muestran bandas características atribuibles al complejo macrocíclico y la fase laminar. En general, se observan bandas alrededor de 1647 cm^{-1} correspondiente a los enlaces imínicos $C=N$, a 1530 cm^{-1} bandas atribuidas al grupo $C=C$; a 1385 cm^{-1} se observa la vibración $C-H$, y alrededor de los 750 cm^{-1} se observa la vibración correspondiente al $C-H$ de los anillos aromáticos.

Además se observa el desdoblamiento característico de la banda PS_3 en tres bandas de absorción a 613 , 590 y 557 cm^{-1} para los compositos de la fase de manganeso y en dos bandas de absorción a 611 y 555 cm^{-1} para los compositos de la fase cadmio. También se observa en todos los intercalados una banda a 449 cm^{-1} correspondiente al enlace P-P, indicando que el enlace fósforo fósforo persiste en el composito final.

La ausencia de la banda a 1384 cm^{-1} , correspondiente al contraión nitrato, en todos los espectros de los compositos, confirma la intercalación de la especie $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$. Esto permite concluir que se ha logrado la preparación de compositos puros, descartando la presencia de complejo adsorbido. La señal de 1384 cm^{-1} si se pudo observar en los compositos directamente aislados de la reacción de intercambio catiónico, previo al lavado con DMF.

En las figuras 47 y 48 se muestran como ejemplo una comparación de los espectros infrarrojo de los compositos $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$, $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ y $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ con sus respectiva fase intermedia y el complejo de cinc.

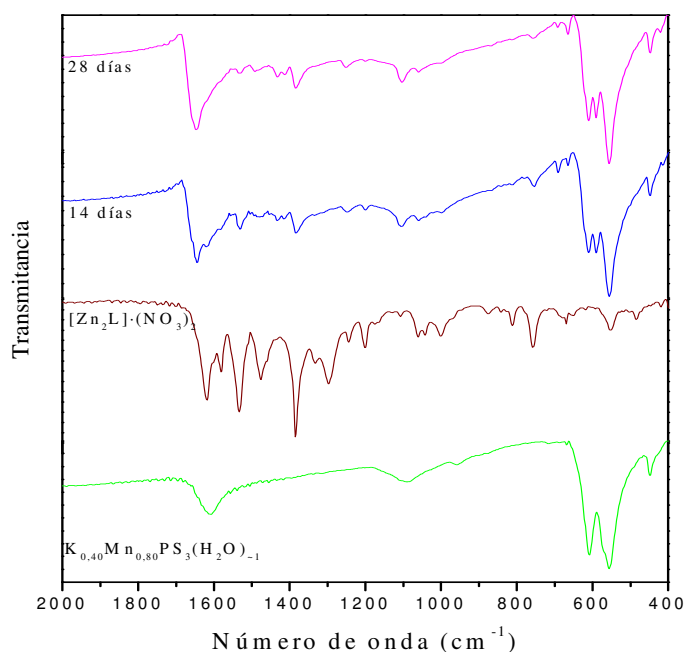


Figura 47. Espectros FT-IR de la fase intermedia $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$; complejo $[\text{Zn}_2\text{L}] \cdot (\text{NO}_3)_2$; y los compositos $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (14 días de reacción), $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (28 días de reacción)

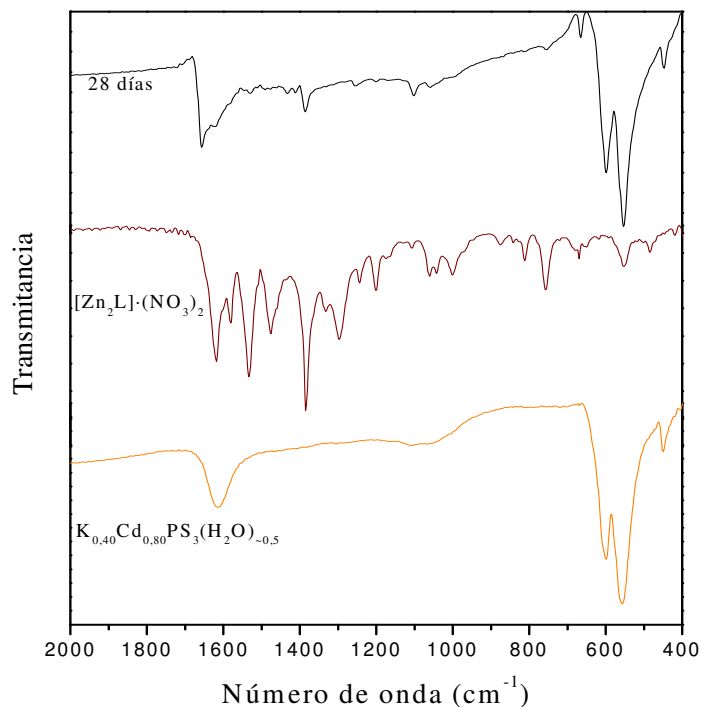


Figura 48. Espectros FT-IR de la fase intermedia $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$; complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ y el compuesto $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (28 días de reacción)

c) Análisis estructural de los compuestos intercalados con el complejo macrocíclico de cinc

Como se mencionó anteriormente la difracción de rayos X (DRX) permite seguir el proceso de intercalación a través de la reflexión 001, reflexión que corresponde directamente a la distancia interlamina. El análisis de los difractogramas de polvo de los compuestos intercalados con el complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ por periodos de 7 a 28 días (figura 49 y 50) muestran que la reflexión 001 se encuentra a un ángulo $2\theta = 8,83^\circ$, con un valor de $d = 10,0 \text{ \AA}$, independiente del tiempo de intercalación. El aumento en la distancia entre las láminas, con respecto a la fase intermedia $K_{0,40}M_{0,80}PS_3(H_2O)_y$ ($M = Mn, Cd$) con $d = 9,4 \text{ \AA}$, corresponde a $0,6 \text{ \AA}$. Este aumento se atribuye directamente a la intercalación del complejo de cinc en el espacio interlamina.

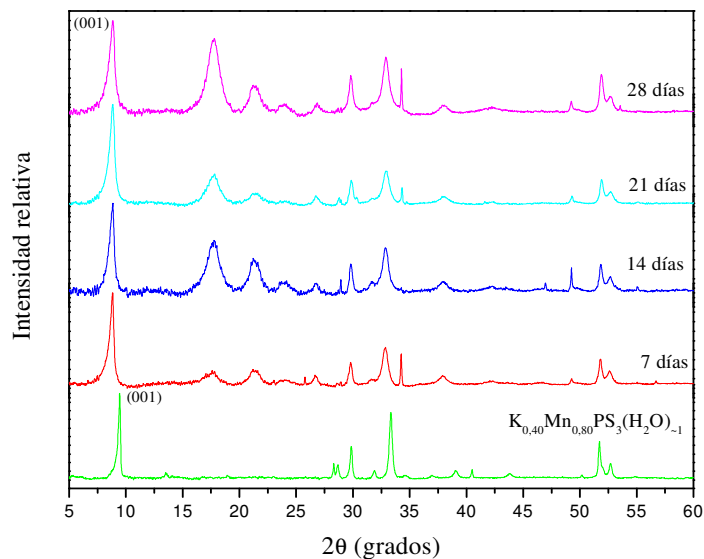


Figura 49. Comparación de los difractogramas de la fase intermedia $K_{0.40}Mn_{0.80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y los compositos $[Zn_2L]_{0.05}K_{0.30}Mn_{0.80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7 y 14 días de reacción); $[Zn_2L]_{0.10}K_{0.20}Mn_{0.80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (21 y 28 días de reacción)

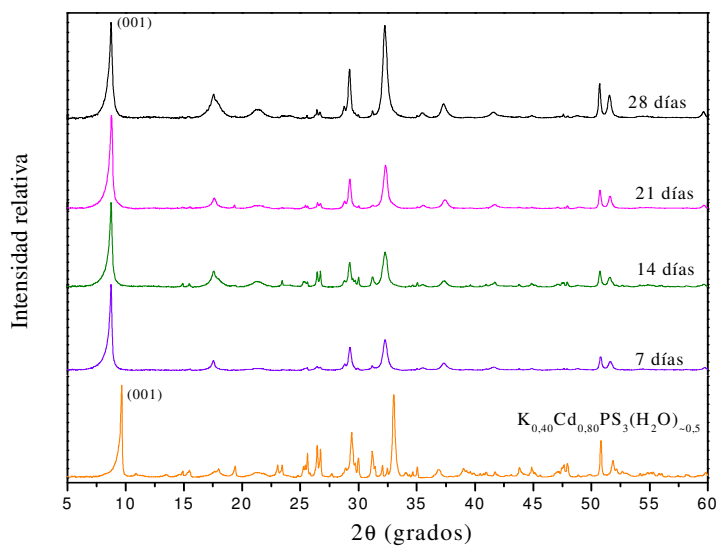


Figura 50. Comparación de los difractogramas de la fase intermedia $K_{0.40}Cd_{0.80}PS_3(H_2O)_{-0.5}$ y los compositos $[Zn_2L]_{0.05}K_{0.30}Cd_{0.80}PS_3(H_2O)_{-0.5}$ (7 a 28 días de reacción)

4.4.1.2. Intercalación del complejo macrocíclico mononuclear de manganeso (III)

a) Análisis químico y termogravimétrico de los compositos intercalados con el complejo macrocíclico de manganeso

El análisis químicos de los intercalados obtenidos del intercambio catiónico con el complejo de manganeso y las respectivas fases intermediarias ($K_{0,40}M_{0,80}PS_3(H_2O)_y$; $M = Mn, Cd$) se determinaron mediante las técnicas de energía dispersiva de rayos X (EDXS) y análisis elemental (AE). Las tablas 18 y 19 resumen el resultado del análisis químico para los compositos de la fase de manganeso y cadmio respectivamente.

El resultado del análisis para los compositos sintetizados a partir de la fase $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y el complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$, muestran que existe una dependencia entre el tiempo de reacción y el proceso de intercambio catiónico, semejante a lo observado en la intercalación del complejo de cinc para esta fase. Los tiempos de reacción de 7, 14 y 21 días se obtiene una única composición estequiométrica de $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$, mientras que para el composito obtenido a 28 días de reacción se obtiene una composición estequiométrica de $[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$.

En el caso de los compositos de la fase cadmio, y al igual que lo observado en el caso de la intercalación del complejo de cinc, independiente del tiempo de reacción (7 a 28 días) se obtiene una única composición estequiométrica para las cuatro tiempos de reacción $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$.

Tabla 18. Análisis químicos para los compositos $[\text{MnL}]_z\text{K}_{(2x-z)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$

Composición estequiométrica	Tiempo Intercalación (días)	AE % peso			EDXS % peso			
		C	H	N	K	Mn	P	S
$[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$	7	9,82 ± 0,17	1,35 ± 0,07	2,08 ± 0,19	1,1 ± 0,1	25,4 ± 0,3	14,1 ± 0,2	44,7 ± 0,3
	14	10,60 ± 0,37	1,62 ± 0,05	2,32 ± 0,10	1,3 ± 0,1	25,9 ± 0,3	13,8 ± 0,2	44,3 ± 0,4
	21	10,91 ± 0,34	1,68 ± 0,08	2,60 ± 0,09	0,8 ± 0,1	28,7 ± 0,3	13,9 ± 0,3	40,6 ± 0,4
$[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$	28	10,32 ± 0,32	1,53 ± 0,11	2,94 ± 0,09	1,0 ± 0,2	29,1 ± 0,4	13,7 ± 0,3	40,6 ± 0,4

Tabla 19. Análisis químicos para los compositos $[\text{MnL}]_z\text{K}_{(2x-z)}\text{Cd}_{(1-x)}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$

Composición estequiométrica	Tiempo Intercalación (días)	AE % peso			EDXS % peso				
		C	H	N	Mn	K	Cd	P	S
$[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$	7	8,04 ± 0,42	1,05 ± 0,10	2,03 ± 0,13	3,4 ± 0,3	1,1 ± 0,3	35,1 ± 1,0	11,2 ± 0,4	37,3 ± 0,5
	14	8,83 ± 0,45	1,00 ± 0,10	1,96 ± 0,12	3,6 ± 0,2	0,9 ± 0,2	34,8 ± 0,9	10,9 ± 0,2	36,9 ± 0,3
	21	9,25 ± 0,35	1,4 ± 0,08	2,34 ± 0,12	3,7 ± 0,2	0,9 ± 0,1	33,9 ± 0,5	11,0 ± 0,3	36,6 ± 0,4
	28	8,73 ± 0,40	1,31 ± 0,13	2,11 ± 0,09	3,2 ± 0,3	1,0 ± 0,3	35,3 ± 1,0	11,3 ± 0,3	35,7 ± 0,4

El análisis termogravimétrico de los compositos sintetizados de la intercalación del complejo de manganeso, en general, muestran pérdidas bajo los 200° C asociadas a moléculas de agua coordinadas al ión potasio. Para los composito $[\text{MnL}]_a\text{K}_b\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ ($a = 0,25$ ó $0,35$; $b = 0,15$ ó $0,05$) el porcentaje de pérdida masa es de un 7,5 % ($\Delta m_{\text{teo}} = 8,0\%$), mientras que para el composito $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ el porcentaje experimental corresponde a un 4,2 % ($\Delta m_{\text{teo}} = 4,8\%$). Sobre los 200° C las siguientes pérdidas son asignadas a la descomposición del complejo macrocíclico intercalado. En la figura 51 y 52 se muestra como ejemplo los termógramas de los compositos de las fases de manganeso y cadmio respectivamente.

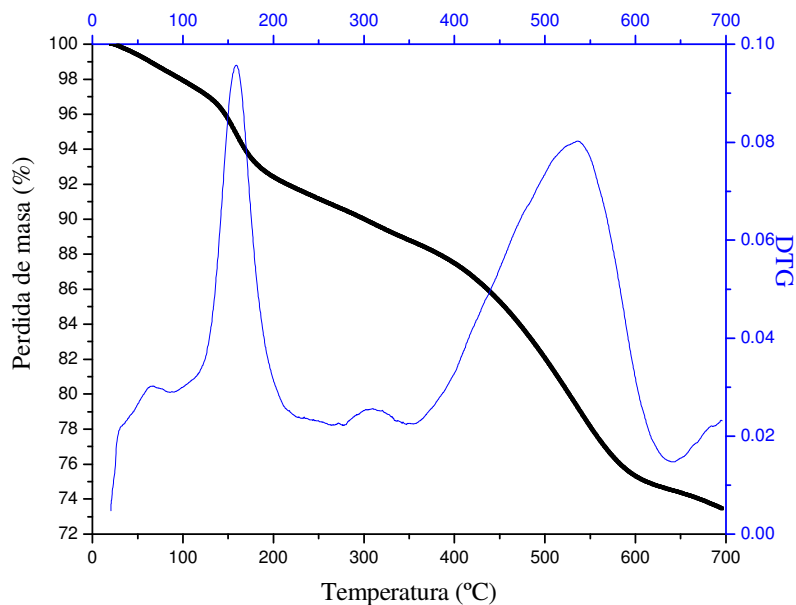


Figura 51. Termograma del composito $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

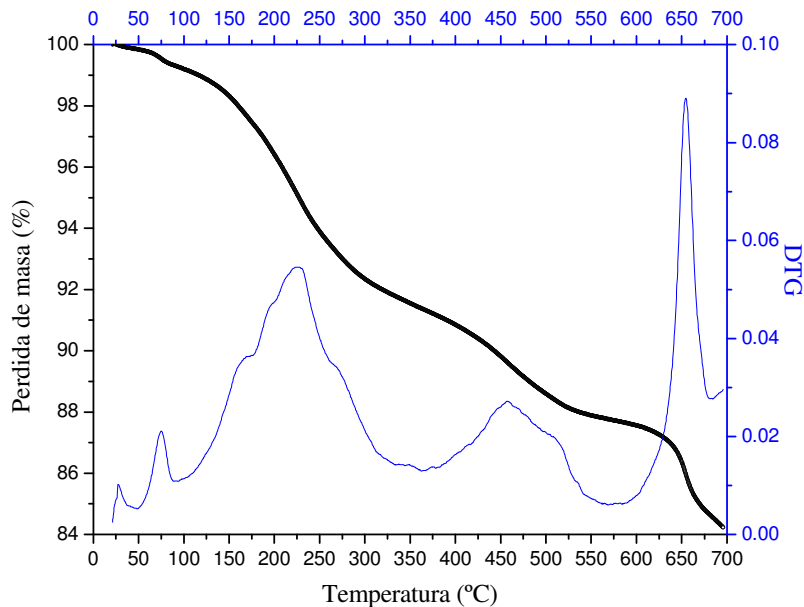


Figura 52. Termograma del compuesto $[\text{MnL}]_{0.25}\text{K}_{0.15}\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$

b) Análisis vibracional de los compuestos intercalados con el complejo macrocíclico de manganeso

Los espectros FT-IR de los compuestos obtenidos de la intercalación del complejo macrocíclico de manganeso (III) al igual que los compuestos obtenidos de la intercalación del complejo de cinc (II) exhiben bandas características atribuidas al complejo macrocíclico y la fase laminar. La banda a 1647 cm^{-1} correspondiente a los enlaces imínicos $\text{C}=\text{N}$, a 1530 cm^{-1} banda atribuida al grupo $\text{C}=\text{C}$, a 1385 cm^{-1} se observa la correspondiente al enlace $\text{C}-\text{H}$ y alrededor de los 750 cm^{-1} se observa la vibración correspondiente $\text{C}-\text{H}$ de los anillos aromáticos. Además se observan las bandas características de la fase laminar, el desdoblamiento de la banda del estiramiento asimétrico del grupo PS_3 , como también se observa a 449 cm^{-1} la banda del grupo $\nu\text{ P-P}$.

Se destaca la ausencia de la banda a 1384 cm^{-1} , correspondiente al contraíón nitrato, en todos los espectros. Como se mencionó anteriormente, confirma la intercalación de la especie $[\text{MnL}]^+$ y por lo tanto la preparación de compuestos puros descartando la adsorción del complejo.

En las figuras 53 y 54 se muestran como ejemplo los espectros infrarrojo de los compositos $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$, $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ y $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$.

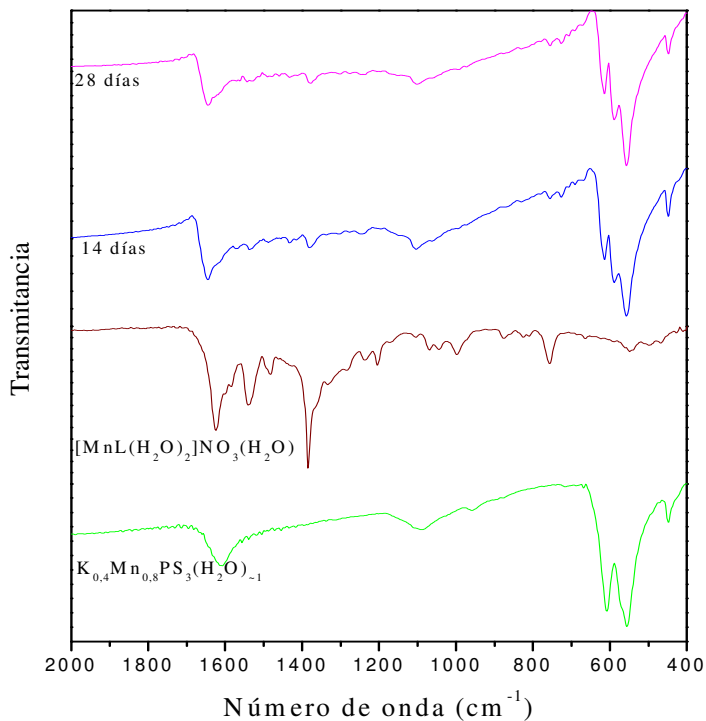


Figura 53. Espectros FT-IR de la fase intermedia $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$; complejo $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$; y los compositos $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (14 días de reacción), $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (28 días de reacción)

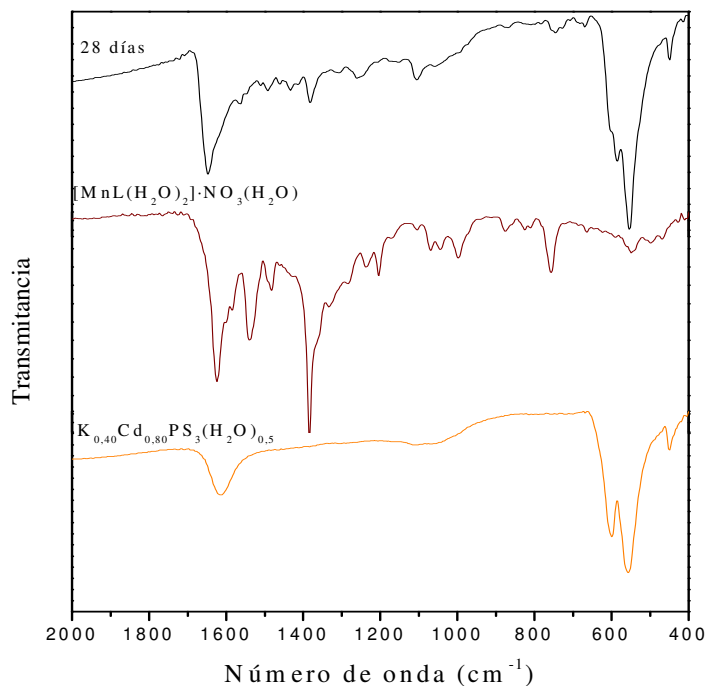


Figura 54. Espectros FT-IR de la fase intermedia $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$; complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$; y el composito $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (28 días de reacción)

c) Análisis estructural de los compositos intercalados con el complejo macrocíclico de manganeso

El análisis de los difractogramas de polvo para los compositos sintetizados de la intercalación del complejo de manganeso (III) (figura 55 y 56) muestran el desplazamiento de la reflexión 001 a un valor de $2\theta = 8,83^\circ$ correspondiente a una distancia interlaminar $d = 10,0 \text{ \AA}$. Este desplazamiento de la reflexión 001 es independiente del tiempo de intercalación (7 a 28 días de reacción). El aumento de la distancia entre las láminas de $0,6 \text{ \AA}$ con respecto a la respectiva fase intermedia $K_{0,4}M_{0,8}PS_3(H_2O)_y$ ($M = Mn, Cd$) se atribuye a la presencia de la especie $[MnL]^+$.

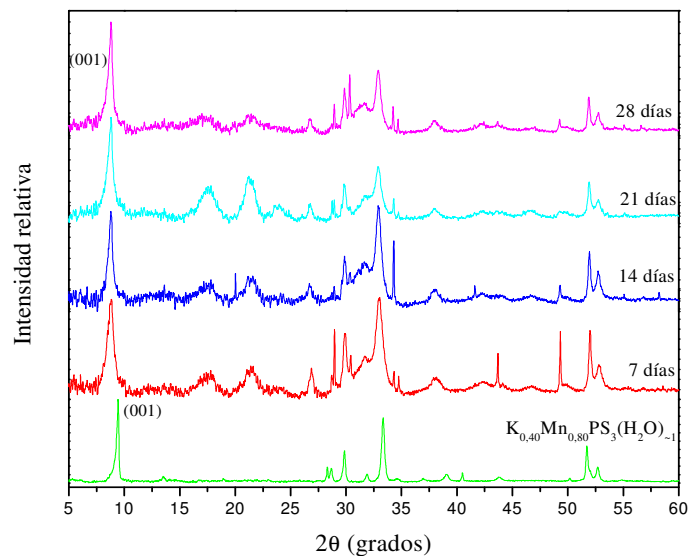


Figura 55. Comparación de los difractogramas de la fase intermedia $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y los compositos $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7 a 21 días de reacción); $[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (28 días de reacción)

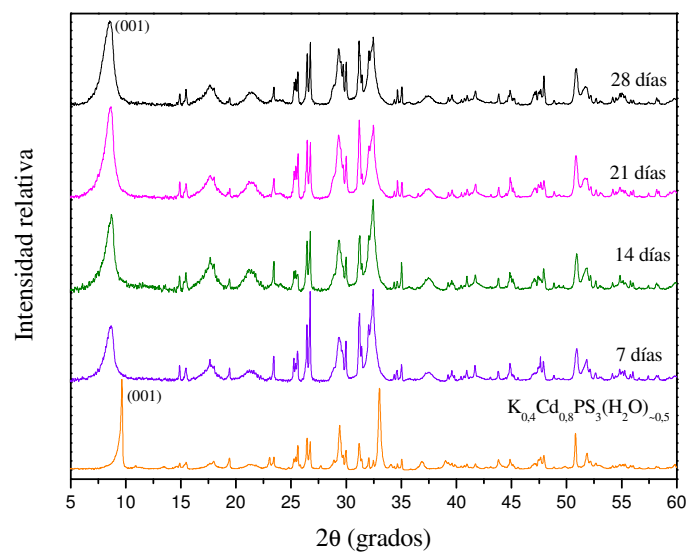


Figura 56. Comparación de los difractogramas de la fase intermedia $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ y los compositos $[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (7 a 28 días de reacción)

4.4.1.3. Discusión sobre la intercalación de los complejos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III) por el método convencional

La intercalación de los complejos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III) se logró mediante una preintercalación del ión potasio en las fases laminares, para luego en una segunda etapa realizar el intercambio catiónico con el respectivo complejo macrocíclico.

De los resultados obtenidos se pueden discutir interesantes conductas de las fases (MnPS_3 y CdPS_3) frente al proceso de intercalación. Se destaca entre ellos la capacidad de intercambio de los huéspedes (ión potasio hidratado y complejos macrocíclicos) en las fases estudias.

Se observa que la fase MnPS_3 exhibe una dependencia entre el tiempo de reacción y el proceso de intercalación variando la composición estequiométrica de los compositos obtenidos. El análisis químico (EDXS y AE) muestran que se obtienen dos composiciones en la intercalación de las especies: $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ ($[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$; $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$) y $[\text{MnL}]^+$ ($[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$; $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$) para la fase de manganeso. Mientras que la fase CdPS_3 presenta una única composición estequiométrica para sus huéspedes $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ ($[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$) y $[\text{MnL}]^+$ ($[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$) independiente al tiempo de reacción.

Esta diferencia en el intercambio puede ser explicada por el mayor carácter iónico de la matriz de MnPS_3 en comparación a la fase CdPS_3 . Se sabe que las moléculas invitadas son mantenidas en el espacio interlaminar por débiles fuerzas como enlaces de hidrógeno e interacciones de tipo van der Waals, a las láminas de sulfuro de la matriz [6, 63]. De acuerdo a esto, la formación del intercalado (composito) depende del balance de las interacciones entre: catión-anión, catión-solvente y catión-catión. Los átomos de azufre cargados (-2) en las láminas MPS_3 delimitan el comportamiento del espacio interlaminar como un medio no polar conduciendo a débiles interacciones anfitrión-huésped lo que favorece interacciones interlaminares.

Al realizar un análisis detallado de los espectros infrarrojo de los compositos, se observa que las especies intercaladas corresponden a los complejos en su forma de cationes macrocíclicos (ausencia de la banda a 1384 cm^{-1}). Los espectros corresponden prácticamente a la superposición de los espectros de la fase intermedia de potasio $\text{K}_{2x}\text{M}_{1-x}\text{PS}_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cd}$) y la

especie huésped ($[\text{Zn}_2\text{L}]\cdot(\text{NO}_3)_2$ o $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$), donde no se observa un desplazamiento de las frecuencias características del complejo macrocíclico ni de la fase laminar, indicativo de interacciones muy débiles entre huésped y anfitrión, el cual se comporta como un contraión.

Los patrones de difracción para todos los compositos sintetizados muestran una distancia interlaminar $d = 10,0 \text{ \AA}$, aumentando en $0,6 \text{ \AA}$ con respecto a la respectiva fase intermediaria.

Para determinar la disposición del complejo macrocíclico entre las láminas de las fases anfitrionas recordemos las características estructurales de los complejos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III). En la sección 4.3.3 se propuso de acuerdo a los resultados obtenidos que el complejo $[\text{Zn}_2\text{L}]\cdot(\text{NO}_3)_2$ presenta una geometría cuadrada plana (ver figura 36 y 42), mientras que el complejo $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$ presenta una geometría octaédrica (ver figura 39 y 43) con dos moléculas de agua coordinadas al centro metálico. Sin embargo, el enlace de las moléculas de agua al centro metálico es de carácter lábil. Debido a este último argumento es que se postula que este enlace se rompe durante el proceso de intercalación quedando finalmente el complejo Mn(III) con una geometría cuadrada plana similar a la del complejo macrocíclico de Zn(II).

Dos orientaciones límites pueden ser consideradas para la disposición de los complejos macrocíclicos en el espacio interlaminar. La primera, que el complejo macrocíclico adopte una posición perpendicular a las laminas del anfitrión y la segunda que el complejo adopte una posición paralela a los planos de la estructura laminar. Considerando las dimensiones propuestas para los complejos macrocíclicos (sección 4.3.3) se sabe que la distancia más larga en los complejos corresponde a la distancia carbono-carbono de los sustituyentes metálicos de los anillos aromáticos (ver figura 44). Esta distancia se puede estimar aproximadamente en 14 \AA . De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, la intercalación del huésped en una orientación perpendicular no es posible, ya que el aumento de la distancia interlaminar determinado a través de la reflexión 001 ($d = 10 \text{ \AA}$) debiese ser considerablemente mayor. Por lo tanto, la posición paralela a las láminas del anfitrión se vislumbra como la posición adoptada por el huésped. Si se considera la estructura plana de los complejos con un espesor aproximado de 1 \AA además los orbitales π de los anillos aromáticos con una distancia de $1,7 \text{ \AA}$ [64], se obtiene un espesor final de aproximadamente $4,5 \text{ \AA}$, correspondiente al radio de Van der Walls del catión macrocíclico. Este espesor concuerda con el aumento del espacio interlaminar experimentado por la fase laminar intermediaria durante el intercambio catiónico. Por lo tanto,

se confirma que las moléculas intercaladas se encuentran paralelas a los planos de la estructura laminar ($Mn_{1-x}PS_3$ o $Cd_{1-x}PS_3$); favoreciendo además las interacciones entre el sistema aromático del ligante macrocíclico y las capas de azufre de la láminas.

El esquema de la figura 57 muestra el aumento de la distancia interlaminar experimentado durante los procesos de intercalación (transferencia e intercambio catiónico).

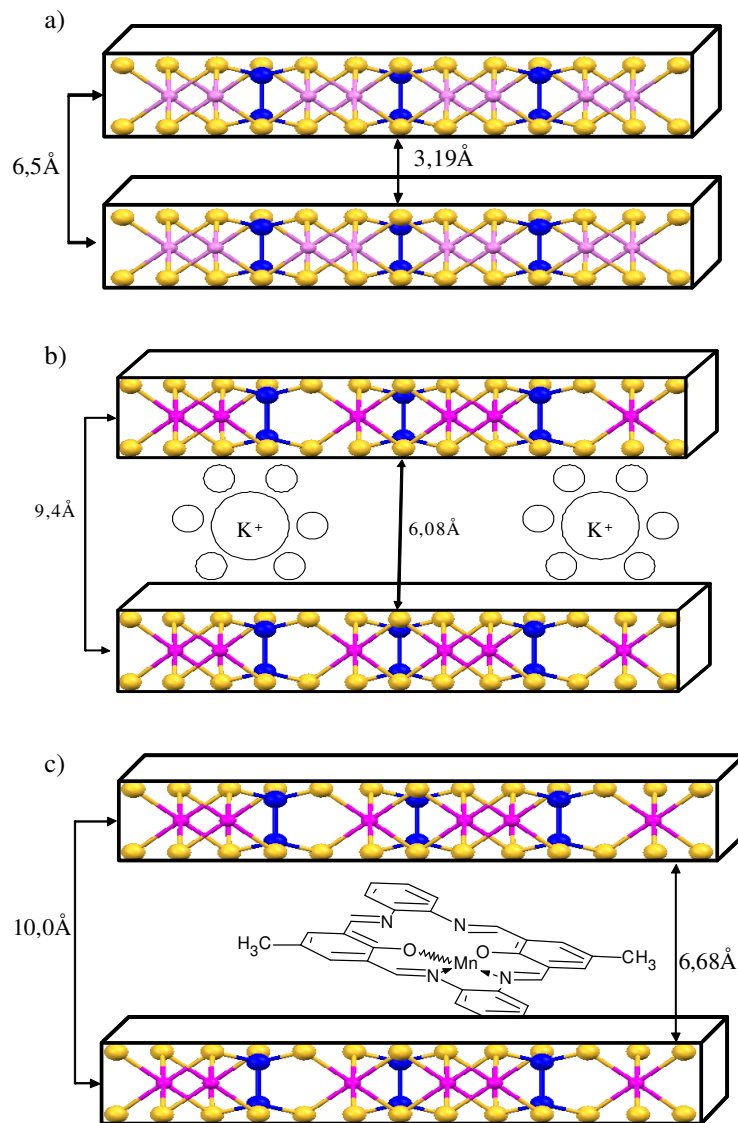


Figura 57. Representación del aumento en la distancia interlaminar debido al proceso de intercalación. a) Fase pura MPS_3 ; b) Fase intermedia $K_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$; c) Compuesto

4.4.2. Caracterización de compositos obtenidos vía radiación de microondas

A continuación se presenta la caracterización de los compositos, obtenidos del intercambio catiónico asistido por radiación de microondas de acuerdo al procedimiento experimental 3.1.4.2. A través de los análisis químicos y estructurales se determinó que la asistencia de microondas es una ruta que permite realizar intercambio catiónico entre dos especies en una matriz laminar.

4.4.2.1. Intercalación del complejo macrocíclico binuclear de cinc (II) vía MO

a) Análisis químico y termogravimétrico de los compositos intercalados con el complejo macrocíclico de cinc vía MO

La tabla 20 resume el resultado del análisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDXS) y análisis elemental (AE) para los compositos sintetizados de la intercalación vía radiación de microondas del complejo de cinc.

El análisis de los resultados entrega la primera evidencia que a través de la radiación MO es posible el intercambio entre el ión potasio y el complejo de cinc. Para el composito $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}Mn_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$, se obtienen porcentajes similares a los obtenidos para la intercalación por método convencional de 7 y 14 días reacción.

Para el composito $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}Cd_{(1-x)}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ también se logra porcentajes similares de composición en comparación con el método convencional.

Tabla 20. Análisis químicos para los compositos intercalados con el complejo de cinc (II) vía radiación de microondas

Composición estequiométrica	AE % peso				EDXS % peso			
	C	H	N	Zn	K	M (Mn, Cd)	P	S
$[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	5,33 ± 0,03	1,49 ± 0,02	1,33 ± 0,02	2,3 ± 0,4	5,1 ± 0,2	21,2 ± 0,4	15,7 ± 0,5	45,9 ± 0,5
$[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	3,20 ± 0,04	1,09 ± 0,06	1,41 ± 0,03	1,5 ± 0,2	5,8 ± 0,2	37,4 ± 0,8	11,4 ± 0,2	36,6 ± 0,3

El análisis termogravimétrico de los compositos intercalados con el complejo de cinc vía MO muestra, al igual que los compositos obtenidos del método convencional, muestra una pérdida de masa bajo los 200° C asociada a las moléculas de agua de la esfera de coordinación del ión potasio. Estas pérdidas se encuentran en el orden de un 7,6 % ($\Delta m_{te0} = 7,50$ %) para la fase de manganeso y de un 3,5 % ($\Delta m_{te0} = 3,40$ %) para la fase cadmio. Sobre los 200° C se observa una pérdida de peso gradual atribuida a la descomposición del complejo intercalado. Las figura 58 y 59 muestran como ejemplo los termogramas del composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$.

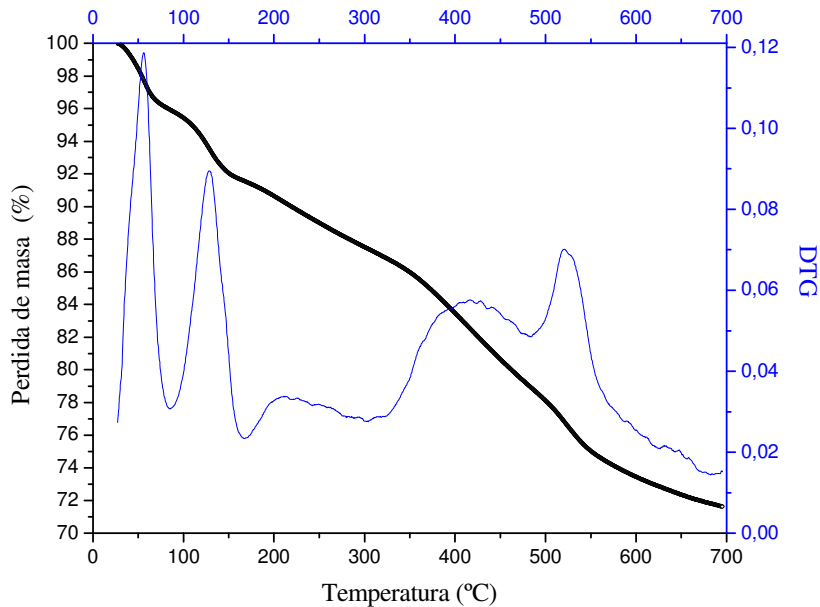


Figura 58. Termogramas del composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$

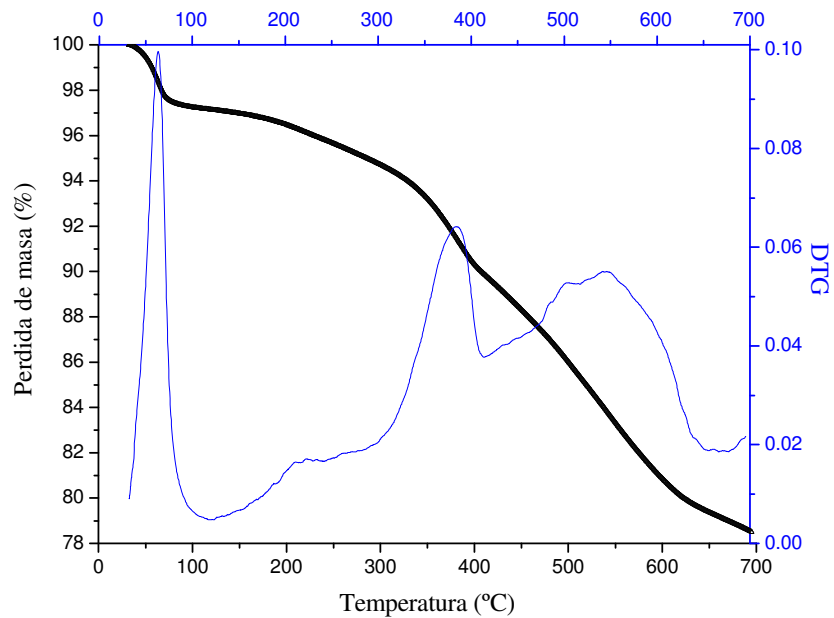


Figura 59. Termogramas del compuesto $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$

b) Análisis vibracional de los compositos intercalados con el complejo macrocíclico de cinc vía MO

El análisis de los espectros infrarrojo de los compositos sintetizados de la intercalación del complejo de cinc vía MO muestran las bandas características atribuidas al complejo macrocíclico y la fase laminar. La tabla 21 resume las principales bandas observadas que dan cuenta del proceso de intercalación para ambas fases.

Tabla 21. Asignación de vibraciones en el infrarrojo para los compositos $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ y $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,03}\text{Cd}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
1655 (f)	v C=N
1385 (d)	δ C-H
756 (d)	v C-H
<i>Composito de Mn</i>	
609 (f)	
592 (h)	v PS_3
557 (f)	
447 (m)	v P-P
<i>Composito de Cd</i>	
598 (f)	v PS_3
553 (f)	
449 (m)	v P-P

Abreviación usadas para la intensidad: f = fuerte, m = media, d = débil, h = hombro

Las figuras 60 y 61 presentan los espectros infrarrojo de los compositos de manganeso y cadmio respectivamente. En ambos espectros se observa el desdoblamiento del estiramiento asimétrico del grupo PS_3 , y las bandas características atribuidas a los grupos C=N y C-H del complejo de cinc.

Se destaca que al igual que en los espectros obtenidos para los compositos del método convencional, la ausencia de la banda a 1384 cm^{-1} , propia del contraión nitrato. Nuevamente sugiere la intercalación de la especie $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ en el espacio interlaminar de la matriz y que el complejo no está adsorbido a la fase laminar intermediaria.

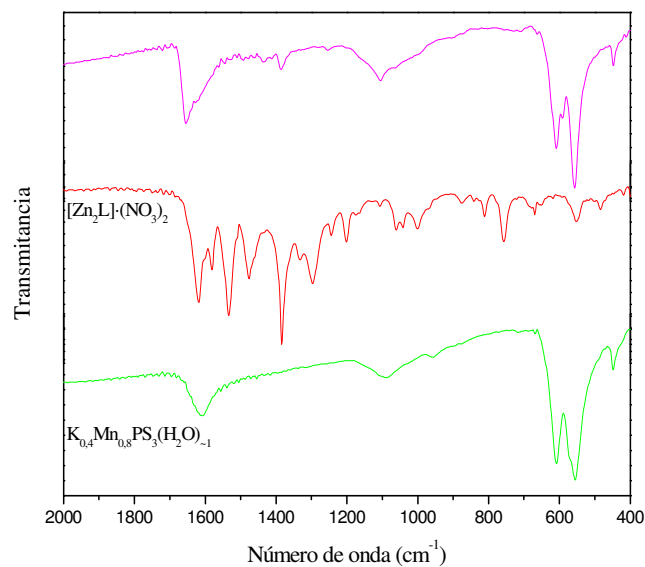


Figura 60. Espectros FT-IR: fase intermediaria $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$ (verde); complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ (rojo), composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (magenta)

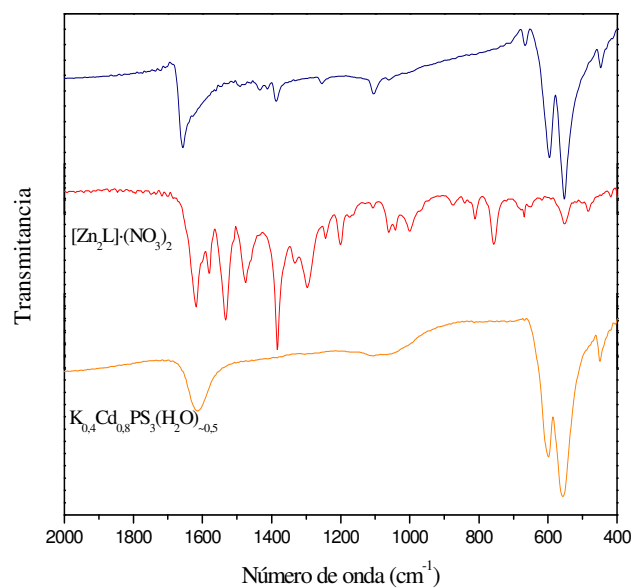


Figura 61. Espectros FT-IR: fase intermediaria $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (naranja), complejo $[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$ (rojo), composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,03}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul)

c) Análisis estructural de los compositos intercalados con el complejo macrocíclico de cinc vía MO

Las figuras 62 y 63, corresponden a los difractogramas de polvo de los intercalados con el complejo $[\text{Zn}_2\text{L}] \cdot (\text{NO}_3)_2$ vía MO en las fases de manganeso y cadmio respectivamente.

En los patrones es posible apreciar que en ambos compositos se ha desplazado la reflexión 001 a 2θ menores, correspondiente a una distancia interlamilar $d = 10,0 \text{ \AA}$, atribuido a la incorporación de la especie $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ en el espacio interlamilar.

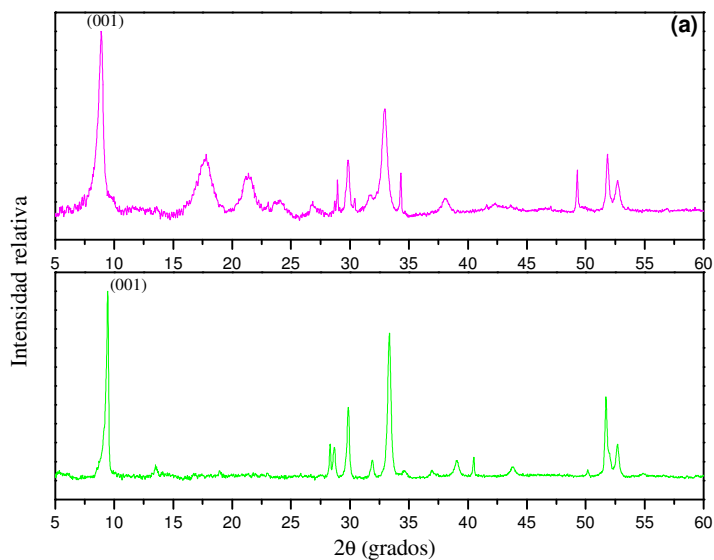


Figura 62. Comparación de los patrones de DRX del compositos $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (magenta) y fase intermedia $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (verde)

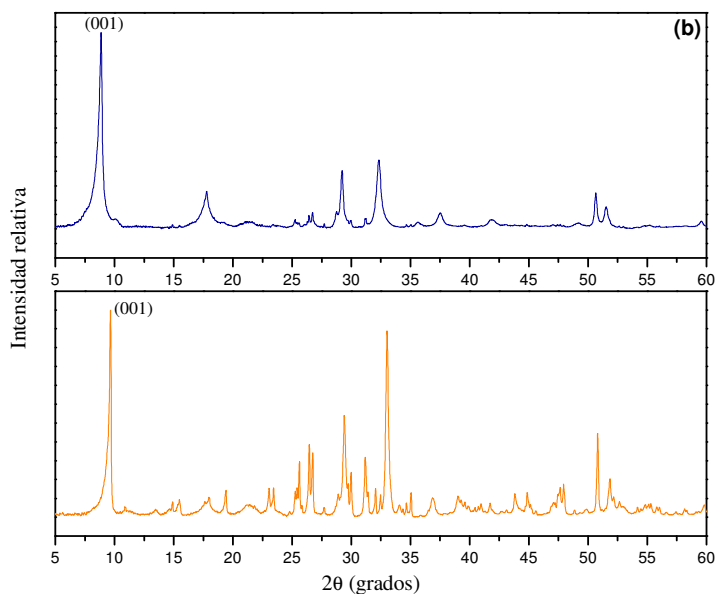


Figura 63. Comparación de los patrones de DRX del compositos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,03}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul), fase intermedia $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (naranja)

4.4.2.2. Intercalación del complejo macrocíclico mononuclear de manganeso (III) vía MO

a) Análisis químico y termogravimétrico de los compositos intercalados con el complejo macrocíclico de manganeso vía MO

La tabla 22 resume el resultado del análisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDXS) y análisis elemental (AE) para los compositos obtenidos por la intercalación vía radiación de microondas del complejo de manganeso (III).

El análisis de los resultados muestra que un intercambio parcial entre el ión potasio y el complejo de manganeso es posible en ambas fases intermedias por radiación MO.

Cabe hacer notar que la composición estequiométrica del complejo intercalado es menor alrededor de un 10 % en ambos compositos en comparación con las composiciones estequiométricas obtenidas para los compositos sintetizados por el método convencional.

Tabla 22. Análisis químicos para los compositos intercalados con el complejo de manganeso (III) vía radiación de microondas

Composición estequiométrica	AE % peso				EDXS % peso			
	C	H	N	Mn	K	M (Mn, Cd)	P	S
$[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$	9,90 $\pm 0,51$	2,03 $\pm 0,10$	3,24 $\pm 0,13$	-	3,4 $\pm 0,1$	$24,8 \pm 0,6$	13,4 $\pm 0,3$	42,7 $\pm 0,5$
$[\text{MnL}]_{0,15}\text{K}_{0,25}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$	7,70 $\pm 0,40$	1,51 $\pm 0,11$	2,73 $\pm 0,14$	2,7 $\pm 0,3$	3,1 $\pm 0,1$	$32,7 \pm 0,4$	11,3 $\pm 0,4$	36,5 $\pm 0,6$

El análisis termogravimétrico de los compositos obtenidos de la intercalación del complejo Mn(III) muestra una pérdida bajo los 200° C asociadas a moléculas de agua coordinadas al ión potasio. Sobre los 200° C las siguientes pérdidas son asignadas a la descomposición del complejo de manganeso (III) intercalado. Las figuras 64 y 65 muestran como ejemplo los termogramas de los composito $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ y $[\text{MnL}]_{0,15}\text{K}_{0,25}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$.

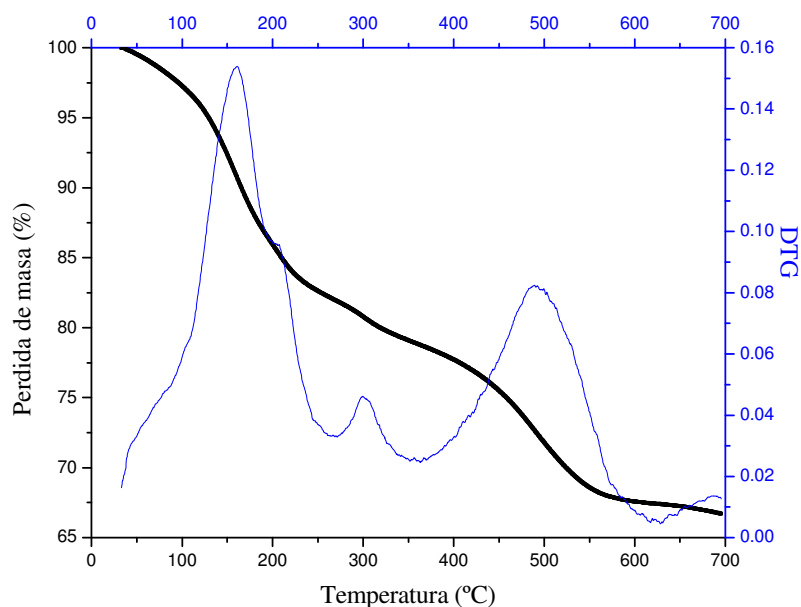


Figura 64. Termogramas del composito $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

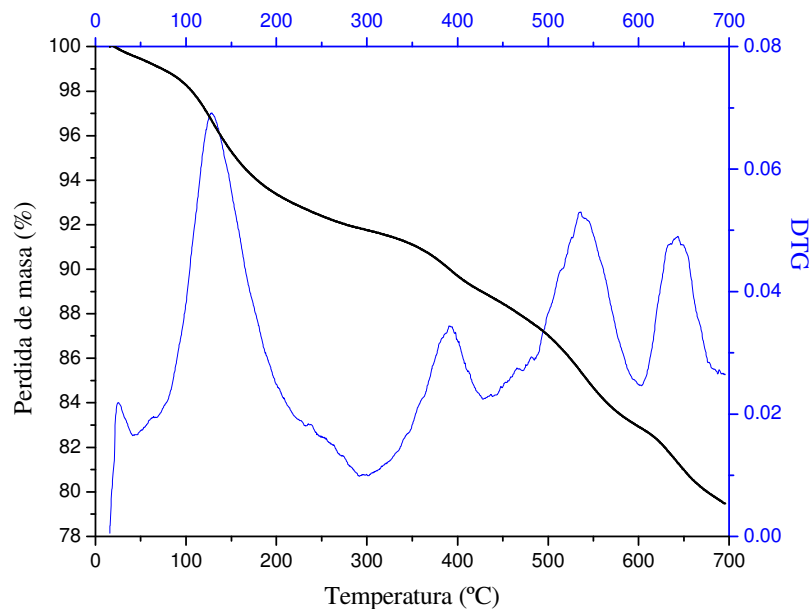


Figura 65. Termogramas del compuesto $[\text{MnL}]_{0.15}\text{K}_{0.25}\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$

b) Análisis vibracional de los compuestos intercalados con el complejo macrocíclico de manganeso vía MO

Las figuras 66 y 67 muestran los espectros infrarrojo de los compuestos intercalados con el complejo de Mn(III) vía radiación de microondas.

Los compuestos presentan el desdoblamiento del estiramiento asimétrico del grupo PS_3 en tres bandas de absorción, además se observan las bandas características atribuidas a los grupos C=N y C-H del complejo de manganeso. Al igual que los compuestos intercalados con el complejo de cinc, no se observa la banda a 1384 cm^{-1} , propia del contraíón nitrato, lo que indica que se ha intercalado la especie $[\text{MnL}]^+$. Las bandas características de los compuestos se resumen en la tabla 23.

Tabla 23. Asignación de vibraciones en el infrarrojo para los compositos $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ y $[\text{MnL}]_{0,15}\text{K}_{0,25}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$

Frecuencia (cm^{-1})	Asignación
1655 (f)	ν C=N
1385 (m)	δ C-H
756 (d)	ν C-H
<i>Composito de Mn</i>	
611 (m)	ν PS_3
590 (m)	
557 (f)	
447 (m)	ν P-P
<i>Composito de Cd</i>	
602 (d)	ν PS_3
584 (d)	
552 (f)	
449 (m)	ν P-P

Abreviación usadas para la intensidad: f = fuerte, m = media, d = débil, h = hombro

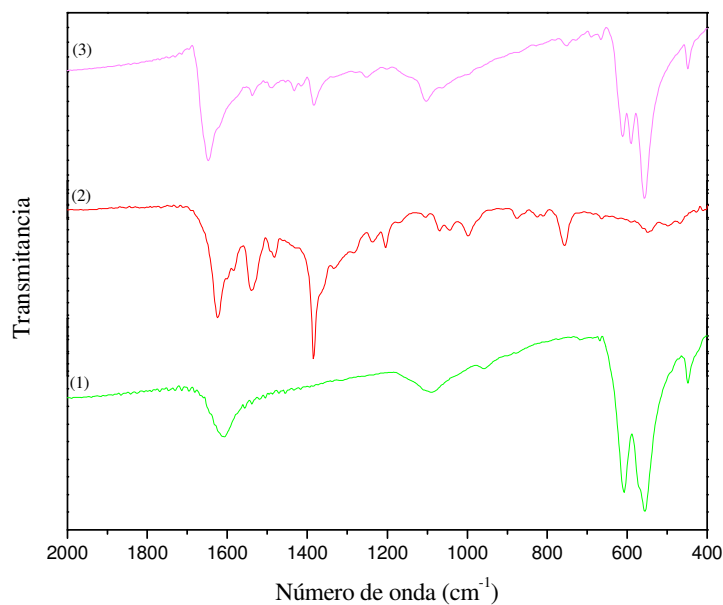


Figura 66. Espectros FT-IR: 1) Precursor $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (verde); 2) complejo $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$ (rojo), 3) composito $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (magenta)

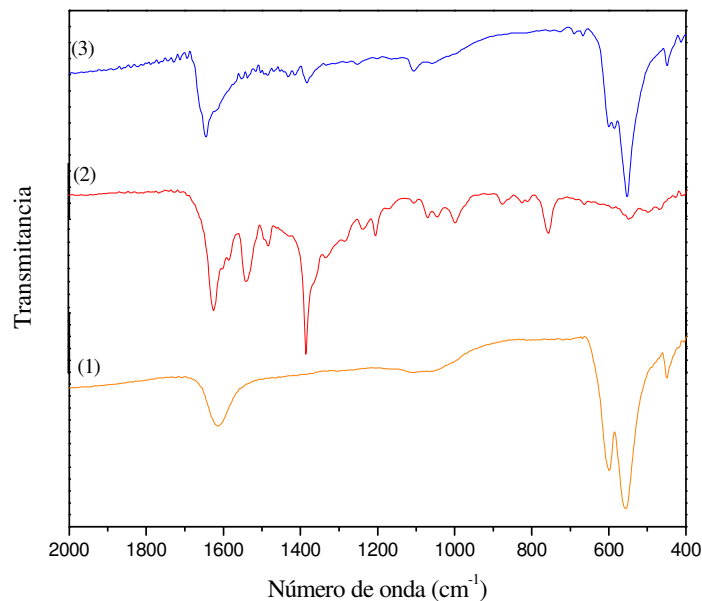


Figura 67. Espectros FT-IR: 1) Precursor $K_{0,4}Cd_{0,8}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (naranja), 2) complejo $[MnL(H_2O)_2] \cdot NO_3(H_2O)$ (rojo), 3) compuesto $[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (azul)

c) Análisis estructural de los compuestos intercalados con el complejo macrocíclico de manganeso vía MO

Las figuras 68 y 69, corresponden a los difractogramas de polvo de los intercalados con el complejo de manganeso vía MO en las fases de manganeso y cadmio respectivamente.

En los difractogramas es posible apreciar que en ambos compuestos se ha desplazado la reflexión 001 a 2θ menores, correspondiente a una distancia interlamina $d = 10 \text{ \AA}$, atribuido a la intercalación de la especie $[MnL]^+$.

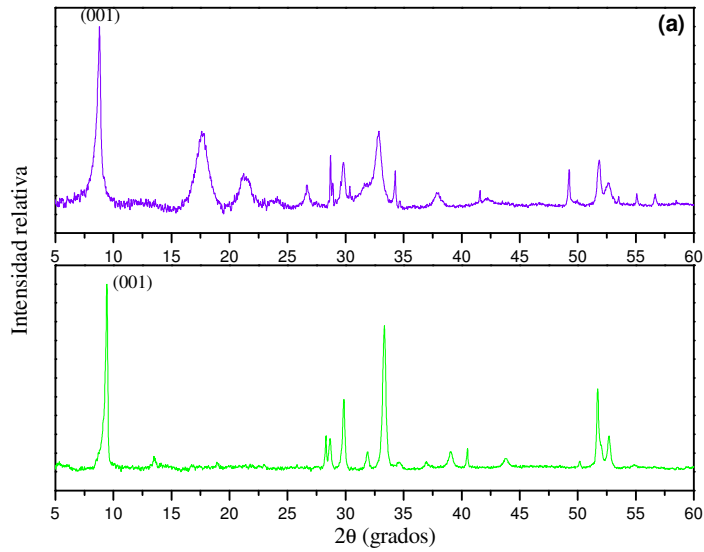


Figura 68. Comparación de los patrones de DRX del compuesto $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (violeta), precursor $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (verde)

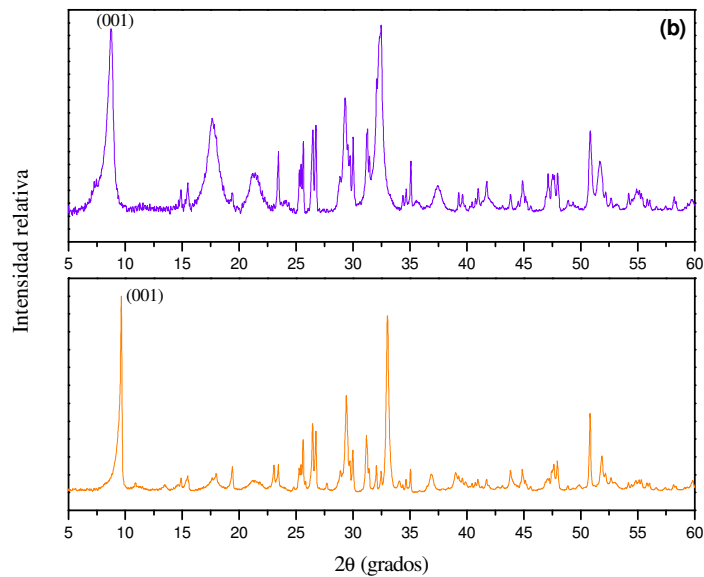


Figura 69. Comparación de los patrones de DRX del compuesto $[\text{MnL}]_{0,15}\text{K}_{0,25}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (azul), precursor $\text{K}_{0,4}\text{Cd}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (naranja)

4.4.3. Discusión de la rutas sintéticas del intercambio catiónico convencional y asistida por radiación de microondas

Como se mencionó en el capítulo de introducción (ver sección 1.1 y 1.2.4), la intercalación de especies voluminosas, como son los complejos macrocíclicos, es posible mediante el proceso de intercambio catiónico. Para esto se realiza la intercalación en dos etapas, la primera corresponde a la transferencia catiónica donde se intercalo un catión monovalente hidratado (K^+) para producir el ensanchamiento del espacio interlamilar, para luego en una segunda etapa realizar el intercambio catiónico, reemplazando el catión por la especie iónica del complejo macrocíclico, y de esta manera obtener los denominados “*Compositos*”.

En este trabajo de tesis se han propuesto dos rutas para llevar a cabo el intercambio catiónico. La primera es el método convencional, de agitación continua por tiempos prolongados, la segunda ruta corresponde a la intercalación asistida por radiación de microondas.

La caracterización química (EDXS, AE) de los compositos muestra que por ambas rutas la intercalación de los complejos macrocíclicos es incompleta, ya que el potasio está presente en todos los compuestos resultantes. Al realizar una comparación de la composición estequiométrica de las fases intercaladas por el método convencional y el método asistido por microondas se puede decir que:

- Compositos sintetizados por la intercalación del complejo $[Zn_2L]^{2+}$: En la fase de manganeso el proceso asistido por MO permite obtener un composito de la misma composición estequiométrica que el generado por el proceso convencional de 7 y 14 días. Mientras que para la fase de cadmio el proceso asistido por MO permite obtener un composito de la misma composición que el generado por el proceso convencional (7 a 28 días de reacción).
- Compositos sintetizados por la intercalación del complejo $[MnL]^+$: La composición estequiométrica para los compositos obtenidos vía radiación de MO es alrededor de un 20 % menor que la composición obtenida por el método convencional.

La caracterización mediante FT-IR de los todos los compositos (convencional y vía MO), muestran las bandas características de los complejos macrocíclicos, atribuidas a las vibraciones de los enlaces C=N, C=C y C-H. Además el estiramiento asimétrico del grupo PS_3 el

cual se desdobra. La presencia de las bandas asignadas a las vibraciones del ligando orgánico de la molécula huésped y la ausencia de la banda del contraión nitrato a 1384 cm^{-1} en todos los compositos, puede ser utilizado como indicativo del hecho de que el complejo se ha intercalado y no es adsorbido en la fases laminares.

La difracción de rayos X sobre muestras de polvo permite reconocer en una primera aproximación el proceso de intercalación. Por lo tanto, el proceso puede ser seguido a través del análisis del desplazamiento de la reflexión 001. El valor de la distancia interlaminares para los compositos de $d = 10\text{ \AA}$, aumentando en $0,6\text{ \AA}$ con respecto a la respectiva fase intermediaria, puede ser observado en todas las muestras obtenidas por ambos métodos de intercalación (convencional y vía radiación de microondas). La disposición de la especie intercalada se presentó paralela a las láminas de la matriz, con una interacción débil anfitrión-huésped lo que favorece interacciones interlaminares (ver sección 4.4.1.3).

Finalmente, al realizar una comparación de los resultados del método convencional versus el método asistido por la radiación de microondas, es posible postular al intercambio catiónico vía radiación de microondas como una buena alternativa de síntesis, de la cual se obtienen compositos de características químicas similares a las obtenidas a través del método convencional, logrando una considerable optimización del tiempo de reacción, reduciendo el proceso de semanas a minutos.

5. CARACTERIZACION MAGNETICA DE LAS FASES MPS_3 ($M = Mn, Cd$) Y SUS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

Uno de los objetivos principales de esta tesis doctoral, es la determinación del efecto del huésped en las propiedades magnéticas de las matrices anfitrionas, además del efecto de éstas sobre los complejos macrocíclicos.

Con el fin de lograr la mayor comprensión del comportamiento magnético en los nuevos compuestos de intercalación, se ha realizado la caracterización de cada una de las fases sintetizadas. Por esto se describen los comportamientos magnéticos de las fases puras, el intermediario de potasio y los compositos, producto de la intercalación de los complejos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III).

5. 1. Caracterización magnética de las fases MPS_3 ($M = Mn, Cd$)

Aun cuando el comportamiento magnético de la fase $MnPS_3$ está informado en la literatura [23, 29-31, 65] se midió la susceptibilidad magnética de la fase preparada en este trabajo para constatar el comportamiento informado en literatura, y así descartar posibles contaminaciones magnéticas.

El comportamiento magnético de la fase $MnPS_3$ se analizó a través de las gráficas de susceptibilidad (χ) en función de la temperatura figura 70 y el inverso de la susceptibilidad (χ^{-1}) en función de la temperatura (figura 71).

La gráfica $\chi(T)$ permite determinar la temperatura de Néel (T_N) y la temperatura máxima, que marca el comienzo de la transición de un comportamiento paramagnético a un comportamiento antiferromagnético al ir disminuyendo la temperatura.

La fase $MnPS_3$ es un sistema antiferromagnético en dos dimensiones, en el cual la temperatura de Néel esta definida como la temperatura en cual la pendiente de la curva $\chi(T)$ es máxima [30]. De acuerdo a esto se determinó la temperatura de Néel obteniéndose un valor de 77 K, mientras que la temperatura del máximo se presenta a 96 K. Este máximo, sobre la temperatura de Néel se atribuye a una interacción espín - espín de corto alcance, el cual es típico para sistemas magnéticos de baja dimensionalidad [30-31].

El aumento de la susceptibilidad bajo los 35 K se atribuye a centros paramagnéticos no acoplados por efecto de los bordes de la lamina [1].

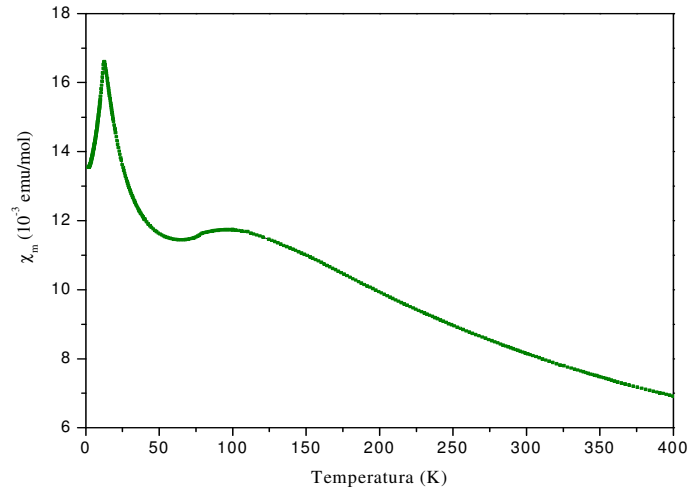


Figura 70. Susceptibilidad magnética (χ_m) en función de la temperatura, de la fase laminar $MnPS_3$

La gráfica del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, $\chi^{-1}(T)$, exhibe un comportamiento lineal en el rango de altas temperaturas (150 – 400 K). Los datos experimentales presentan un buen ajuste con la ley de Curie-Weiss (ecuación 6). Estos corroboran que en este rango de temperatura existe un comportamiento paramagnético de la fase $MnPS_3$. Mediante la extrapolación de la recta, se obtiene el valor de la constante de Weiss, $\theta = -260$ K (“ θ ”, corresponde al valor de corrección que incluye los valores magnéticos, otorgados por interacciones intermoleculares o intramoleculares), lo cual indica la existencia de interacciones antiferromagnéticas en la matriz.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

Ecuación 6

El momento magnético experimental ($\mu_{exp} = 6,03$ MB) determinado mediante la ecuación 7, a partir de la pendiente (m) de la zona lineal de $\chi^{-1}(T)$, muestra un buen acuerdo con el momento magnético teórico “*spin only*” $\mu_{so} = 5,92$ MB (ecuación 8), lo cual implica que el Mn(II) se encuentra en un estado de alto espín ($S = 5/2$).

$$\mu = 2,828\sqrt{C};$$

$$C = 1/m$$

Ecuación 7

$$\mu_{so} = 2\sqrt{S(S+1)}$$

Ecuación 8

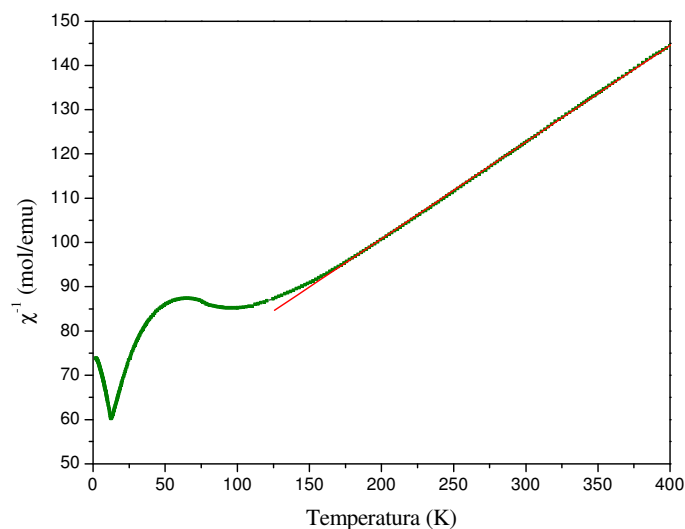


Figura 71. Gráfica χ_m^{-1} (T) de la fase laminar MnPS₃, ajuste lineal en el rango de 150 a 400 K ($y = 57,18 + 0,22 \cdot x$)

Las propiedades de los compuestos de metales de transición dependen de múltiples interacciones. En particular aparece una fuerte repulsión coulombiana entre los ligantes y los orbitales $3d$ que se denomina efecto de *campo cristalino* (C.C). Los cinco orbitales d degenerados para un ión metálico libre (en fase gaseosa), se diferencian energéticamente por el efecto de *campo cristalino*. En una coordinación octaédrica los orbitales se separan en dos grupos: t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) triplemente degenerados de menor energía, cuyos lóbulos apuntan entre los orbitales de los ligantes, y e_g (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) doblemente degenerados de mayor energía, donde sus orbitales apuntan en la dirección de los ejes ortogonales (figura 72).

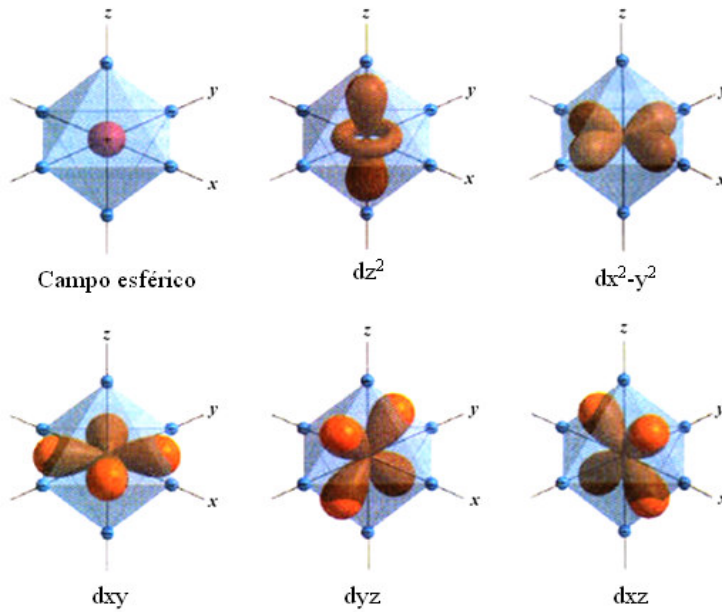


Figura. 72. Distribución espacial de los cinco orbitales d en un campo octaédrico

La fase MnPS_3 presenta el catión Mn(II) con una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^5$; este catión se encuentra rodeado por seis azufres en una coordinación octaédrica regular (ver sección 1.2.2). De acuerdo con el análisis de la susceptibilidad, el Mn(II) en la fase laminar se presenta en un estado de alto espín ($S = 5/2$), lo que implica que los cinco electrones d se encuentran desapareados, generando una separación de orbitales tal como se muestra en la figura 73.a.

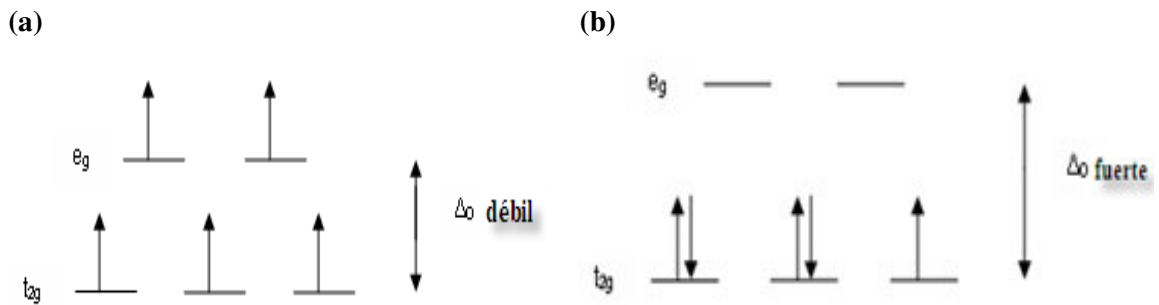


Figura 73. Esquema del campo cristalino octaédrico para el catión Mn(II) a) Configuración de alto espín; b) Configuración de bajo espín

Además al revisar el diagrama de Tanabe-Sugano para la configuración d^5 (figura 74) se observa que el estado espectroscópico fundamental corresponde a ${}^6A_{1g}$. El diagrama además muestra que este estado basal no puede mezclarse con estados de mayor energía, que presenten contribución orbital, ya que esta mezcla está prohibida por la multiplicidad de espín de los estados cercanos. Por lo tanto se suprime completamente una posible contribución orbital.

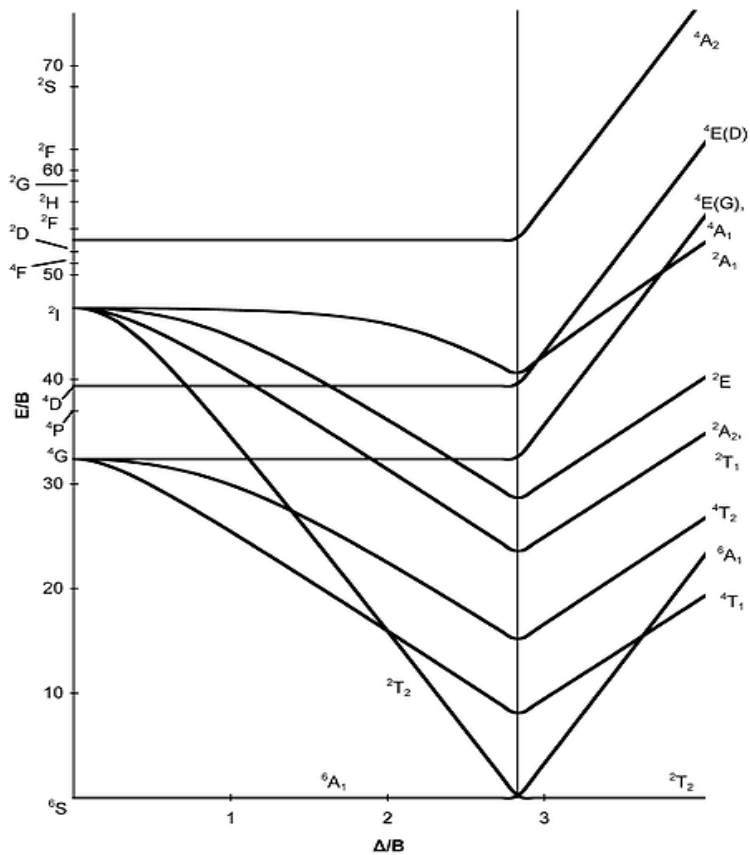


Figura 74. Diagrama Tanabe - Sugano de una configuración octaédrica d^5

Los resultados magnéticos obtenidos para la fase de manganeso se encuentran de acuerdo con lo informado en literatura [1-2, 23, 29-31, 65]. La fase $MnPS_3$ corresponde a un sistema de baja dimensionalidad que presenta un ordenamiento antiferromagnético a bajas temperaturas. La estructura magnética se presenta en la figura 75, donde se muestra el acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos.

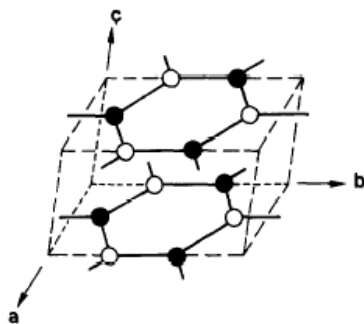


Figura 75. Esquema de la estructura magnética de la fase MnPS_3 . (● = Mn (II), $S = -5/2$; ○ = Mn (II), $S = +5/2$) [31]

La fase de CdPS_3 posee un comportamiento diamagnético, debido a que el cadmio en estado de oxidación + 2 presenta una configuración $[\text{Kr}]4d^{10}$ con todos sus electrones apareados y por ende con un $S = 0$.

5.2. Caracterización magnética de la fase intermedia $\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

5.2.1. Fase $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ sintetizada por método convencional

El comportamiento del intermedio de potasio se estudió a partir de las gráficas del inverso de la susceptibilidad (χ^{-1}), el producto de susceptibilidad por la temperatura (χT) y magnetización en función del campo aplicado. Las gráficas de $\chi^{-1}(T)$ y $\chi T(T)$ muestran una comparación entre la fase pura de MnPS_3 y la fase intermedia de potasio.

En la gráfica de inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, $\chi^{-1}(T)$ (figura 76) se observa que la fase intermedia presenta un comportamiento de acuerdo con la ley de Curie-Weiss en el rango de $75 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$. El valor de la constante de Weiss $\theta = -100 \text{ K}$, revela que las interacciones de tipo antiferromagnético a nivel de lámina persisten en el intermedio de potasio, aunque son más débiles que las existentes en la fase MnPS_3 , debido a la disminución de centros paramagnéticos de Mn(II). Generada por la reacción de transferencia catiónica.

El mínimo que se observa en la gráfica $\chi^{-1}(T)$ de alrededor de los 100 K en la fase pura, no se observa en la fase intermediaria de potasio. Esto también indica que las interacciones antiferromagnéticas son más débiles en este compuesto ($K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$).

En la gráfica de susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura, $\chi T(T)$ (figura 77) se observa con claridad el brusco aumento de la susceptibilidad bajo los 35 K que experimenta el compuesto de intercalación, indicando el inicio de una magnetización espontánea en el sólido ($K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$) [29, 38].

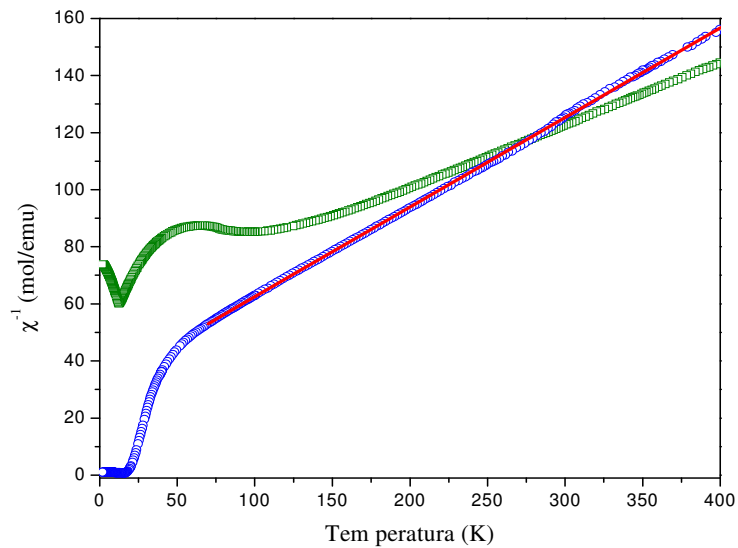


Figura 76. Gráfica comparativa de $\chi^{-1}(T)$, $MnPS_3$ (verde) y $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (azul), ajuste lineal en el rango $75 K < T < 400 K$ ($y = 31,10 + 0,313*x$)

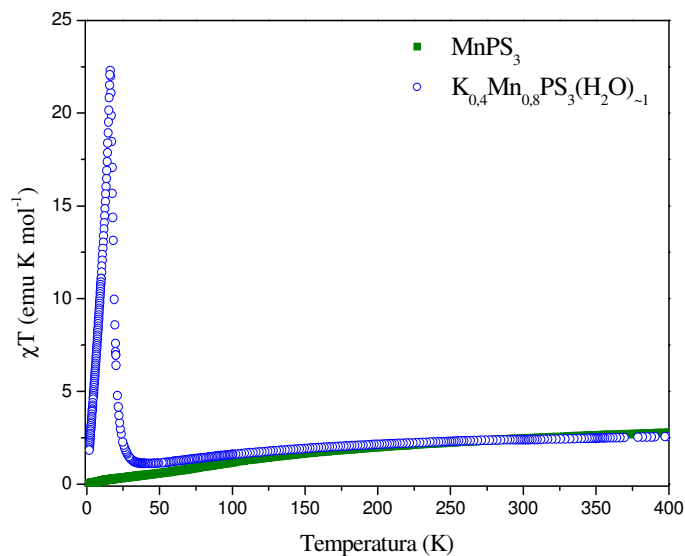


Figura 77. Gráfica comparativa de χT (T), MnPS₃ (verde) y K_{0,40}Mn_{0,80}PS₃(H₂O)₋₁ (azul)

La figura 78 muestra la magnetización del intermediario de potasio a 1,8 K y 20 K. Se observa que a 1,8 K la magnetización se incrementa rápidamente, con una magnetización máxima a un campo de 70 kOe de ~ 2600 emu por mol de manganeso. Mientras que para las medidas realizadas a 20 K, la magnetización se incrementa lentamente hasta ~ 1700 emu por mol de manganeso a 70 kOe. Este resultado da cuenta que la magnetización del intermediario de potasio es solo una fracción del valor teórico, $M_{\text{sat}} \approx 27000$ emu, si se asume que todos los espines del Mn(II) estuviesen paralelos en la lámina [6, 29, 39]. En ninguno de los casos se logra la saturación de la muestra, por lo tanto el valor teórico mencionado no es comparable a los datos obtenidos en este caso.

La figura 79 muestra la curva de histéresis del intercalado de potasio realizada a 1,8 K con un campo aplicado entre +10 y -10 kOe. El ciclo de histéresis es estrecho con una coersividad ~ 350 Oe, característico de materiales ferromagnéticos del tipo imanes blandos [29, 39].

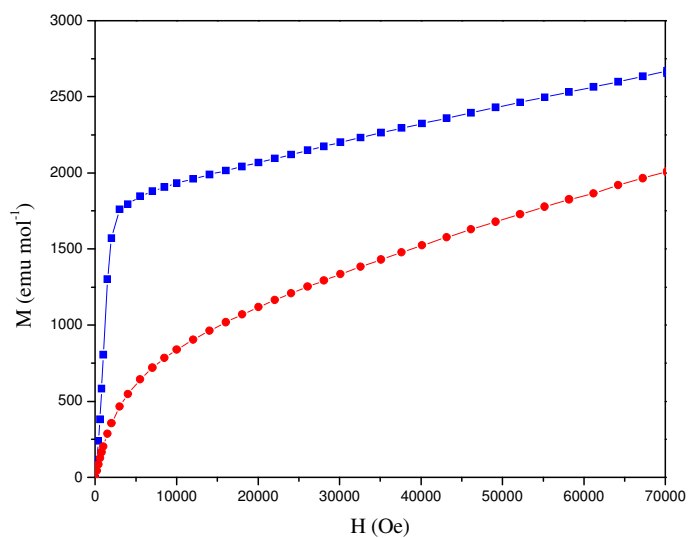


Figura 78. Gráfica M (H) del compuesto $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ a temperaturas de 1,8 K (cuadrados azul) y 20 K (círculos rojos)

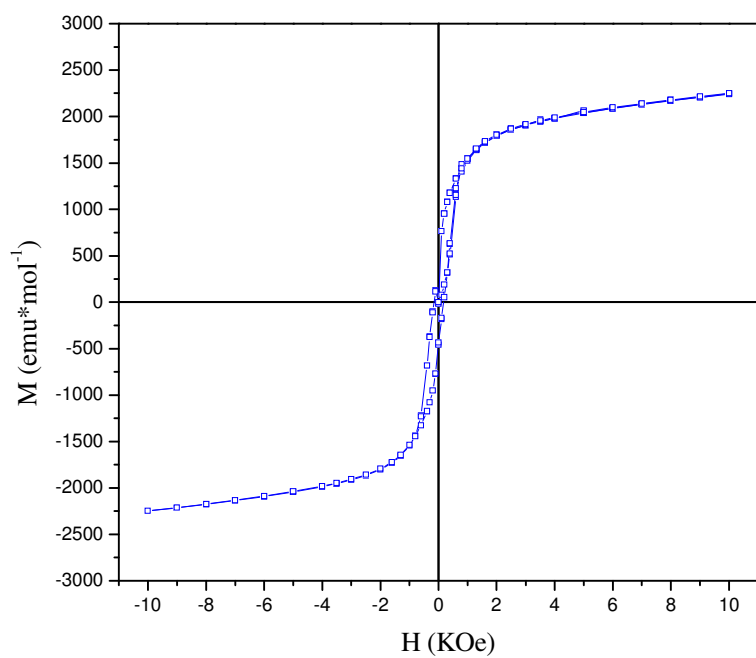


Figura 79. Ciclo de histéresis a 1,8 K del compuesto $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$

El origen del comportamiento magnético para los intercalados del tipo $G_{2x}Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_y$, donde G es un huésped mono-catiónico, no está bien claro. Sin embargo, se han planteado dos hipótesis basadas principalmente en las vacancias provocadas por la remoción de los iones Mn(II) en el proceso de transferencia catiónica. Por lo tanto, un estado ferrimagnético podría derivarse de una compensación incompleta del antiferromagnetismo entre espines vecinos de los Mn(II) en la lámina (antiferromagnetismo frustrado), si es que las vacancias se ordenan como se muestra en la figura 80 (a). Por otra parte si los espines de los iones Mn(II) adyacente no se alinean perfectamente antiparalelos, generando un ángulo de inclinación θ (“canting de espines”) como se observa en la figura 80 (b), se produciría una magnetización neta resultante a 90° a las capas, generando un fenómeno ferromagnético. [6, 39, 63].

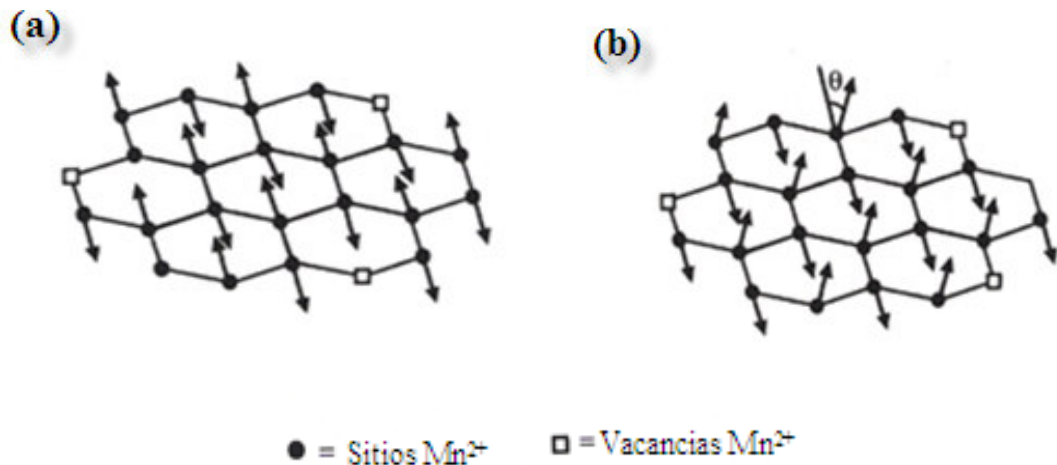


Figura 80. Propuesta del arreglo de los espines para las fases $G_{2x}Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_y$ debido a la magnetización espontánea, (a) antiferromagnetismo frustrado, (b) canting de los espines [63].

De acuerdo a la evidencia experimental obtenida, se puede inferir entonces, que el comportamiento magnético de la fase $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ concuerda con las hipótesis planteadas para huéspedes mono-catiónicos en calcogenofosfatos de metales de transición (MPS_3).

5.2.2. $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ sintetizado por radiación de microondas

Se estudió el comportamiento magnético de los intercalados $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ sintetizados por la radiación de microondas, a potencias de 100 W (*a*), 400 W (*b*) y 800 W (*c*), por un tiempo de 3 minutos.

La figura 81 presenta una gráfica comparativa de $\chi^{-1}(T)$ para los intercalados de potasio (*a*), (*b*) y (*c*), el intermediario $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ sintetizado por el método convencional y la fase pura $MnPS_3$. En la gráfica se observa un brusco cambio en la pendiente alrededor de los 320 K para los intercalados obtenidos por radiación MO.

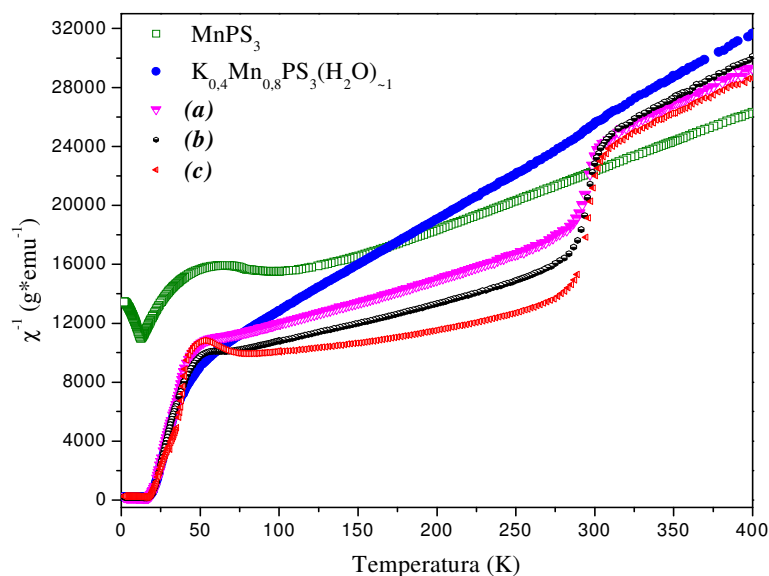


Figura 81. Gráfica comparativa de $\chi^{-1}(T)$ para los intercalados de potasio $K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ asistidos por microondas (*a*) 100 W, (*b*) 400 W, (*c*) 800 W; intermediario convencional $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ y fase pura $MnPS_3$

En la tabla 24 se presenta los valores determinados de la constante de Weiss para los intercalados (*a*), (*b*) y (*c*). Se definieron dos tramos lineales de la curva $\chi^{-1}(T)$, el primer tramo corresponde a $T > 320$ K, el segundo tramo se encuentra entre 100 K $< T < 270$ K.

Tabla 24. Constante de Weiss para los intercalados de potasio **(a)**, **(b)** y **(c)**

Compuesto	100 K < T < 270 K	T > 320 K
	θ K	θ K
$K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ (a)	-281	-181
$K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ (b)	-293	-137
$K_{-0,4}Mn_{-0,8}PS_3(H_2O)_y$ (c)	-355	-177

El análisis de los resultados magnéticos muestra que los intercalados obtenidos por radiación de microondas poseen un comportamiento dual entre la fase pura de $MnPS_3$ y la fase intermediaria $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$. Una clara evidencia son los valores de la constante de Weiss, en el rango de alta temperatura ($T > 270$ K) el valor de la constante de Weiss posee un valor promedio para los intercalados de $\theta \approx -165$ K, el cual es próximo al valor extrapolado para el precursor de potasio convencional ($\theta = -100$ K). Mientras que el rango de temperatura entre los 100 K a 270 K, permite obtener un valor promedio de la constante $\theta \approx -310$ K, más cercano al valor obtenido para la fase pura $MnPS_3$ ($\theta = -260$ K).

La gráfica de susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura, $\chi T(T)$ (figura 82) muestra a bajas temperaturas ($T < 50$ K) como los intercalados **(a)**, **(b)** y **(c)** experimentan un aumento en la susceptibilidad, igual como se observa en el intercalado de potasio del método convencional. Este fenómeno como ya se mencionó se atribuye a la remoción de los iones $Mn(II)$ por el proceso de transferencia catiónica, generando la no compensación de espines por la presencia de vacancias (ver sección 5.2.1).

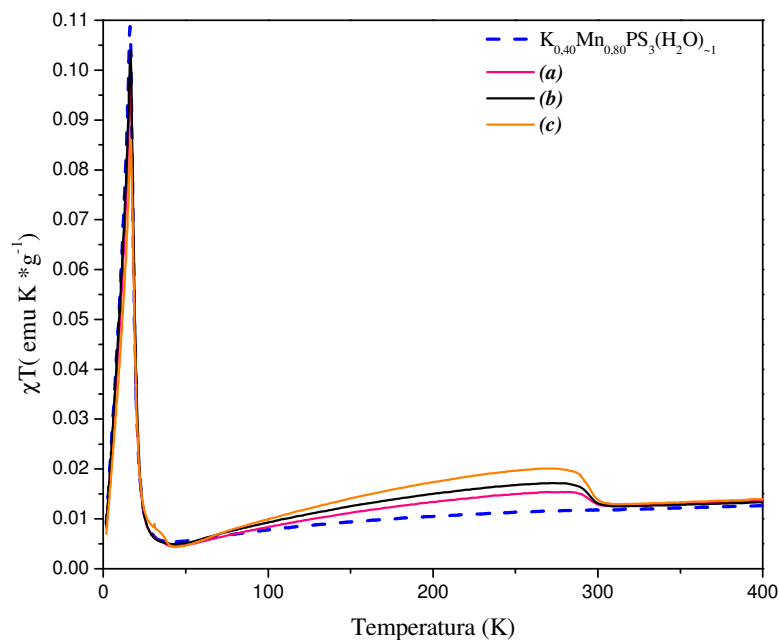


Figura 82. Gráfica comparativa de $\chi T(T)$ para los intercalados $\text{K}_{-0,4}\text{Mn}_{-0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_y$ asistidos por microondas (a) 100 W, (b) 400 W, (c) 800 W y $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ sintetizado por el método convencional

Finalmente, el complemento de la caracterización química (ver sección 4.2.4) y el análisis de las medidas magnéticas para los intercalados de potasio vía radiación de microondas permite concluir que, a través de este método de intercalación no se obtiene un producto homogéneo generando una mezcla entre las respectivas fases puras y los intercalados de potasio. Por lo cual se descartó realizar el proceso de intercambio catiónico en fases intermedias de potasio con el complejo macrocíclico, obtenidas con la asistencia de radiación de microondas.

5.3. Caracterización magnética de los compositos obtenidos de la intercalación de los complejos de cinc (II) y manganeso (III)

5.3.1. Comportamiento magnético de los compositos intercalados con el catión macrocíclico $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$

Se realizaron las medidas magnéticas de los compuestos: $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**1**), $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**2**), obtenidos por el método convencional y el compuesto $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**3**) obtenido vía radiación de microondas. Las figuras 83, 84 y 85 muestran las gráficas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para los compositos (**1**), (**2**) y (**3**) respectivamente. En ellas es posible observar un comportamiento antiferromagnético, lo cual se ve reflejado en los valores de la constante de Weiss negativos. Estos valores al igual que en la fase intermediaria de potasio son menores en comparación con la fase pura MnPS_3 . La tabla 25 muestra un resumen de los parámetros magnéticos obtenidos experimentalmente para los compuestos (**1**), (**2**) y (**3**).

Tabla 25. Parámetro magnético de los compositos (**1**), (**2**) y (**3**)

Compuestos	θ (K)
$[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (1)	-128
$[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (2)	-143
$[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (3)	-128

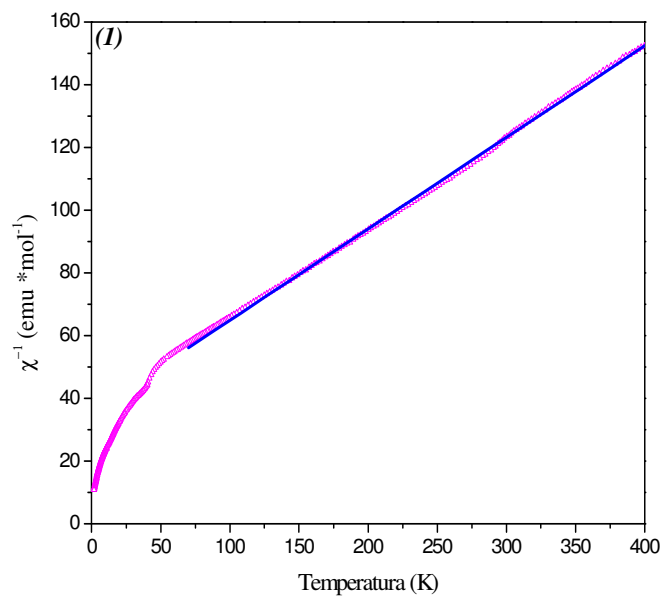


Figura 83. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del compuesto [Zn₂L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS₃(H₂O)₋₁ (1); ajuste lineal en el rango de temperatura de 75 a 400 K ($y = 36,77 + 0,288*x$)

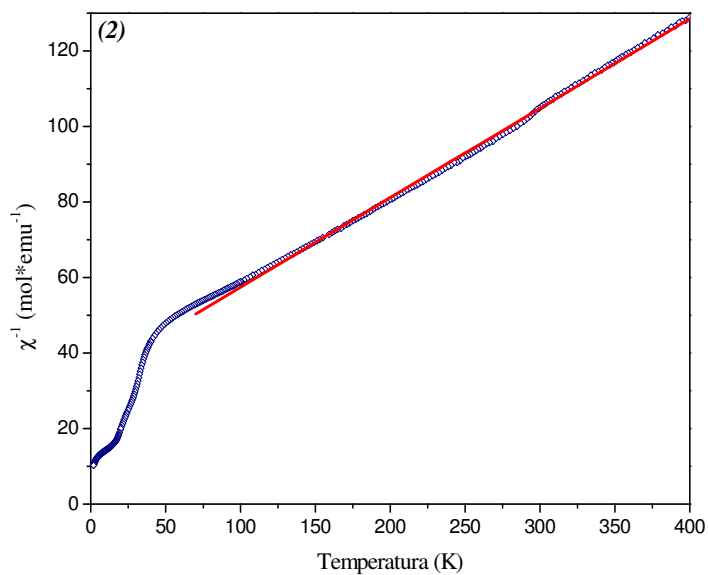


Figura 84. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del compuesto [Zn₂L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS₃(H₂O)₋₁ (2); ajuste lineal en el rango de temperatura de 75 a 400 K ($y = 33,76 + 0,237*x$)

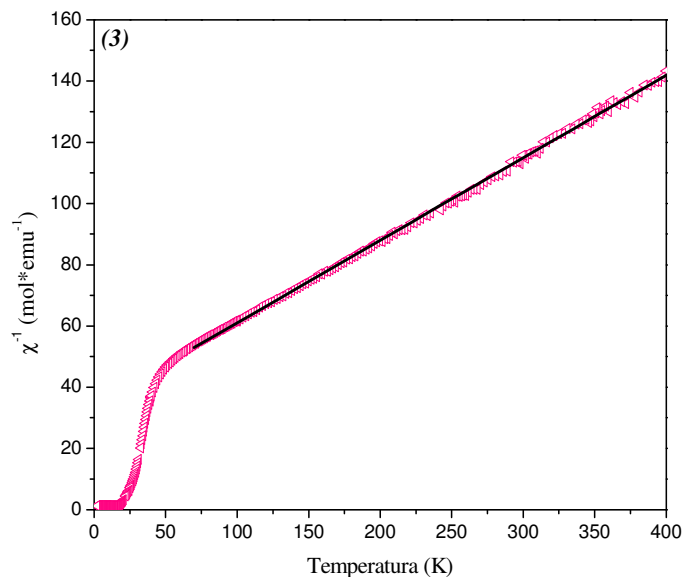


Figura 85. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del compuesto $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (3); ajuste lineal en el rango de temperatura de 75 a 400 K ($y = 34,09 + 0,267*x$)

La figura 86, muestra una comparación de las curvas de $\chi T(T)$ para los compósitos (1), (2) y (3). En la gráfica se observa una constante disminución del producto χT al bajar la temperatura, lo cual corrobora el comportamiento antiferromagnético en los compósitos. En la zona de baja temperatura ($T < 50$ K), el compuesto (2) presenta un leve aumento del valor χT , mientras que el compuesto (3) muestra un brusco aumento en el valor del producto χT . Este comportamiento a baja temperatura es evidencia de una magnetización espontánea bajo T_C (temperatura de Curie) de 40 K en estos dos compósitos, fenómeno observado en el precursor de potasio.

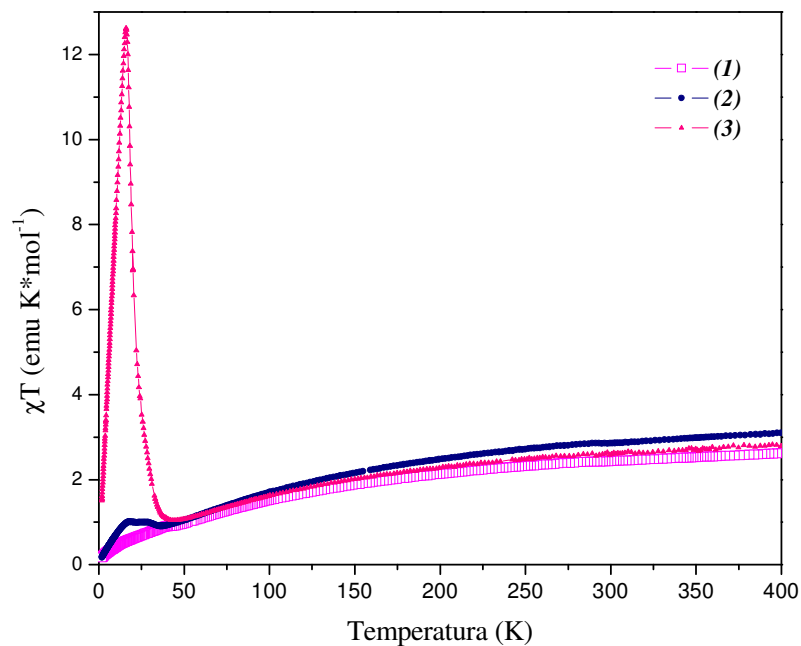


Figura 86. Gráfica de $\chi T(T)$ para los composites: $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (1), $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (2) y $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (3)

Las medidas de magnetización a 1,8 K con un campo aplicado entre +10 y -10 kOe, para los composites (1), (2), (3) y la fase precursora de potasio ($\text{K}_{0,4}\text{Mn}_{0,8}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$) se presentan en la figura 87. El compuesto (3) al igual la fase precursora de potasio muestra un rápido aumento de la magnetización a valores bajos de campo magnético hasta 2,5 kOe, mientras que los compuestos (1) y (2) presentan un comportamiento paramagnético.

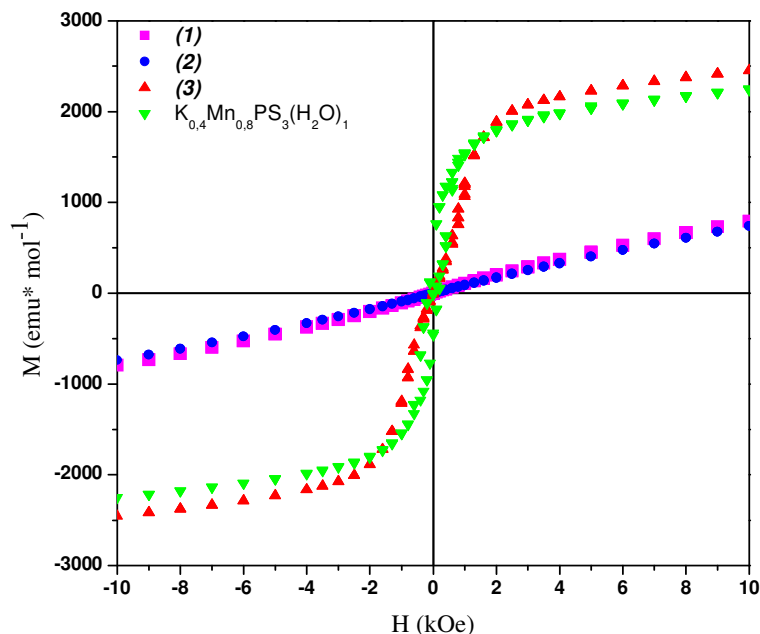


Figura 87. Gráfica de $M(H)$ para los compositos: $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (1), $[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (2), $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (3) y la fase intermedia de potasio $K_{0,4}Mn_{0,8}PS_3(H_2O)_{-1}$.

Los resultados expuestos, muestran que el composito (3) sintetizado vía MO conserva un arreglo de espines similar al de la fase intermedia de potasio $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$, responsable de la magnetización espontánea (ver sección 5.2.1). Por otra parte, para los compositos (1) y (2), obtenidos por el método convencional, desaparece la magnetización. Este fenómeno, puede ser atribuido al largo período de tiempo necesario para la reacción de intercalación convencional, lo que generaría un reordenamiento de las vacancias producidas por la remoción de Mn(II) en el proceso de transferencia catiónica, perturbando así la simetría local de los centros de manganeso en las láminas $MnPS_3$ de tal manera que se logra la compensación entre los espines, y por lo tanto la pérdida de la magnetización espontánea.

Para el composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ sintetizado por el método convencional y $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ sintetizado vía radiación de MO, no se realizaron medidas magnéticas debido a que la fase ($CdPS_3$) y el huésped ($[Zn_2L] \cdot (NO_3)_2$) presentan un comportamiento diamagnético.

5.3.2. Comportamiento magnético de la especie molecular de Mn(III), $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$

Para comprender el comportamiento magnético de los composites obtenidos de la intercalación del complejo macrocíclico de Mn(III) es fundamental conocer el comportamiento magnético que presenta el huésped $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$ previo a su intercalación. A continuación se presenta una descripción de la estructura electrónica del catión Mn(III).

El complejo macrocíclico $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$ presenta al catión manganeso en su estado de oxidación (III). Este posee una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^4$ con una disposición de alto espín ($S = 2$). Esto implica que uno de los orbitales degenerados e_g está vacío, situación energéticamente inestable. Esto conlleva a una estabilización del orbital e_g ocupado y una desestabilización del orbital e_g vacío. Por lo tanto, aparece un nuevo esquema de energía de los orbitales que da lugar a un octaedro distorsionado; este fenómeno se denomina *efecto Jahn-Teller*. Esta distorsión permite minimizar la energía del conjunto como se bosqueja en la figura 88.

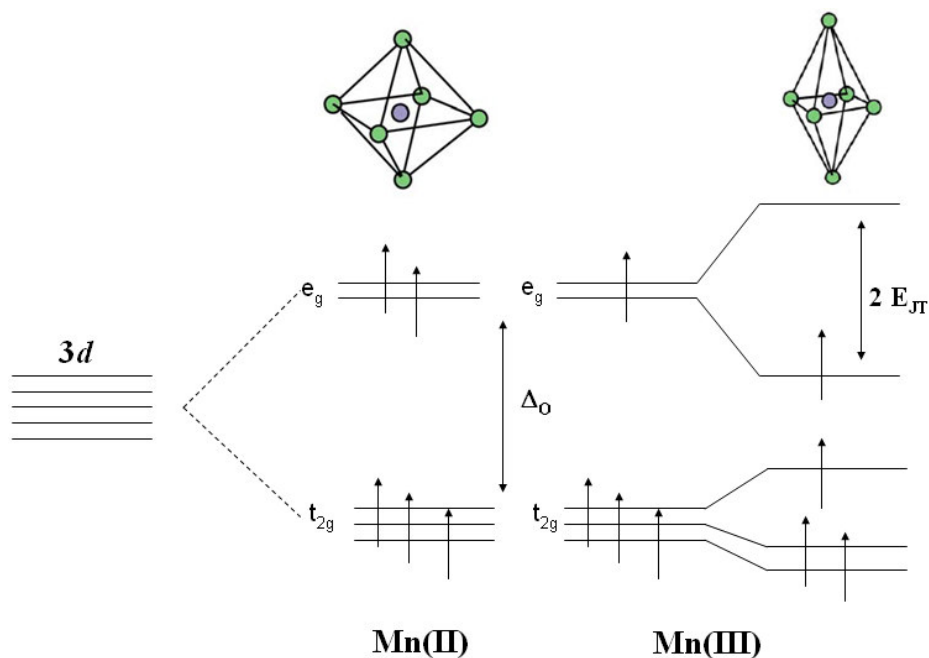


Figura 88. Esquema de la configuración electrónica en un campo octaédrico simétrico de Mn(II) y Mn(III); a la derecha del esquema efecto Jahn-Teller

El paramagnetismo se produce por electrones desapareados, donde cada electrón tiene un momento magnético con un componente asociado con el momento angular de espín del electrón y un segundo componente asociado con el momento angular orbital [66]. Para muchos compuestos con iones metálicos de la primera fila del bloque *d* se puede ignorar el segundo componente, y el momento magnético puede considerarse que está determinado por el número de electrones desapareados. Este es el denominado momento magnético “*spin only*” utilizado en la fase pura MnPS₃ y la fase intermediaria K_{0,40}Mn_{0,80}PS₃(H₂O)₋₁ (ver sección 5.1 y 5.2.1).

El comportamiento magnético del huésped [MnL(H₂O)₂]₂·NO₃(H₂O), se estudia a partir de las gráficas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura (figura 89) y el producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura (figura 90).

Al analizar la curva de inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura $\chi^{-1}(T)$ se observa un buen ajuste con la ley de Curie prácticamente en todo el rango de temperatura, asociado a un comportamiento paramagnético. El momento magnético experimental ($\mu_{\text{exp}} = 5,55$ MB), determinado de la pendiente de la curva difiere del valor calculado a partir de la expresión del momento magnético “*spin only*” $\mu_{\text{so}} = 4,90$ MB (ecuación 8), mientras que el momento magnético calculado a partir de las contribuciones de espín y orbital (ecuación 9) muestra un buen acuerdo con el valor calculado ($\mu_{\text{ef}} = 5,50$ MB), considerando una configuración de alto espín ($S = 2$) [66]. Sin embargo, esta fórmula es válida solo para los iones libres y no siempre puede ser utilizada para el cálculo de los momentos magnéticos de los complejos de los iones de los metales de la primera serie de transición

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

Ecuación 9

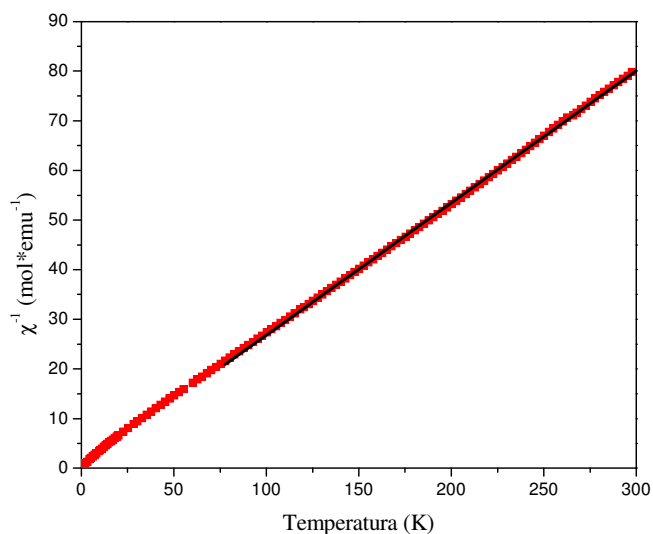


Figura 89. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del complejo macrocíclico $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$, ajuste lineal en el rango de temperatura de $75 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ ($y = 0,133 + 0,267*x$)

Se sabe que para que un electrón tenga momento angular orbital, debe ser posible transformar el orbital que ocupa en un orbital degenerado totalmente equivalente por rotación. En un complejo octaédrico los tres orbitales t_{2g} pueden interconvertirse por rotación de 90° ; mientras que los orbitales e_g , que tienen diferente forma, no pueden interconvertirse (ver figura 72) y por lo tanto los orbitales e_g no debiesen presentar momento angular orbital. En un campo octaédrico de alto espín d^4 , como el del complejo macrocíclico de Mn(III), existen electrones con el mismo espín en d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} y por lo tanto no existirá contribución orbital. Sin embargo, al analizar la gráfica $\chi T(T)$ del complejo $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$ se observa una disminución del producto χT a medida que baja la temperatura. Por cuanto el complejo en estudio es mononuclear no se puede estar en presencia de un fenómeno antiferromagnético intramolecular. Por lo tanto, esta disminución puede ser atribuida al hecho que el estado espectroscópico real del sistema no estuviera descrito por la configuración electrónica pura del estado fundamental “no magnético” 5E_g (figura 88), existiendo mezcla con el estado excitado $^5T_{2g}$, que si tiene contribución orbital (figura 91). La posibilidad de mezcla de estados podría explicar la forma de la curva mostrada en la gráfica 90, en la cual se observa una disminución del producto χT para el complejo en estudio [67-69].

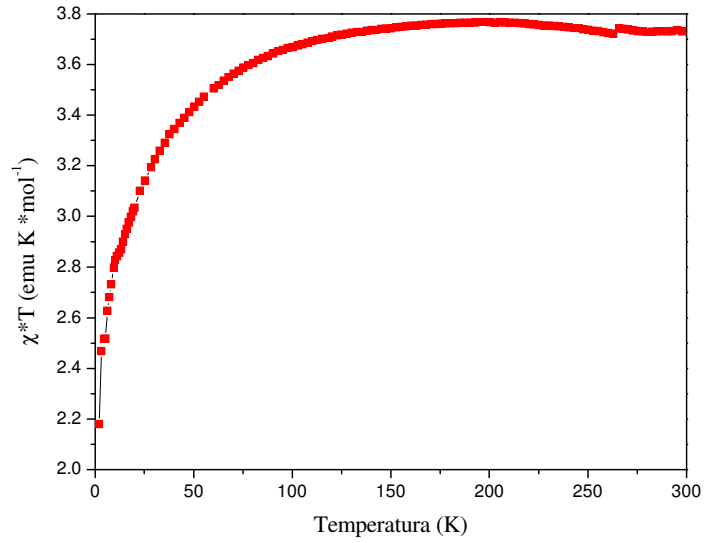


Figura 90. Gráfica de $\chi T(T)$ del complejo $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$

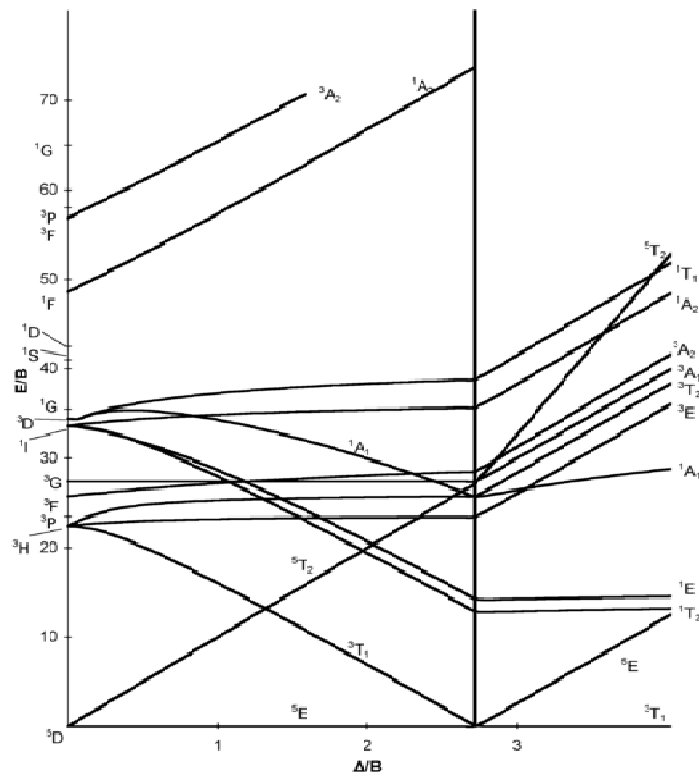


Figura 91. Diagrama Tanabe – Sugano para configuración octaédrica d^4

5.3.3. Comportamiento magnético de los compositos intercalados con el catión macrocíclico $[\text{MnL}]^+$

En la sección anterior se analizó el comportamiento magnético del complejo de manganeso (III) previo a su intercalación. Sin embargo, se debe considerar que durante el proceso de intercalación (intercambio catiónico) el complejo de manganeso (III) sufre un cambio en su geometría debido a la pérdida de las moléculas de aguas coordinadas en posición axial al centro metálico de Mn(III) (ver sección 4.4.1.3 y 4.4.3). Este enlace de carácter débil en comparación a los que presenta el ligante macrocíclico en posición ecuatorial hace que el complejo experimente una *distorsión tetragonal* (alargamiento de los enlaces de los ligandos axiales) hasta una situación límite (figura 92). Si a un complejo octaédrico se le aplica una distorsión tetragonal a lo largo del eje z, es decir, un alargamiento según el eje z y un acortamiento o compresión de los ligandos según los ejes x e y, se reduce la energía del orbital d_{z^2} y en menor medida la de todos los orbitales d de componente z (dxz y dyz), aumentando la energía de los orbitales que tienen componentes x e y, dx^2-y^2 y dxy [66] (figura 93). La distorsión tetragonal se presenta en complejos octaédricos en los que hay electrones ocupando los orbitales e_g , como el complejo $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})$. La distorsión tetragonal llega al límite en los complejos que pierden los dos ligandos en el eje z, dando lugar a complejos tetracoordinados de geometría plano-cuadrada, como ocurriría con el catión macrocíclico $[\text{MnL}]^+$ durante el proceso de intercalación.

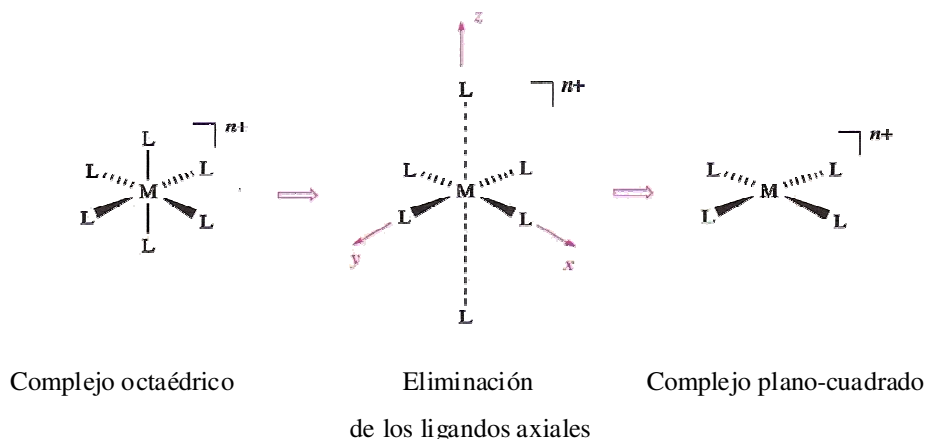


Figura 92. Representación de un complejo plano cuadrado a partir de complejo octaédrico distorsionado

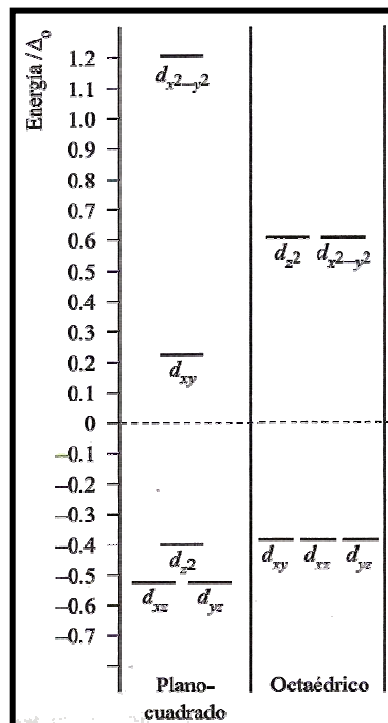


Figura 93. Diagrama de desdoblamiento del campo cristalino plano cuadrado y octaédrico

5.3.3.1. Análisis magnético de los compositos $[\text{MnL}]_a\text{K}_b\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$

Para realizar un análisis correcto del comportamiento magnético de los compositos sintetizados a partir de la fase intermediaria $\text{K}_{0,40}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ estos pueden ser considerados como sistemas *magnéticamente diluidos*, donde el catión macrocíclico paramagnético se encuentra diluido en una matriz laminar diamagnética, y en presencia de iones potasio remanentes. Por lo tanto, el comportamiento magnético observado de los compositos $[\text{MnL}]_a\text{K}_b\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ se debe exclusivamente a la presencia del huésped ($[\text{MnL}]^+$), ya que la fase intermediaria de cadmio, al igual que los iones potasio, posee un comportamiento diamagnético ($S = 0$).

El análisis de las medidas magnéticas de los compositos: $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (4), sintetizado por el método convencional y $[\text{MnL}]_{0,15}\text{K}_{0,25}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (5), sintetizado vía radiación de microondas, se realiza a través de las gráficas del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura, y el producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura.

Las curvas $\chi^{-1}(T)$ para ambos compositos (figura 94 y 95) no muestran un comportamiento lineal de acuerdo a lo esperado para un compuesto mononuclear paramagnético (ley de Curie). Con esto se demuestra que la fase de cadmio usada para intercalar el complejo macrocíclico afecta el comportamiento magnético originalmente observado.

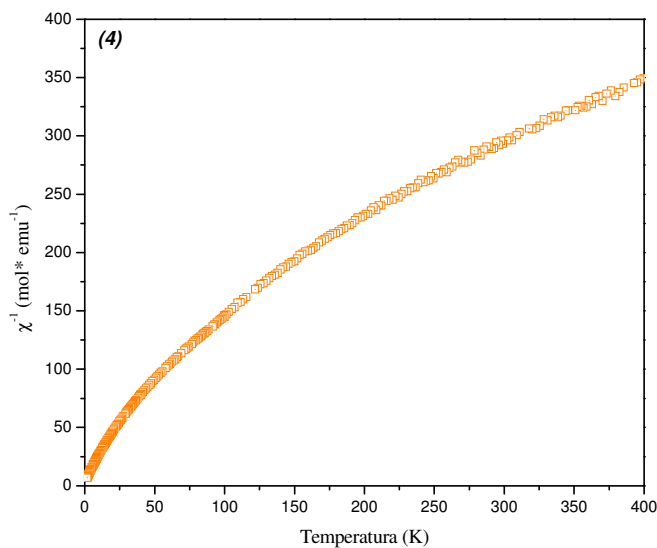


Figura 94. Gráfica de $\chi^{-1}(T)$ del composito $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (4)

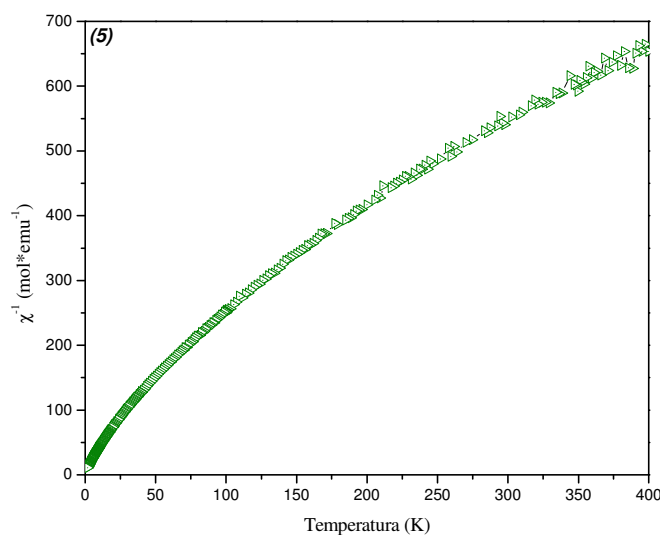


Figura 95. Gráfica de $\chi^{-1}(T)$ del composito $[\text{MnL}]_{0,15}\text{K}_{0,25}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (5)

La gráfica $\chi T(T)$ de ambos compositos (figura 96 y 97) muestra una continua disminución del producto χT al ir bajando la temperatura. Recordemos que el comportamiento magnético de los compositos es de exclusiva responsabilidad del huésped, aun cuando este comportamiento se ve afectado por la presencia de los azufres de las láminas. Hemos visto en la sección 5.3.2 que el huésped posee una mezcla de estados espectroscópico 5E_g y $^5T_{2g}$, lo que podría explicar la disminución en los valores χT , por la existencia de una contribución orbital existente en el estado $^5T_{2g}$. Sin embargo, el complejo macrocíclico ha experimentado una disminución en su simetría durante el proceso de intercalación lo que llevaría a un cambio del desdoblamiento de los estados. Hay que tener en cuenta que el complejo macrocíclico inicial completa su esfera de coordinación con dos moléculas de agua en posiciones apicales, las cuales pierde en el proceso de intercalación. Al estar intercalado, las posiciones apicales de esta especie pasan a ser los átomos de azufre de las láminas. Esto obviamente modifica el campo cristalino del entorno inmediato de los iones de Mn(III), y por ende sus propiedades magnéticas.

La tabla 26 muestra el valor del producto χT de los compositos (4) y (5) a una temperatura de 298 K.

Tabla 26. Parámetros magnéticos de los compositos (4) y (5)

Compuestos	χT
$[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (4)	1,007
$[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (5)	0,551

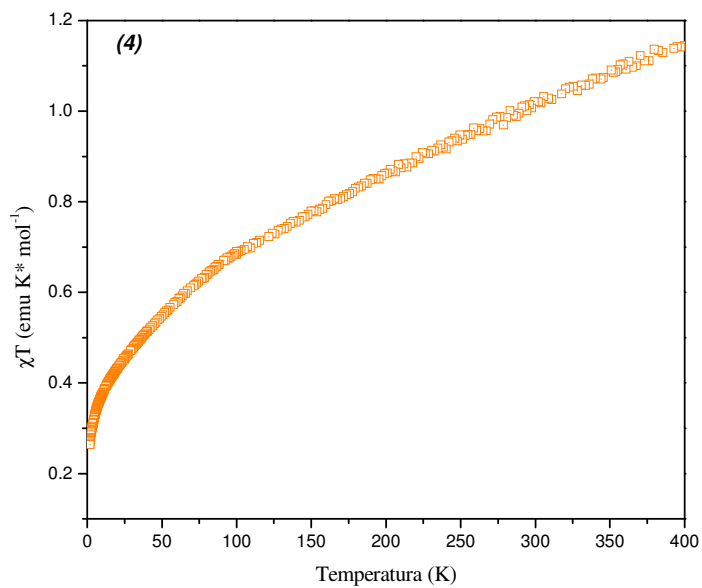


Figura 96. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto [MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS₃(H₂O)_{-0,5} (4)

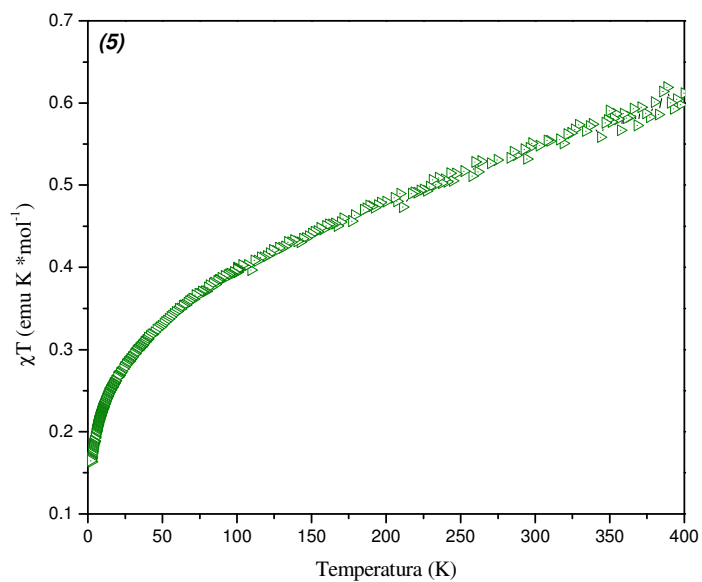


Figura 97. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto [MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS₃(H₂O)_{-0,5} (5)

5.3.3.2. Análisis magnético de los compositos $[\text{MnL}]_a\text{K}_b\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

A continuación se presenta el análisis magnético realizado a los compositos $[\text{MnL}]_a\text{K}_b\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$. El comportamiento magnético observado en estos intercalados corresponde a la asociación de la matriz anfitriona con los iones Mn(II) y el huésped, catión macrocíclico con los iones Mn(III).

Se realizaron las medidas magnéticas de los compositos: $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**6**), $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**7**), obtenidos a través del método convencional y el composito $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**8**) sintetizado vía radiación de microondas. Las gráficas de inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura $\chi^{-1}(\text{T})$ de los compositos (**6**), (**7**) y (**8**) (figuras 98-100) muestran un comportamiento lineal en la región de altas temperaturas. Los datos ajustados con la ley de Curie-Weiss en el rango de 75 a 400 K muestran un buen ajuste, confirmando un comportamiento paramagnético a altas temperaturas. De la extrapolación de la zona lineal se obtienen los valores de la constante de Weiss, resumidos en la tabla 27. Los valores “ θ ” indican que las interacciones de naturaleza antiferromagnéticas perduran en los compositos. Los valores obtenidos para (**6**) y (**8**) continúan presentando un valor menor al de la fase pura MnPS_3 , indicando que las interacciones para estos compositos son más débiles. Sin embargo, el composito (**7**) entrega un valor de la constante de Weiss casi idéntico a la fase pura MnPS_3 (-260 K).

Tabla 27. Parámetros magnéticos de los compositos (**6**), (**7**) y (**8**)

Compuestos	θ (K)
$[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (6)	-152
$[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (7)	-258
$[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (8)	-130

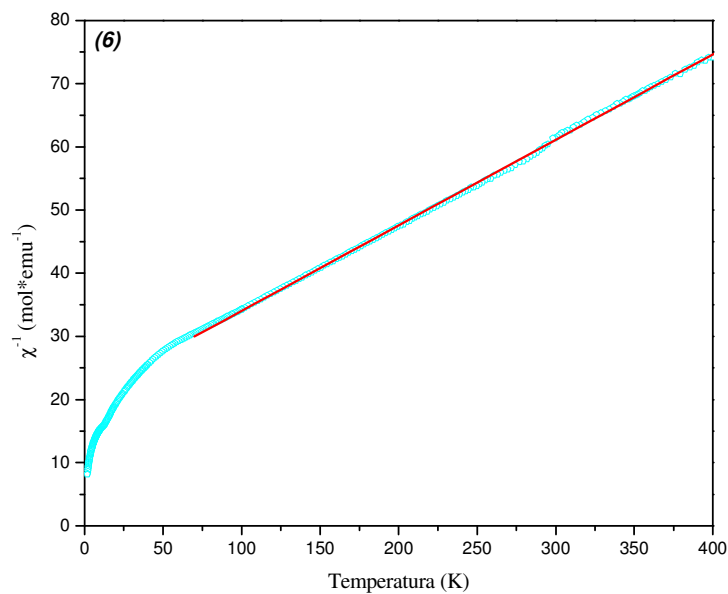


Figura 98. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del compuesto $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (6); ajuste lineal en rango de temperatura de 75 a 400 K ($y = 20,50 + 0,135*x$)

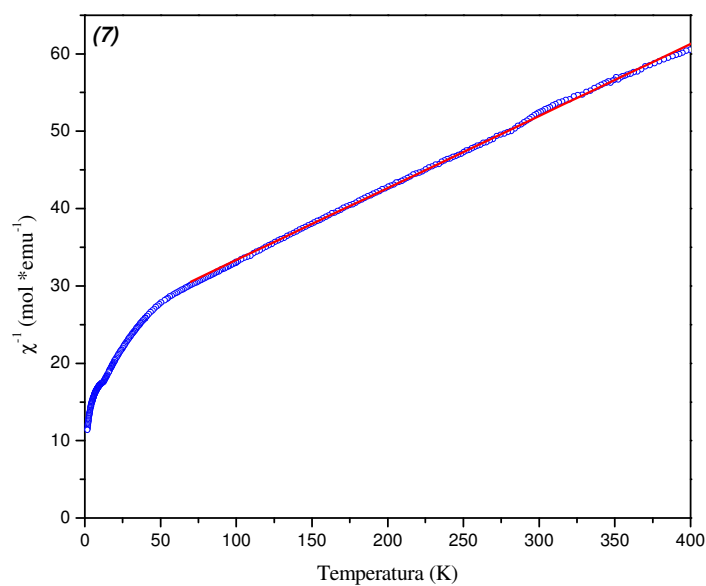


Figura 99. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del compuesto $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (7); ajuste lineal en rango de temperatura de 75 a 400 K ($y = 24,04 + 0,093*x$)

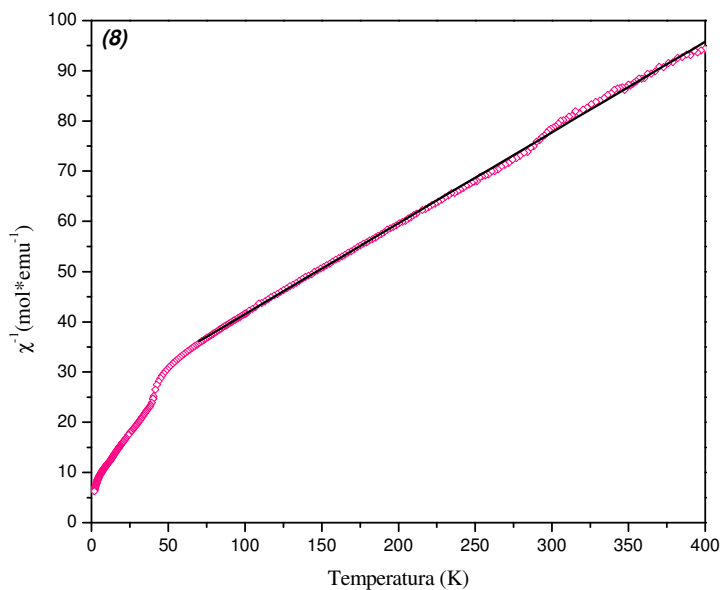


Figura 100. Gráfica $\chi^{-1}(T)$ del compuesto $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (8); ajuste lineal en rango de temperatura de 75 a 400 K ($y = 23,44 + 0,181 * x$)

Al analizar las curvas del producto de la susceptibilidad por la temperatura en función de la temperatura $\chi T(T)$ para los compositos (6), (7) y (8) (figuras 101-103) se observa una constante disminución del producto χT al bajar la temperatura, lo cual corrobora el comportamiento antiferromagnético en los intercalados.

Bajo los 50 K el compuesto (8) (figura 103) sintetizado vía radiación MO presenta un leve aumento del valor χT ; este comportamiento a baja temperatura sugiere una débil magnetización espontánea por debajo de T_C (temperatura de Curie) de 50 K.

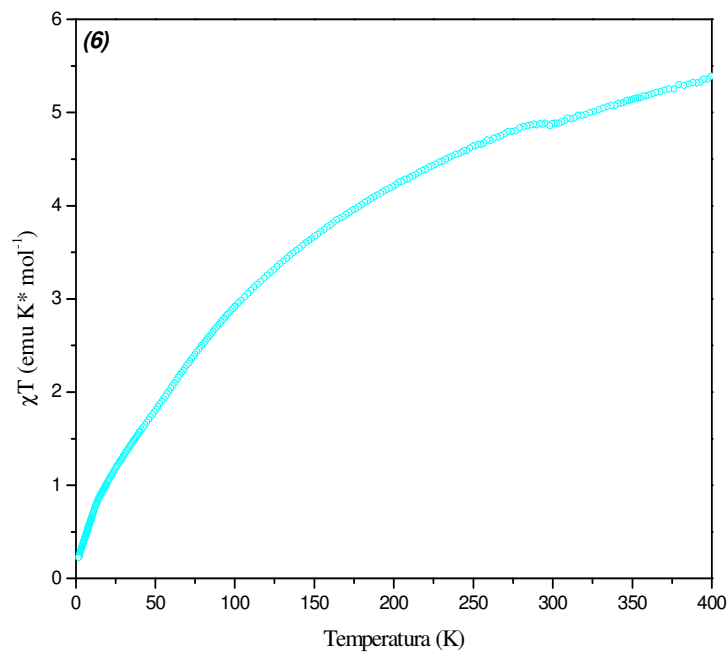


Figura 101. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto [MnL]_{0.25}K_{0.15}Mn_{0.80}PS₃(H₂O)₋₁ (6)

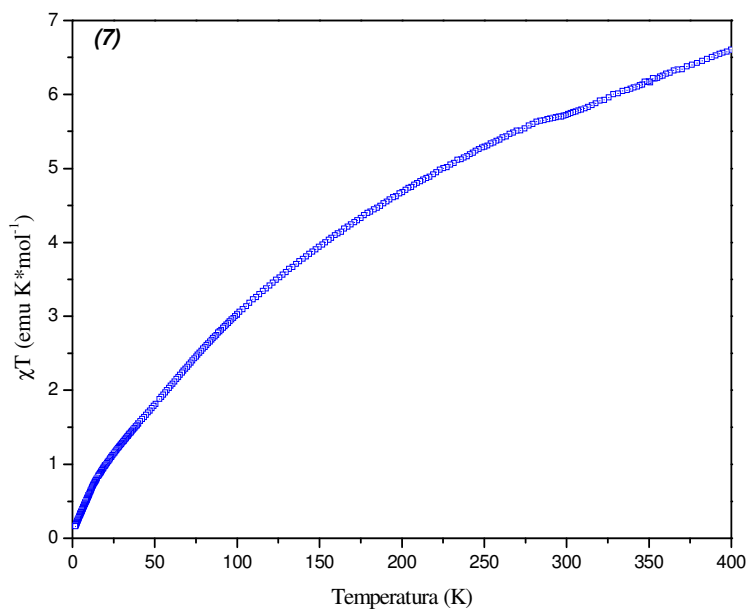


Figura 102. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto [MnL]_{0.35}K_{0.05}Mn_{0.80}PS₃(H₂O)₋₁ (7)

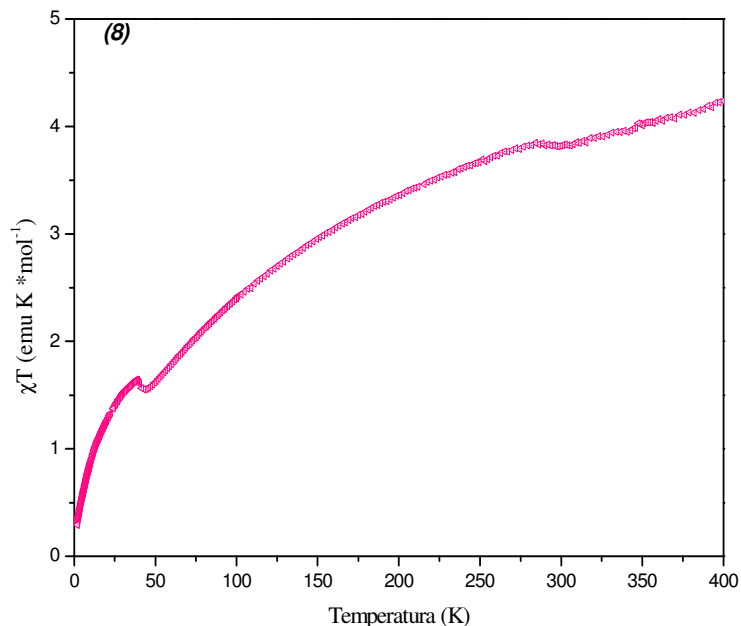


Figura 103. Gráfica de $\chi T(T)$ del compuesto: $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (8)

5.4. Discusión del comportamiento magnético de los compositos obtenidos a partir de la fase MnPS_3

Un resumen de los resultados magnético permite indicar que: Los compositos muestran a altas temperaturas un comportamiento paramagnético, el cual se puede describir por la ley de Curie-Weiss. La extrapolación de la zona lineal permite obtener valores de θ negativos, los cuales dejan en evidencia la presencia de interacciones antiferromagnéticas en los intercalados. Para los compositos (3) y (8), sintetizados vía radiación de MO, se observa a bajas temperaturas un leve aumento de la magnetización, fenómeno que no se observa en los compositos sintetizados por el método convencional (agitación continua por tiempos prolongados). Sin embargo, este aumento de la magnetización ya existía previamente en la fase laminar intermediaria ($\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$), siendo explicado por la remoción de centros paramagnéticos de la matriz, generando vacancias y por ende la no compensación de los espines (sección 5.2.1).

Es importante tener en consideración que el número de las vacancias generadas durante el proceso de transferencia catiónica se mantienen durante el proceso de intercambio catiónico, debido a que el huésped se aloja en el espacio interlaminar. Con estas consideraciones es posible explicar el aumento de la magnetización en los compositos **(3)** y **(8)**, similar al que existe en el precursor de potasio. El tiempo de reacción de este proceso, al ser sintetizados vía radiación de MO, es considerablemente menor al de las reacciones vía el método convencional, por lo cual se propone que estos compositos no alcanzan a tener un reordenamiento de las vacancias, y por ende se mantiene parcialmente el orden presente en la fase intermediaria utilizada.

La caracterización química y estructural de los compositos sintetizados tanto por el método convencional como vía MO permitió proponer que los huéspedes macrocíclicos ($[Zn_2L]^{2+}$ y $[MnL]^+$) se encuentran alojados paralelos a las láminas de la matriz anfitriona, lo que generaría interacciones débiles entre los átomos de azufre de las láminas $M_{(1-x)}PS_3$ ($M = Mn, Cd$) y los orbitales π de los anillos aromáticos del ligante macrocíclico, favoreciendo las interacciones interlaminares anfitrión-huésped (ver sección 4.4.1.3). Estas interacciones débiles deberían afectar a los valores de la constante de Weiss. La tabla 28 resume los valores de θ para la fase pura de manganeso y sus compuestos de intercalación.

Tabla 28. Resumen de los valores de la constante de Weiss determinados por la extrapolación de la zona lineal de las respectivas graficas de $\chi^{-1}(T)$

Compuestos	θ (K)
MnPS ₃	-260
K _{0,40} Mn _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁	-100
[Zn ₂ L] _{0,05} K _{0,30} Mn _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁ (1)	-128
[Zn ₂ L] _{0,10} K _{0,20} Mn _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁ (2)	-143
[Zn ₂ L] _{0,05} K _{0,30} Mn _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁ (3)	-128
[MnL] _{0,25} K _{0,15} Mn _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁ (6)	-152
[MnL] _{0,35} K _{0,05} Mn _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁ (7)	-258
[MnL] _{0,20} K _{0,20} Mn _{0,80} PS ₃ (H ₂ O) ₋₁ (8)	-130

En todos los compositos sintetizados, con excepción de (7), el valor de la constante de Weiss disminuye en comparación con el valor determinado para la fase MnPS_3 . Estos valores negativos indican que las interacciones de tipo antiferromagnéticas se mantienen en los intercalados. Del mismo modo, es posible ver que en todos los compositos los valores de θ son mayores en comparación con el valor determinado para la fase intermediaria $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$. Esto puede ser explicado por la interacción anfitrión-huésped mencionada anteriormente, que permite una comunicación entre los centros paramagnéticos de manganeso(II) de las láminas. Los intercalados (1), (2) y (3), ayudan a confirmar dicha presunción, ya que estos compositos sintetizados por la intercalación de un huésped diamagnético también experimentan un aumento en el valor de la constante de Weiss. Dicho aumento sólo puede ser atribuido a las interacciones generadas por los átomos de azufre de la fase laminar y los orbitales π de los anillos aromáticos del ligante macrocíclico, generando así la comunicación entre los centros paramagnéticos de las láminas. Así, el composito (2), que corresponde al composito con la mayor intercalación del complejo de cinc (II) en la fase de manganeso, presenta el mayor valor de la constante de Weiss.

En el caso de los compositos (6), (7) y (8) además de lograrse la comunicación entre láminas, el espín de los electrones del catión Mn(III) (huésped) adopta una posición probablemente antiparalela que contribuye al comportamiento antiferromagnético macroscópico observado. Los valores de θ mayores, en comparación a los compositos obtenidos por la intercalación del complejo de cinc (II) diamagnético, confirman el aumento del carácter antiferromagnético en los intercalados (6), (7) y (8). El comportamiento magnético del composito $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (7) contribuye a fortalecer dicho argumento, ya que este intercalado corresponde al compuesto de mayor intercambio catiónico, y tiene el mayor valor de θ observado en la serie de compositos.

6. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS FASES MPS₃ (M = Mn, Cd) Y SUS COMPUESTOS DE INTERCALACIÓN

En el capítulo 5 se presentó el efecto provocado por la inserción de un huésped (intercalación de complejos macrocíclicos) en las propiedades magnéticas de los calcogenofosfatos de manganeso y cadmio. En el presente capítulo se analizan las propiedades ópticas de las fases laminares (MnPS₃ y CdPS₃) y sus compuestos de intercalación, a través de la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

A continuación se presenta la caracterización realizada a las fases puras e intermediarias, complejos macrocíclicos y compositos, producto de la intercalación de los complejos macrocíclicos.

6.1. Caracterización óptica de las fases MPS₃ (M = Mn, Cd)

Los calcogenofosfatos de manganeso y cadmio son fases que absorben débilmente en el rango UV-Visible [6]. Es importante recordar además que estas fases son materiales semiconductores con valores de conductividad pequeños (ver tabla 3).

Para los materiales semiconductores los mecanismos de absorción de luz se relacionan con las transiciones electrónicas que dependen de la estructura de bandas del material. Es decir, existe la excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, pasando por el intervalo prohibido de energía “*gap*” [70].

Los espectros de reflectancia de las fases MnPS₃ y CdPS₃ se muestran en las figuras 104 y 105. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, en un rango de energía de 1,55 a 5,0 eV.

En la DRS de la fase MnPS₃ (figura 104) muestra una banda a 1,90 eV, seguida por una pequeña banda centrada a 2,30 eV, mientras que sobre los 2,50 eV se observa un brusco aumento de la reflectancia; el *gap* determinado es $E_g = 2,50$ eV. En la fase de CdPS₃ (figura 105) se observa un hombro a 2,90 eV y luego el aumento de la reflectancia; el *gap* determinado para la fase de cadmio es $E_g = 3,00$ eV.

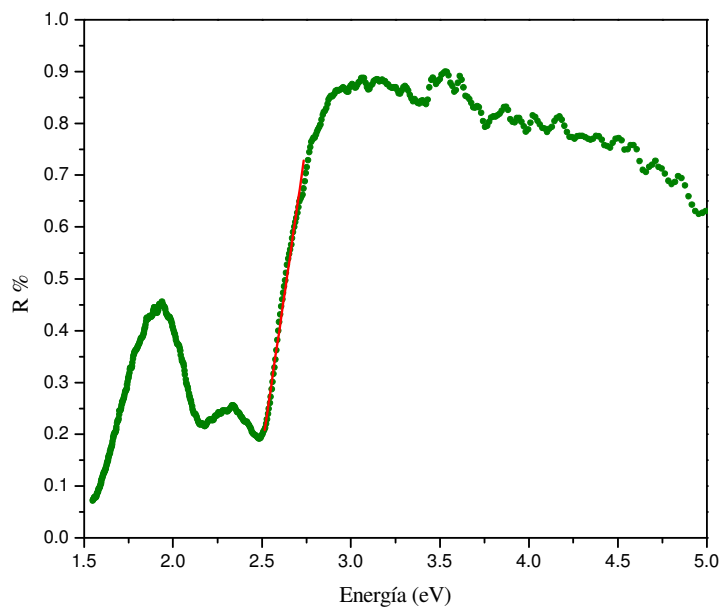


Figura 104. Espectro de reflectancia difusa de la fase MnPS₃

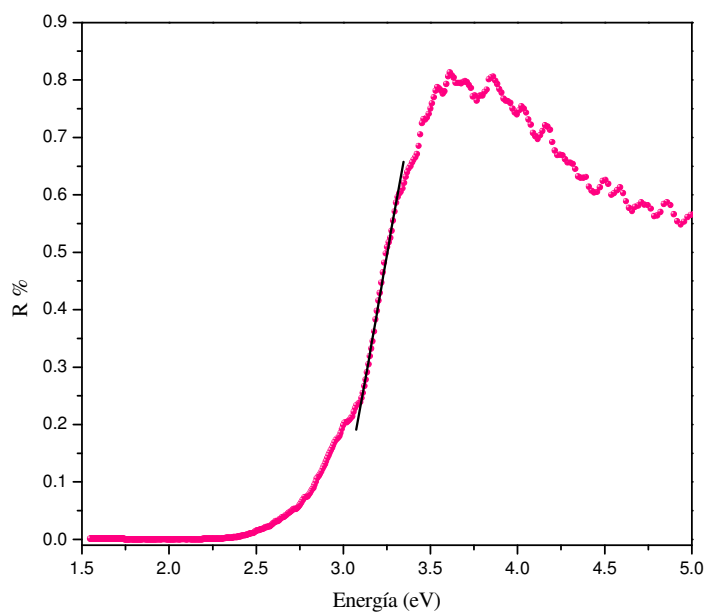


Figura 105. Espectro de reflectancia difusa de la fase CdPS₃

En la sección 1.2.3.2 se detalló la estructura electrónica de los calcogenofosfatos. Recordemos que la banda de valencia deriva del enlace P-S correspondiente a los orbitales $3p_x, p_y$ y $3s$ y el orbital $3p_z$ del enlace P-P. La banda de conducción está formada por los orbitales antienlazante $3p_z$ del enlace P-P y del S [32]. Sin embargo, entre la banda de valencia y la banda de conducción, hay un conjunto de niveles correspondiente a los estados localizados $3d$ del ión M^{2+} , en los cuales es posible que se produzcan transiciones internas $d-d$ [71]. De acuerdo a lo informado por Grasso y colaboradores, el espectro de reflectancia de la fase de $MnPS_3$ se explica por las transiciones internas $d-d$. La figura 106 muestra el espectro de reflectancia de un monocristal de la fase de manganeso. En el espectro se observan tres bandas de absorción a 1,50; 2,15 y 2,49 eV; éstas pueden ser atribuidas a las transiciones del estado fundamental ${}^6A_{1g}$ (S) a los estados excitados ${}^4T_{1g}$ (G), ${}^4T_{2g}$ (G) y ${}^4A_{1g} - {}^4E_g$ (G) (figura 107; transiciones I, II, III). Dichas transiciones están prohibidas por espín, y por lo tanto son de muy baja intensidad.

A energías superiores, el brusco aumento de la reflectividad, es decir, el borde de absorción fundamental está asociada con las transiciones de transferencia de carga de las bandas $3p_x, p_y$ del azufre a los orbitales vacíos $3d$ del ión Mn^{2+} (transición IV, figura 107). Sobre los 4 eV la reflectividad sigue aumentando y se puede atribuir a las transiciones de la banda de valencia, debidas a los orbitales $3p_z$ del enlace P-P, a la banda de conducción derivada del $3p_z^*$ del orbital antienlazante del azufre (transiciones V, figura 107).

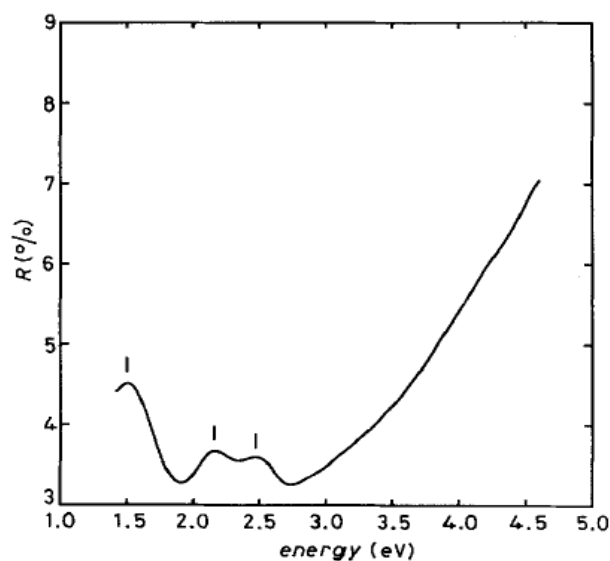


Figura 106. Espectro de reflectancia difusa de un monocristal de $MnPS_3$ [71]

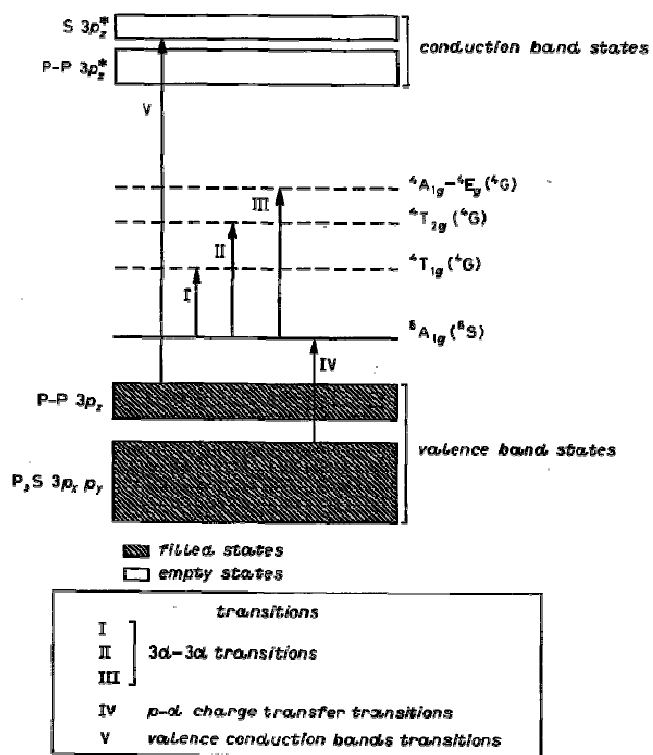


Figura 107. Arreglo de bandas y asignaciones de transición de la fase MnPS₃ [71-72]

En el caso de la fase CdPS₃ no todas las transiciones son posibles, recordemos que en esta fase el Cd se presenta en estado de oxidación (II) con una configuración $[Kr]4d^{10}$, ($S = 0$), lo que implica que el ión posee todos sus electrones apareados y por ende no se producen transiciones $3d-3d$ como ocurre en la fase MnPS₃. La figura 108 muestra el esquema simplificado de la estructura de banda y las transiciones posibles para la fase cadmio [73]. El hombro a 3 eV que se observa en el DRS puede ser atribuido a la transición electrónica desde el estado p (P-P) a los estados p enlazante o antienlazante del azufre (figura 108; transición I). Mientras que la transición de absorción fundamental se atribuye a la transición desde los estados no enlazante p del azufre a los estados antienlazante p (P-P) (figura 108; transición II).

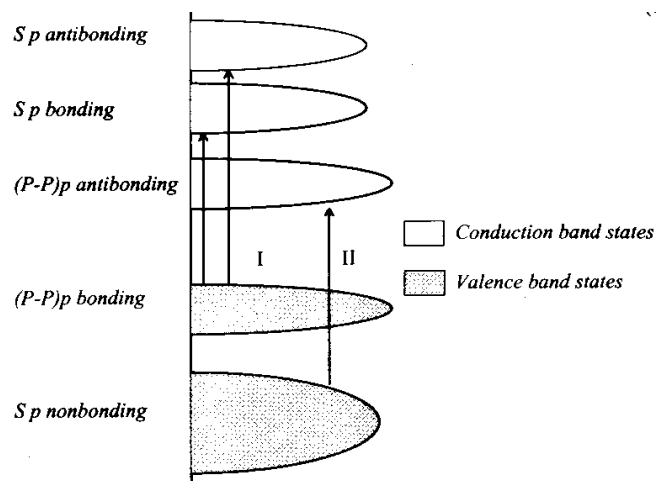


Figura 108. Arreglo de bandas y asignaciones de transición de la fase CdPS₃ [73]

6.2. Caracterización óptica del intermediario laminar $K_{0,40}M_{0,80}PS_3(H_2O)_y$ ($M = Mn, Cd$)

Se analizó los espectros de reflectancia difusa para la fase intermedia de manganeso y cadmio. Las figuras 109 y 110 corresponden a gráficas comparativas de la fase pura con su respectivo intercalado de potasio.

La gráfica DRS de la fase $K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (figura 109) muestra dos bandas de absorción centradas a 1,90 y 2,70 eV. La segunda banda de absorción se encuentra levemente desplazada a valores mayores de energía, en comparación con la fase pura. El borde de absorción fundamental, correspondiente a la absorción de la transferencia de carga también se ha desplazado a un valor de energía mayor ($E_g = 2,85$ eV). Este fenómeno se atribuye a la remoción de Mn^{2+} de la lámina durante el proceso de transferencia catiónica. La ausencia de los centros metálicos en la fase laminar modifica la estructura de banda.

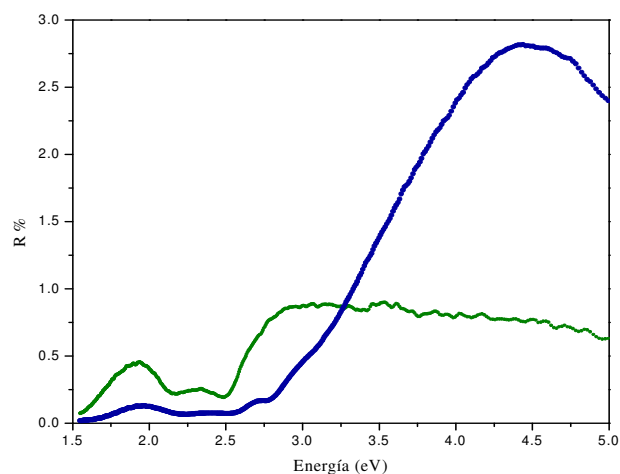


Figura 109. Comparación de los espectro de reflectancia de las fases MnPS_3 (verde); $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (azul)

El espectro de reflectancia difusa de la fase intermedia $\text{K}_{0,40}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (figura 110), muestra un leve desplazamiento de la banda de absorción y el borde absorción fundamental a valores mayores de energía ($E_g = 3,20$ eV). Si bien en esta fase no se producen las transiciones entre los orbitales d del metal (orbitales completos), la remoción de centros metálicos (Cd^{2+}) igualmente genera una modificación de la estructura de banda.

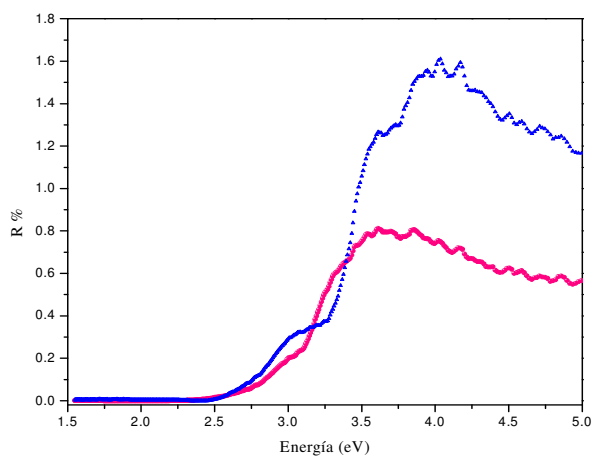


Figura 110. Comparación de los espectro de reflectancia de las fases CdPS_3 (rosado); $\text{K}_{0,40}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (azul)

6.3. Caracterización de los complejos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III)

La caracterización de los complejos macrocíclicos de cinc (II) y manganeso (III) se realizo mediante la espectroscopía de absorción electrónica ultravioleta-visible, en soluciones de dimetilsulfóxido (DMSO).

6.3.1. Complejo macrocíclico de cinc (II) $[\text{Zn}_2\text{L}] \cdot (\text{NO}_3)_2$

En el espectro de absorción del complejo macrocíclico de cinc (II) (figura 111) se observan dos bandas de absorción muy próximas. Las bandas se presentan a 416 nm con un coeficiente de extinción molar $\epsilon_{\text{max}} = 2,9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y 450 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Estas bandas de absorción pueden ser asignadas a una transferencia de carga metal-ligando (MLCT) $d \rightarrow \pi^*$. Esto queda de manifiesto en el coeficiente de extinción relativamente alto del orden de $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

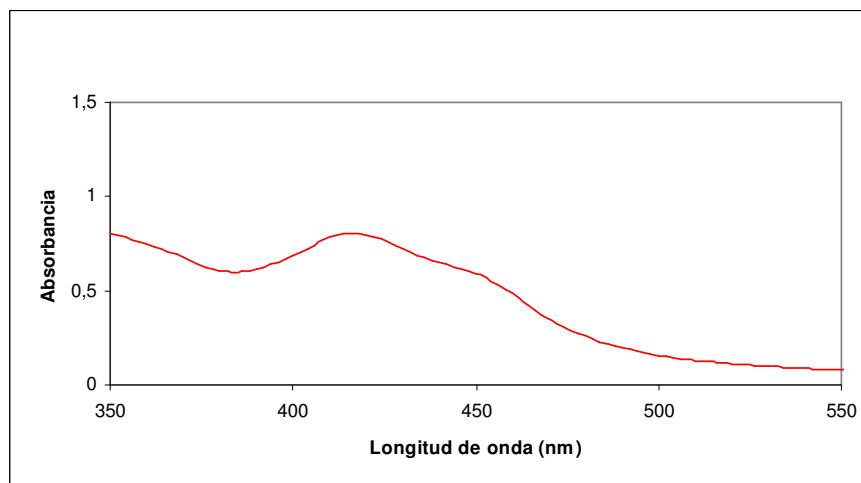


Figura 111. Espectro UV-Visible de $[\text{Zn}_2\text{L}] \cdot (\text{NO}_3)_2$ en solución DMSO $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

6.3.2. Complejo macrocíclico de manganeso (III) $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

En el espectro del complejo Mn(III) en DMSO (figura 112) se observa la banda de absorción a los 375 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), la cual puede ser asignada a las transiciones internas de tipo $\pi\text{-}\pi^*$ del ligante. Por otra parte, se aprecia un máximo alrededor de los 455 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) correspondiente a la transferencia de carga metal-ligante (MLCT).

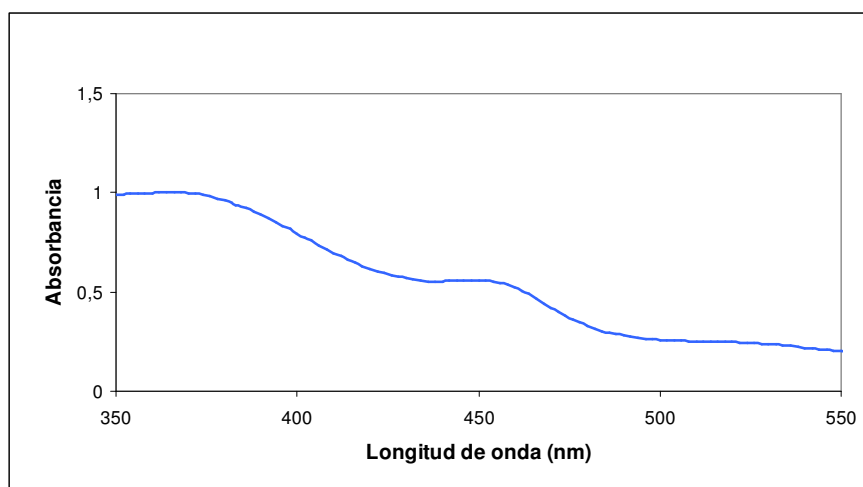


Figura 112. Espectro UV-Visible de $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ en solución de DMSO $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

6.4. Caracterización de los compositos obtenidos de la intercalación de los complejos de cinc (II) y manganeso (III)

El análisis de los espectros de reflectancia difusa (DRS) de los compositos obtenidos de la intercalación de los complejos macrocíclicos de Zn(II) y Mn(III), se realizó a través de gráficas comparativas de los compositos con su respectiva fase intermediaria $K_{2x}M_{1-x}PS_3(H_2O)_y$ ($M = Mn, Cd$).

6.4.1. Óptica de los compositos intercalados con el catión macrocíclico $[Zn_2L]^{2+}$

Los espectros de reflectancia difusa para los compositos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (**9**) sintetizado por método convencional y $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (**10**) sintetizado vía radiación de MO se presentan en las figuras 113 y 114. En ambos espectros se observa un desplazamiento del borde de absorción fundamental a valores menores de energía con respecto a la fase intermediaria $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$. El aumento de la reflectancia para ambos compositos comienza bajo los 2,00 eV. Se determinó el valor del *gap* para (**9**) y (**10**) en $E_g = 1,85$ eV.

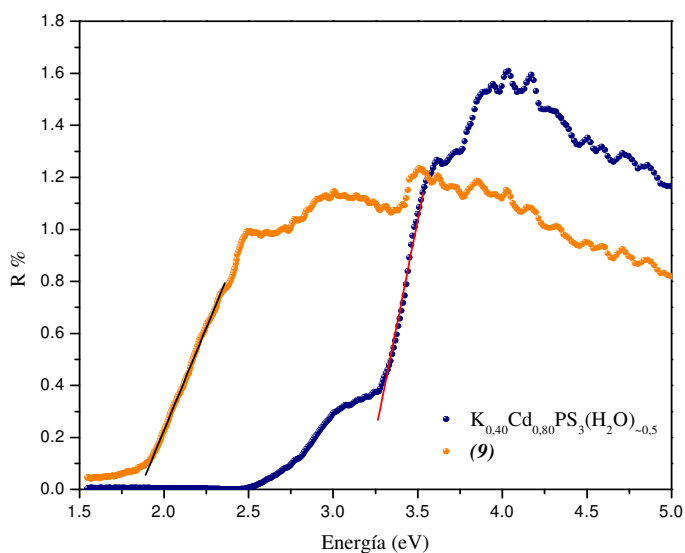


Figura 113. Comparación de los DRS del composito $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (**9**) y la fase intermediaria $K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$

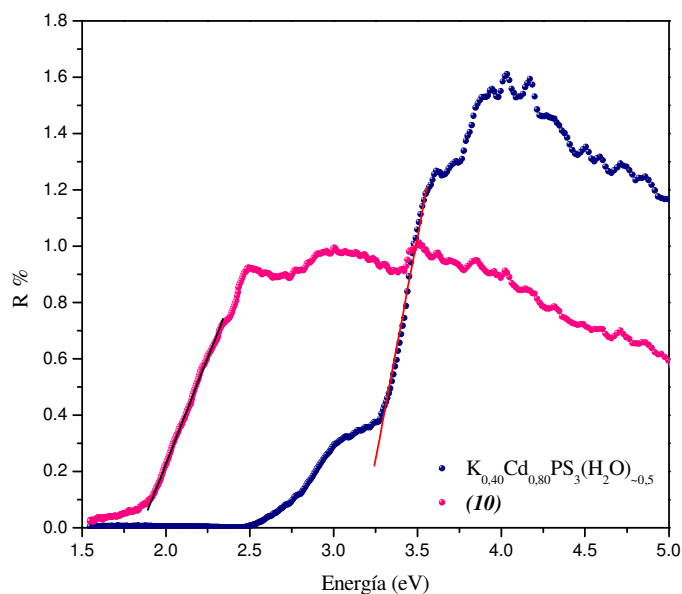


Figura 114. Comparación de los DRS del compuesto $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (**10**) y la fase intermedia $\text{K}_{0,40}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$

Los espectros de reflectancia difusa de los compuestos $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**1**) y $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**2**) sintetizados por el método convencional y el compuesto $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**3**) sintetizado vía MO, se observan en las figuras 115, 116 y 117. En las tres gráficas es posible ver el desplazamiento del borde de absorción fundamental de los compuestos a energías menores con respecto al borde de absorción fundamental de la fase intermedia de manganeso ($\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$). Los DRS muestran para los compuestos (**1**), (**2**) y (**3**) un aumento brusco de la reflectancia bajo los 2,00 eV. Se determinó el valor de g_{ap} para los compuestos, obteniendo los siguientes resultados: compuesto (**1**) y compuesto (**3**), $E_g = 1,85$ eV; compuesto (**2**), $E_g = 1,80$ eV.

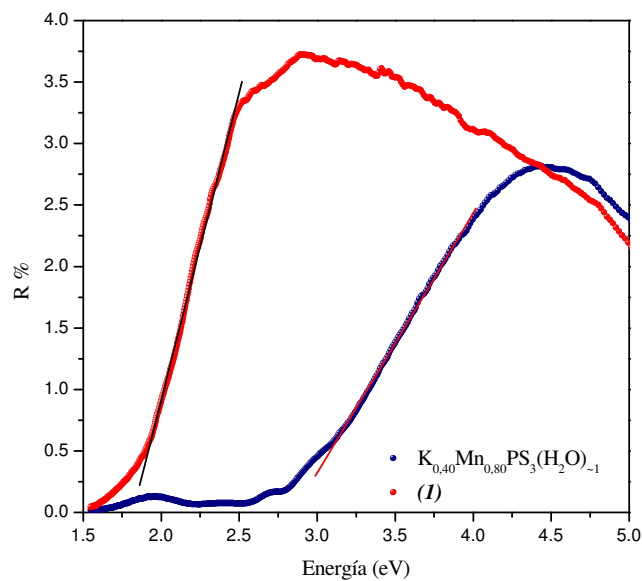


Figura 115. Comparación de los DRS del compuesto $[Zn_2L]_{0.05}K_{0.30}Mn_{0.80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (I) y la fase intermedia $K_{0.40}Mn_{0.80}PS_3(H_2O)_{-1}$

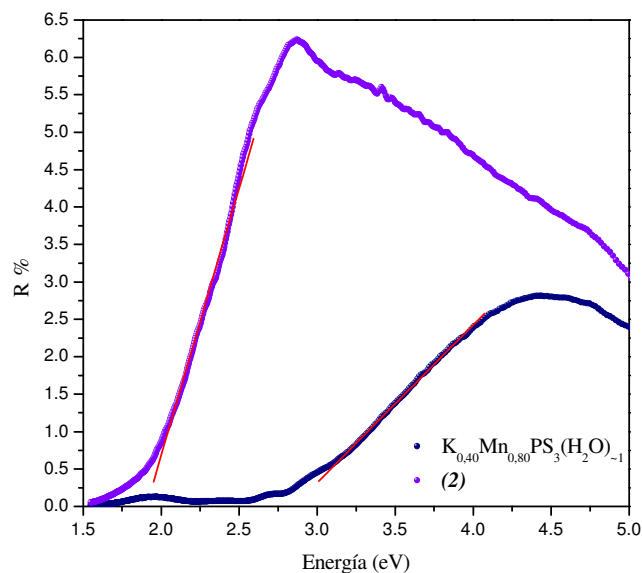


Figura 116. Comparación de los DRS del compuesto $[Zn_2L]_{0.10}K_{0.20}Mn_{0.80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (2) y la fase intermedia $K_{0.40}Mn_{0.80}PS_3(H_2O)_{-1}$

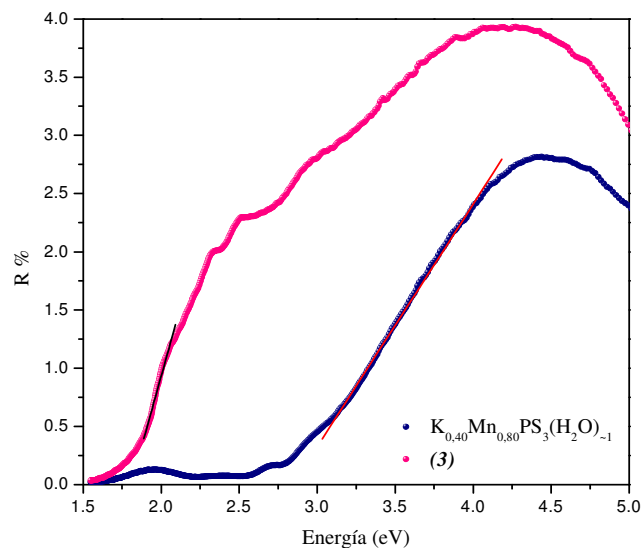


Figura 117. Comparación de los DRS del compuesto $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0.05}\text{K}_{0.30}\text{Mn}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (3) y la fase intermedia $\text{K}_{0.40}\text{Mn}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

6.4.2. Óptica de los compuestos intercalados con el catión macrocíclico $[\text{MnL}]^+$

Las gráficas de los espectros de reflectancia difusa para los compuestos $[\text{MnL}]_{0.25}\text{K}_{0.15}\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$ (4) obtenido por el método convencional y $[\text{MnL}]_{0.15}\text{K}_{0.25}\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$ (5) obtenido vía radiación de MO se presentan en la figuras 118 y figura 119 respectivamente.

El compuesto (4) (figura 118) muestra una banda de absorción que se percibe como un hombro a los 1,75 eV, sobre esta energía se observa el continuo aumento de la reflectividad. El *gap* determinado es $E_g = 1,75$ eV.

El compuesto (5) (figura 119) no muestra bandas de absorción bajo el borde de absorción fundamental, comenzando desde baja energía a aumentar la reflectancia. El *gap* determinado corresponde a $E_g = 1,80$ eV.

Al igual que los compuestos (9) y (10) intercalados con la especie $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$, los DRS de los compuestos (4) y (5) muestran un desplazamiento del borde de absorción fundamental a energías menores con respecto a la fase intermedia de cadmio.

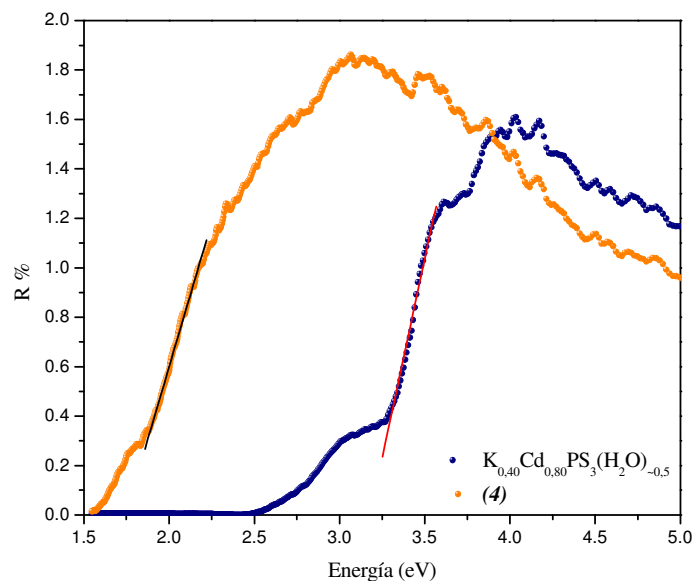


Figura 118. Comparación de los DRS del compuesto $[\text{MnL}]_{0.25}\text{K}_{0.15}\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$ (4) y la fase intermedia $\text{K}_{0.40}\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$

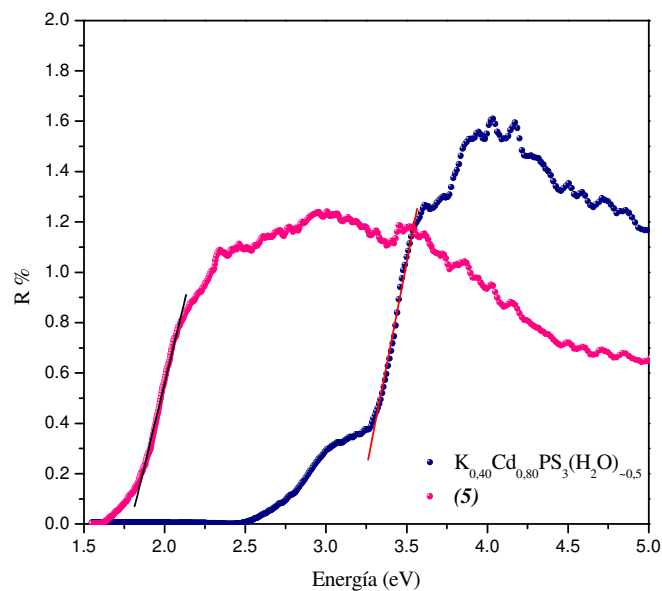


Figura 119. Comparación de los DRS del compuesto $[\text{MnL}]_{0.15}\text{K}_{0.25}\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$ (5) y la fase intermedia $\text{K}_{0.40}\text{Cd}_{0.80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0.5}$

Las medidas de reflectancia difusa para los compositos: $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**6**), $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**7**) sintetizados por el método convencional y el composito $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**8**) sintetizado vía MO se presentan en las figuras 120 ,121 y 122 respectivamente.

El composito (**6**) muestra una banda de absorción a 1,7 eV anterior al borde de absorción fundamental. Sobre esta energía comienza el aumento de la reflectancia, con un $E_g = 1,75$ eV. En el DRS del composito (**7**) también se observan dos bandas de absorción no definidas (hombros) anteriores al borde de absorción fundamental centradas a 1,75 eV y 2,00 eV, para luego comenzar el aumento de la reflectividad del composito. El gap determinado para el intercalado (**7**) corresponde a: $E_g = 1,70$ eV.

A diferencia de los compositos obtenidos por el método convencional, en el composito (**8**) no se observan absorciones bajo el borde de absorción fundamental. El gap determinado es: $E_g = 1,75$ eV.

Al igual que en el resto de los intercalados con los complejos macrocíclicos, el borde de absorción fundamental para los compositos (**6**), (**7**) y (**8**) se ha desplazado a valores de energías menores con respecto a la fase intermediaria utilizada para realizar el proceso de intercambio catiónico.

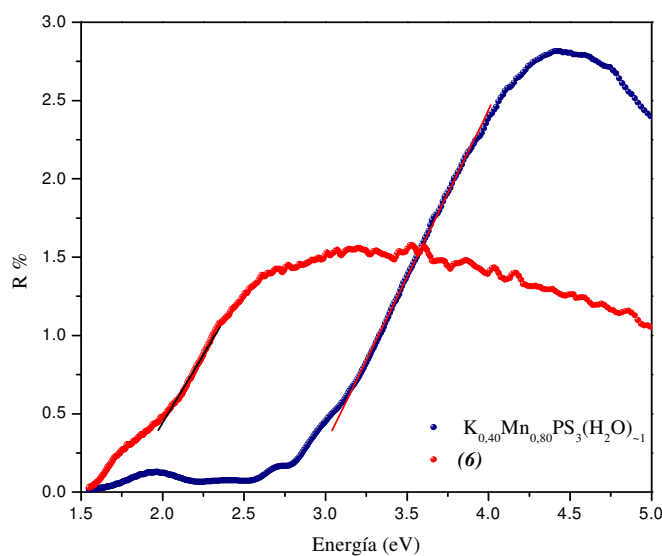


Figura 120. Comparación de los DRS del composito $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**6**) y la fase intermediaria $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

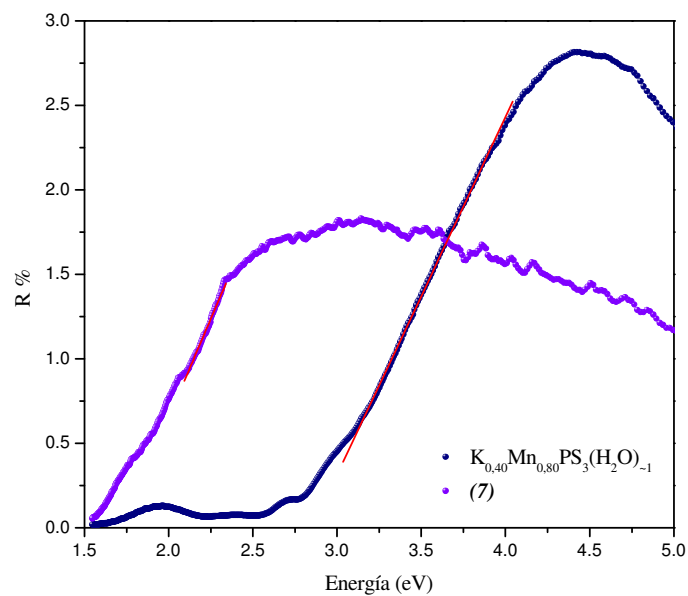


Figura 121. Comparación de los DRS del compuesto $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (7) y la fase intermedia $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

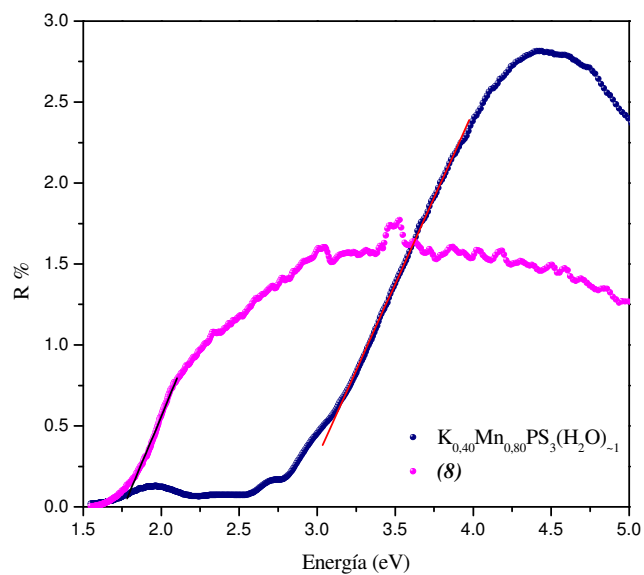


Figura 122. Comparación de los DRS del compuesto $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (8) y la fase intermedia $\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$

6.4.3. Discusión del comportamiento óptico de los compositos en fase sólida.

Las fases laminares MPS_3 ($M = Mn, Cd$) durante el proceso de intercalación (transferencia e intercambio catiónico) modifican su estructura de banda electrónica debido a la generación de vacancias y la inserción de especies huésped. En este caso en concreto corresponden al catión potasio (K^+) y los complejos macrocíclicos $[Zn_2L]^{2+}$ y $[MnL]^+$, los cuales generan interacciones con la fase laminar. Recordemos que la formación de los intercalados (compositos) depende de la interacción anfitrión-huésped. (ver sección 4.4.1.3).

Los espectros de reflectancia difusa de las fases laminares intermediarias de manganeso y cadmio muestran un desplazamiento del borde de absorción fundamental de alrededor de 0,3 eV a valores mayores de energía en relación a su respectiva fase pura (ver tablas 29 y 30). En el trabajo “*Imaging of $MnPS_3$ lamellar material and of $Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_{2x}$ ($x = 0,2$) intercalated compound by atomic force microscopy*”, Lagadic y colaboradores [74] han obtenido imágenes AFM de la estructura modificada del intercalado $Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_{2x}$. La caracterización revela que las pirámides PS_3 se inclinan en la misma dirección (figura 123) lo que implica que los momentos dipolares de las pirámides PS_3 están a lo largo de la misma dirección sumándose y por lo tanto, generando un “campo eléctrico interno” a lo largo de esta dirección específica.

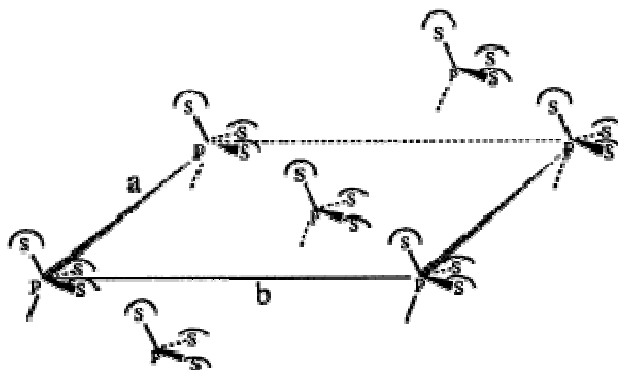


Figura 123. Esquema de una lámina del intercalado $Mn_{1-x}PS_3(H_2O)_{2x}$ según el estudio AFM [74]

La orientación preferencial que adoptan las pirámides PS_3 más la generación de vacancias por la remoción de centros metálicos (M^{2+}) debido a la intercalación del catión potasio (K^+), produce una baja en la simetría de la matriz anfitriona y por ende una modificación

en la estructura de banda de la fase $M_{1-x}PS_3$ ($M = Mn, Cd$), provocando el desplazamiento del borde de absorción fundamental de las fases intermediarias a energías mayores.

Al analizar los espectros de reflectancia difusa de los compositos obtenidos tanto de la intercalación del complejo de cinc (II) como del complejo de manganeso (III), se observa que todos los espectros experimentan un desplazamiento considerable del borde de absorción fundamental a energías menores en comparación con sus respectiva fase intermediaria. Las tablas 29 y 30 resumen los valores de E_g y la conversión a longitud de onda (λ) de los compositos de la fase de manganeso y cadmio respectivamente.

Tabla 29. Resumen de los valores del gap (E_g) y longitud de onda (λ) de los compositos de la fase de manganeso

Compuestos	E_g (eV)	λ (nm)
$MnPS_3$	2,50	496
$K_{0,40}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$	2,85	435
$[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (1)	1,85	670
$[Zn_2L]_{0,10}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (2)	1,80	688
$[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (3)	1,85	670
$[MnL]_{0,25}K_{0,15}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (6)	1,75	708
$[MnL]_{0,35}K_{0,05}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (7)	1,70	729
$[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (8)	1,75	708

Tabla 30. Resumen de los valores del gap (E_g) y longitud de onda (λ) de los compositos de la fase de cadmio

Compuestos	E_g (eV)	λ (nm)
$CdPS_3$	3,00	413
$K_{0,40}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$	3,20	387
$[MnL]_{0,25}K_{0,15}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (4)	1,75	708
$[MnL]_{0,15}K_{0,25}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (5)	1,80	688
$[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (9)	1,85	670
$[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Cd_{0,80}PS_3(H_2O)_{-0,5}$ (10)	1,85	670

Si se analiza detalladamente los valores determinados de E_g para todos los compositos, se observa que existe una relación entre ellos. Los compositos (1), (3), (9) y (10) poseen un valor de $E_g = 1,85$ eV ($\lambda = 670$ nm). Estos cuatro compositos presentan en común la intercalación de la especie $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ además de la misma composición estequiométrica para el complejo. Un comportamiento similar se observa en los compositos intercalados con el complejo de manganeso (III) (4) y (6), ambos de igual composición estequiométrica y con un $E_g = 1,75$ eV ($\lambda = 708$ nm). Además, los valores de E_g muestran una relación inversamente proporcional entre el porcentaje de complejo intercalado y el desplazamiento del borde de absorción fundamental de los compositos. Es decir, a mayor presencia de complejo el valor de E_g es menor, y por ende presenta una longitud de onda mayor que muestra un desplazamiento hacia el rojo.

En la literatura el efecto batocrómico en compuestos intercalados con cromóforos como: 2,4,6-triarilpyrilium [75], 1(N-metilpiridinio-4 y 1)-2-(N-metilpirrol-2 y 1)eteno [76] y tiofeno [77] ha sido explicado por la formación de dímeros (interacción huésped-huésped) generando los denominados “*agregados-J*”, donde el cambio de energía asociado con el proceso de agregación (dimerización) surge de la interacción entre los dipolos de los cromóforos ordenados provocando un desplazamiento al rojo del borde de absorción. La figura 124 muestra un ejemplo de la dimerización de un cromóforo intercalado en la fase MnPS_3 .

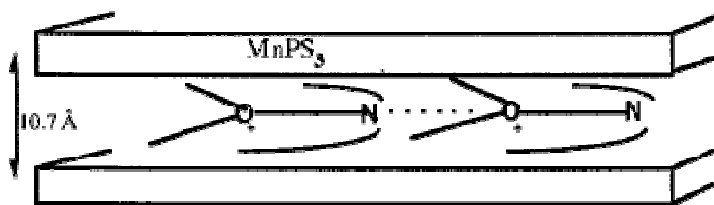


Figura 124. Representación tentativa del proceso de dimerización de 2,4,6-triarilpyrilium en la fase MnPS_3 [75]

En la tesis se plantea una explicación alternativa del efecto batocrómico. Primero se considera que la fase laminar intermedia ($\text{M}_{1-x}\text{PS}_3^{2x-}$) posee un dipolo, esto de acuerdo a lo planteado por Lagadic y colaboradores [74], debido a que los grupos PS_3 se inclinan, generando un campo eléctrico interno. Se puede considerar que estas modificaciones se mantienen durante el proceso de intercambio catiónico convencional y vía radiación de microondas (intercalación

del complejo macrocíclico). El dipolo generado por la inclinación de los PS_3 probablemente sea responsable que los complejos adoptan una posición paralela a las láminas de la matriz anfitriona, ya que favorece la interacción con las nubes π de los anillos aromáticos del ligante macrocíclico del complejo. Esta nueva interacción sería la responsable del cambio en la energía de absorción (*gap*), y por lo tanto del desplazamiento al rojo que experimentan los compositos.

7. DISCUSIÓN GENERAL

Es sabido que los calcogenosfatos de manganeso y cadmio permiten realizar el proceso de intercalación a través del intercambio de iones. En el caso de huéspedes voluminosos el proceso de intercalación se realiza en dos etapas: transferencia e intercambio catiónico [4-7].

La intercalación de un huésped en estas fases laminares provoca modificaciones en las propiedades físicas intrínsecas de ambas especies (huésped y anfitrión), generando un nuevo compuesto con sus propias y auténticas propiedades físicas [6, 10-17].

En este trabajo de tesis se ha realizado la intercalación de complejos de coordinación de cinc y manganeso (especies voluminosas) en las fases laminares de manganeso y cadmio (MPS_3 , $M = Mn, Cd$) a través del proceso de intercambio de iones. Para esto, inicialmente se preparo una fase intermediaria, intercalando ión potasio en la fase laminar ($K_{2x}M_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$). Este proceso provoco el aumento en la distancia interlaminar, permitiendo posteriormente llevar a cabo el intercambio catiónico entre el ión potasio y los complejos de coordinación. El intercambio catiónico ha sido informado para numerosos huéspedes en estas láminas, este es un proceso lento que requiere de agitación continua por tiempo prolongado a temperatura ambiente, he incluso en algunos casos es necesario aumentar la temperatura de trabajo para lograr dicho intercambio de huéspedes [5, 23].

En esta investigación se realizo el proceso de intercambio catiónico a través de dos rutas: la primera, por agitación continua por tiempos prolongados (7 a 28 días de reacción) denominado como: “*intercalación convencional*” y la segunda ruta vía radiación de microondas “*MO*” (12 min. de reacción). De acuerdo a los resultados experimentales de la caracterización química y estructural presentada, se destaca que se obtienen compositos de características químicas similares por ambas rutas sintéticas. Lo cual permite postular que la intercalación por intercambio catiónica vía radiación de microondas como una buena alternativa de síntesis ya que se logran disminuir los tiempo de reacción de semanas a minutos.

Un punto importante que se considero es la ubicación y disposición que adopta el huésped en la red, ya que las propiedades físicas dependen directamente de esta situación. Se logró establecer la disposición adoptada por los complejos de coordinación a través de la difracción de rayos X y la espectroscopía infrarroja.

Los patrones de difracción, muestran un valor de la distancia interlaminar para los compositos de 10 Å, este valor fue observado en todas las muestras obtenidas por ambos métodos de intercalación (convencional y vía radiación de microondas). Mientras que la caracterización mediante FT-IR de todos los compositos (convencional y vía MO), muestran las bandas características de los complejos macrocíclicos, atribuidas a las vibraciones de los enlaces C=N, C=C y C-H. Además el estiramiento asimétrico del grupo PS₃ el cual se desdobra. La presencia de las bandas asignadas a las vibraciones del ligando orgánico de la molécula huésped y la ausencia de la banda del contraíón nitrato a 1384 cm⁻¹ en todos los compositos, puede ser utilizado como indicativo del hecho de que el complejo se ha intercalado y no es adsorbido en la fases laminares. Estos resultados concuerdan con una disposición de la especie intercalada paralela a las láminas de la matriz, con una interacción débil anfitrión-huésped lo que favorece interacciones interlaminares; confirmando que las moléculas intercaladas se encuentran paralelas a los planos de la estructura laminar (Mn_{1-x}PS₃ o Cd_{1-x}PS₃); favoreciendo además las interacciones entre el sistema aromático del ligante macrocíclico y las capas de azufre de la láminas. La figura 125 muestra un esquema general de la disposición adoptada por los complejos de coordinación intercalados.

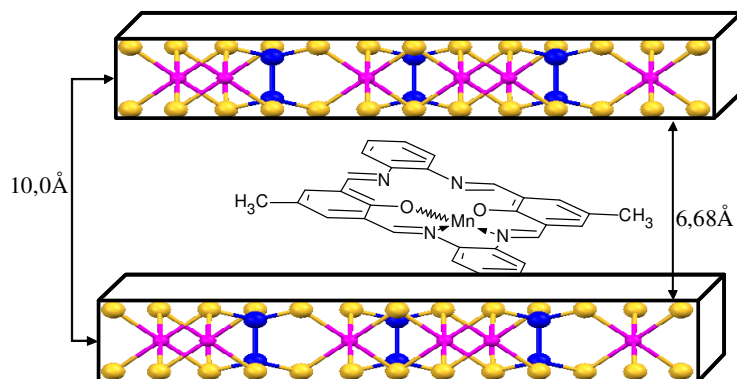


Figura 125. Representación esquemática de la disposición adoptada por los complejos de coordinación en la fase laminar (M_{1-x}PS₃, M = Mn; Cd)

Las interacciones anfitrión-huésped generan una influencia en las propiedades físicas de los compositos sintetizados. En relación con las propiedades magnéticas los compositos muestran que a altas temperaturas un comportamiento paramagnético, el cual se describe por la

ley de Curie-Weiss. La extrapolación de la zona lineal permite obtener valores de θ negativos, lo cual demuestra interacciones antiferromagnéticas en los compositos.

Se observó un interesante comportamiento en los compositos sintetizados vía radiación de microondas ($[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**3**) y $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**8**)), a bajas temperaturas estos compositos experimentan un leve aumento de la magnetización, fenómeno que no se observa en los compositos sintetizados por el método convencional (agitación continua por tiempos prolongados). La explicación de este fenómeno se atribuyó al tiempo de reacción en el intercambio catiónico, al ser sintetizados vía radiación de MO, es considerablemente menor el tiempo de reacción versus el método convencional, por lo cual se propone que estos compositos no alcanzan a tener un reordenamiento de las vacancias, y por ende se mantiene parcialmente el orden presente en la fase intermediaria utilizada. Se debe recordar que durante el proceso de transferencia catiónica se generan vacancias por la remoción de metal de la lámina (MPS_3), estas vacancias se mantienen durante el proceso de intercambio catiónico, debido a que el huésped (complejo macrociclo) se aloja en el espacio interlaminar. Este último resultado muestra una clara influencia de la ruta sintética utilizada en el comportamiento magnético de los compositos obtenidos.

Otro interesante comportamiento de los compositos tiene relación entre la cantidad de complejo de coordinación intercalado y el valor obtenido de la constante de Weiss (ver tabla 28). En todos los compositos sintetizados el valor de la constante de Weiss disminuye en comparación con el valor determinado para la fase pura, y aumenta con respecto a la fase intermediaria de potasio ($\text{K}_{0,40}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$), con excepción del composito $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**7**), el cual presenta un valor similar al de la fase pura (MnPS_3).

El comportamiento de los compositos se explica debido a la interacción anfitrión-huésped mencionada anteriormente, que permite una comunicación entre los centros paramagnéticos de manganeso (II) de las láminas. Los resultados obtenidos con los compositos sintetizados de la intercalación del complejo diamagnético ($[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**1**), $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**2**), $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**3**)) confirman dicha hipótesis, ya que experimentan un aumento en el valor de la constante de Weiss. Dicho aumento sólo puede ser atribuido a las interacciones generadas por los átomos de azufre de la fase laminar y los orbitales π de los anillos aromáticos del ligante macrocíclico, generando así la comunicación entre los centros paramagnéticos de las láminas. De esta manera, el composito (**2**), que corresponde al composito con la mayor intercalación del complejo de cinc (II) en la fase de

manganeso, presenta el mayor valor de la constante de Weiss. Finalmente, estos resultados se reafirman al observar el comportamiento que presentan los compositos obtenidos de la síntesis del complejo de Mn(III) ($[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**6**), $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**7**), $[\text{MnL}]_{0,20}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**8**)). Además, de la comunicación entre láminas, el espín de los electrones del catión Mn(III) (huésped) adopta una posición antiparalela que contribuye al comportamiento antiferromagnético macroscópico observado. Los valores de la constante de Weiss “ θ ” mayores, en comparación a los compositos obtenidos por la intercalación del complejo de cinc (II), confirman el aumento del carácter antiferromagnético en los intercalados (**6**), (**7**) y (**8**). El comportamiento magnético del composito $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**7**) contribuye aun más a fortalecer el argumento de la relación entre la cantidad de complejo intercalado y el valor de la constante de Weiss, ya que este composito corresponde al compuesto de mayor intercambio catiónico, y tiene el mayor valor de θ observado en la serie de compositos.

Con respecto a las propiedades ópticas de los compositos, estos fueron estudiados a partir de los resultados entregados por los espectros de reflectancia difusa. Se observó que los compositos experimentan un efecto batocrómico (desplazamiento hacia el rojo) con respecto a la fase pura y fase intermediaria utilizadas para su síntesis.

Al analizar los valores determinados de E_g del borde de absorción fundamental para todos los compositos, se observa que existe una relación entre ellos. Los compositos $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**1**), $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**3**), $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (**9**) y $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,05}\text{K}_{0,30}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (**10**) poseen un valor de $E_g = 1,85$ eV. Estos cuatro compositos presentan en común la intercalación de la especie $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ además de la misma composición estequiométrica para el complejo. Un comportamiento similar se observa en los compositos intercalados con el complejo de Mn(III) $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Cd}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-0,5}$ (**4**) y $[\text{MnL}]_{0,25}\text{K}_{0,15}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (**6**), ambos de igual composición estequiométrica y con un $E_g = 1,75$ eV. Nuevamente y al igual que en el comportamiento magnético de los compositos, existe una relación entre la cantidad de complejo intercalado con los valores de E_g . Esta relación es inversamente proporcional, es decir, a mayor presencia de complejo el valor de E_g es menor, y por ende presenta una longitud de onda mayor que muestra un desplazamiento hacia el rojo. Este desplazamiento del borde de absorción se atribuye a la posición paralela que adoptan los complejos con respecto a las láminas de la matriz anfitriona, favoreciendo la interacción con las nubes π de los anillos aromáticos del

ligante macrocíclico del complejo. Esta interacción sería la responsable del cambio en la energía de absorción (*gap*), y por lo tanto, del desplazamiento al rojo que experimentan los compositos.

A partir de los resultados de esta investigación se valida que la inserción de los complejos de coordinación de cinc y manganeso en los calcogenofosfatos de manganeso y cadmio producen variaciones estructurales y electrónicas que modifican las propiedades magnéticas y ópticas iniciales del anfitrión y del huésped. También se confirma que la ruta sintética posee una influencia en las propiedades magnéticas de los compositos obtenidos.

8. CONCLUSIONES

1. Los nuevos compuestos de intercalación de fórmula general $[Zn_2L]_zK_{(2x-2z)}M_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ y $[MnL]_zK_{(2x-2z)}M_{(1-x)}PS_3(H_2O)_y$ ($0,05 < z < 0,35$; $x = 0,20$; $M = Mn, Cd$) fueron sintetizados empleando el método de intercambio catiónico por agitación continua, y asistido por radiación de microondas, previo una pre-intercalación con potasio (K^+). La caracterización química y estructural de los intercalados reveló que el intercambio entre huéspedes es parcial, manteniendo un porcentaje de K^+ en los compositos.
2. Los resultados de la caracterización química y estructural de los compuestos sintetizados por radiación de microondas, mostró que se obtienen compositos de características químicas similares a los obtenidos por el método convencional, lograndose una considerable optimización del tiempo de reacción, reduciendo el proceso de semanas a minutos.
3. Las propiedades magnéticas de los compositos en general muestran un comportamiento paramagnético a altas temperaturas ($75 K < T < 400 K$). Al analizar las curvas de $\chi T(T)$ se observa una constante disminución del producto χT al bajar la temperatura, lo cual revela una conducta antiferromagnética en los compositos. En el caso específico de los compositos $[Zn_2L]_{0,05}K_{0,30}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (**3**) y $[MnL]_{0,20}K_{0,20}Mn_{0,80}PS_3(H_2O)_{-1}$ (**8**), ambos sintetizados vía radiación de MO muestran a bajas temperaturas un leve aumento de la magnetización, fenómeno que no se observa en los compositos sintetizados por el método convencional. Este particular comportamiento a baja temperatura de (**3**) y (**8**) se explica por el tiempo de reacción del proceso vía MO, considerablemente menor al de las reacciones realizadas por el método convencional. Esto favorece la mantención parcial del orden de las vacancias generadas durante el proceso de transferencia catiónica a las fases intermediarias ($K_{0,40}M_{0,80}PS_3(H_2O)_y$; $M = Mn, Cd$).
4. Del ajuste de las curvas del inverso de la susceptibilidad $\chi^{-1}(T)$ para los compositos de la fase de manganeso, los valores negativos de la constante de Weiss (θ) indica que predominan las interacciones antiferromagnéticas en todos los compositos. Al mismo

tiempo, se determinó que el valor de θ se encuentra directamente relacionado con el contenido y la naturaleza magnética del complejo macrocíclico intercalado. El análisis realizado a los compuestos de intercalación $[\text{Zn}_2\text{L}]_{0,10}\text{K}_{0,20}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (2) y $[\text{MnL}]_{0,35}\text{K}_{0,05}\text{Mn}_{0,80}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ (7) demuestra que los compositos con el mayor intercambio catiónico tienen el mayor valor de θ observado en la serie de compositos.

5. Con respecto a las propiedades ópticas de las fases laminares y sus compuestos de intercalación con potasio, se estableció que el proceso de intercalación por transferencia catiónica modifica la estructura de banda de las fases laminares debido a la generación de vacancias. Sin embargo, el efecto determinante en las propiedades ópticas de los compositos es la intercalación (intercambio catiónico) de los complejos macrocíclicos $[\text{Zn}_2\text{L}]^{2+}$ y $[\text{MnL}]^+$, los cuales, provocan un efecto batocrómico en los compositos, en relación a la fase precursora.
6. Finalmente, se debe destacar que la intercalación vía radiación de microondas, permite obtener compuestos de intercalación en calcogenosfatos de metales de transición con características químicas similares a las obtenidos por el método convencional. Mientras que las propiedades ópticas de los compositos de igual composición obtenidos por el método convencional y vía microondas son similares, las propiedades magnéticas se modifican.

9. BIBLIOGRAFIA

1. R. Clément, J.J. Girerd, I. Mongernsten-Badarau. Dramatic Modification of the Magnetic Properties of Lamellar MnPS₃ upon Intercalation. *Inorganic Chemistry*. 19(9): 2852-2854, 1980.
2. K. Kurosawa, S. Saito, Y. Yamaguchi. Neutron Diffraction Study on MnPS₃ and FePS₃. *Journal of the Physical Society of Japan*. 52(11): 3919-3926, 1983.
3. M. Ogawa, K. Kuroda. Photofunctions of Intercalation Compounds. *Chemical Reviews*. 95(2): 399-438, 1995.
4. R. Clément. A Novel Route to Intercalation into Layered MnPS₃. *J.C.S. Chemical Communications*. 647-648, 1980.
5. R. Clément, O. Garnier, J. Jegoudez. Coordination Chemistry of the Lamellar MPS₃ Materials: Metal-Ligand Cleavage as the Source of an Unusual "Cation-Transfer" Intercalation Process. *Inorganic Chemistry*. 25(9): 1404-1409, 1986.
6. R. Clément. Ion-Exchange Intercalation into the MPS₃ Layered Compounds. In *Hybrid Organic-Inorganic Composites*; Mark, J., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington DC, 1995. pp. 29-42.
7. X. Zhang, H. Zhou, X. Su, X. Chen, Ch. Yang, J. Qin, M. Inokuchi. Synthesis, characterization and magnetic properties of transition metal salen complexes intercalated into layered MnPS₃. *Journal of Alloys and Compounds*, 432: 247-252, 2007.
8. Y. V. Kuzminskii, B. M. Voronin, N. N. Redin. Iron and nickel phosphorus trisulfides as electroactive materials for primary lithium batteries. *Journal of Power Sources*. 55: 133-141, 1995.
9. M. Barj, C. Sourisseau, G. Ouvrard, R. Brec. Infrared Studies of Lithium Intercalation in the FePS₃ and NiPS₃ Layer-Type Compounds. *Solid State Ionics*. 11: 179-183, 1993.
10. N. Sukpirom, Ch. Oriakhi, M. Lerner. Preparation of layered nanocomposites of PEO with MnPS₃, CdPS₃ and MoO₃ by melt intercalation. *Materials Research Bulletin*, 35: 325-331, 2000.
11. T. Miyazaki, K. Ichimura, S. Matsuzaki, M. Sano. Pyridine-Intercalated MnPS₃ Single Crystals. *J. Phys. Chem. Solids*. 54(9): 1023-1026, 1993.
12. A.A.El-Meligi. Investigation of MnPS₃ intercalates with pyridinium ion. *Materials Chemistry and Physics*. 84: 331-340, 2004.
13. I. Lagadic, P. Lacroix, R. Clément. Layered MPS₃ (M = Mn, Cd) Thin Films as Host Matrixes for Nonlinear Optical Material Processing. *Chemistry of Materials*. 9(9): 2004-2012, 1997.
14. Q. Liu, W. Zhou, Ch. Gao, T. Hu, X. Zhao. Synthesis and second-order optical nonlinearity of DAMS/Mn₂P₂S₆ intercalated materials by ion exchange method. *Chemical Physics Letters*, 447: 388-391, 2009.
15. R. Clément, L. Lomas, J.P. Audiere. Intercalation Chemistry of Layered FePS₃. An Approach toward Insulating Magnets below 90 K. *Chemistry of Materials*. 2: 641-643, 1990.
16. R. Clément, A. Leautic, K. Marney, A. H. Francis. Luminescence properties of Nd³⁺, Sm³⁺ and Eu³⁺ intercalated CdPS₃. *Journal of Luminescence*, 60&61: 355-358, 1994.
17. D. Ruiz-Leon, V. Manriquez, J. Kasaneva, R. E. Avila. Insertion of trivalent cations in the layered MPS₃ (Mn, Cd) materials. *Materials Research Bulletin*, 37: 981-989, 2002.

18. S. Caddick. Microwave assisted organic reactions. *Tetrahedron*. 51(38): 10403-10432, 1995.
19. A. Vadivel Murugan. Electrochemical properties of microwave irradiated synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/V₂O₅ nanocomposites as cathode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 50: 4627-4636, 2005.
20. L. Lomas, L. Azcue, G. Negron, J. Flores, R. Clement. Reacciones de intercalación en las fases FePS₃ y Fe_{0.86}Mn_{0.18}PS₃ mediante radiaciones de microondas. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 44(2): 112-115, 2000.
21. K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan. Synthesis of Inorganic Solid Using Microwaves. *Chemistry of Materials*. 11(4): 882-895, 1999.
22. V. Calvino, R. Martín, A. López. *Vida Científica*, No. 1 Nueva Epoca. 2008. pp. 116-121.
23. R. Brec. Review on structural and chemical properties of transition metal phosphorous trisulfides MPS₃. *Solid State Ionics*, 22: 3-30, 1986.
24. W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn. Über die Kristallstrukturen von Fe₂P₂Se₆ und Fe₂P₂S₆. *Z. Anorg.allg. Chem.* 401: 97-112, 1973.
25. G. Auvrard, R. Brec, J. Rouxel. Structural Determination of some MPS₃ Layered phases (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd). *Materials Research Bulletin*. 20: 1181-1189, 1985.
26. B. Taylor, J. Steger, A. Wold. Preparation and Properties of some transition Metal Phosphorus. *Journal of Solid State Chemistry*. 7: 461-467, 1973.
27. H. Falius. Hexathiopyrophosphate, Salze einer neuen Säure des Phosphors. *Z. Anorg.allg. Chem.* 356: 189-194, 1968.
28. A. Villanueva, M.C. Morales-Varela, E. Ruiz-Hitzky. Microwave-Assisted Synthesis of MPS₃ Materials (M = Mn, Cd) Using a Dewar-Ampoule Device. *Eur: Journal Inorganic Chemistry*. 949-952, 2004.
29. R. Clement, A. Leautic. Intercalation-induced Magnetization in MPS₃ Layered Compounds. *Magnetism: Molecules to Materials II: Molecule-Based Materials*, Edited by J. S. Miller and M. Drillon. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2002. pp. 397-423.
30. P.A. Joy, S. Vasudevan. Magnetism in the layered transition-metal Thiophosphates MPS₃ (M = Mn, Fe, and Ni). *Physical Review B*. 46(9): 5425-5433, 1992.
31. G. Le Flem, R. Brec, G. Ouvard, A. Louisy, P. Segransan. Magnetic Interactions in the Layer Compounds. *J. Phys. Chem. Solids*. 43(5): 455-461, 1982.
32. F. S. Khumalo, H. P. Hughes. Reflectance spectra of some FePS₃-type layer compounds in the vacuum ultraviolet. *Physical Review B*. 23(10): 5375-5383, 1981.
33. A. Kamata, K. Noguchi, K. Suzuki, H. Tezuka, T. Kashiwakura, Y. Ohno, Sh. Nakai. Resonant *2p* → *3d* Photoemission Measurement of MPS₃ (M = Mn, Fe, Ni). *Journal of the Physical Society of Japan*. 66(2): 401-407, 1997.
34. C. Sourisseau, J. P. Forgerit, Y. Mathey. Vibrational Study of the [P₂S₆⁴⁻] Anion, of some MPS₃ Layered Compounds (M = Fe, Co, Ni, In_{2/3}), and of Their Intercalates with [Co(η⁵-C₅H₅)₂⁺] Cations. *Journal of Solid State Chemistry*. 49: 134-149, 1983.
35. J. Evans, D. O'Hare. Kinetics of the Intercalation of Cations into MnPS₃ Using Real Time in Situ X-Ray Diffraction. *Advanced Materials Communications*. 6(9): 646-648, 1994.

36. S. Floquet, S. Salunke, Marie-Laure Boillot, R. Clément, F. Varret, K. Boukheddaden, E. Riviere. The Spin Transition of an Iron (III) Complex Intercalated in a MnPS_3 Layered Magnet. Occurrence of a Hysteresis Effect on Removal of Lattice Solvent. *Chemistry of Materials*. 14(10): 4164-4171, 2002.
37. T. Yi, N. Tancrez, R. Clément, I. Ledoux-Rak, J. Zyss. Organic- MPS_3 nanocomposites with large second-order nonlinear optical response. *Journal of Luminescence*, 110 : 389-395, 2004.
38. X. Zhang, X. Su, X. Chen, J. Qin, M. Inokuchi. The Synthesis and magnetism of mixed metal hexathiohypodiphosphate ($\text{Mn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{PS}_3$) system and its intercalates. *Microporous and Mesoporous Materials*. 108: 95-102, 2008.
39. R. Clément, Jean-Paul Audiere, Jean-Pierre Renard. Weak ferromagnetism induced upon intercalation of antiferromagnetic layered MnPS_3 . *Revue de Chimie minerale*, 19(4-5): 560-571, 1982.
40. V. Manríquez, A. Galdámez, J. Ponce, I. Brito, J. Kasaneva. Intercalation of Polyaniline in the layered Materials MPS_3 M = Mn, Cd. *Materials Research Bulletin*. 34: 123-130, 1999.
41. T. Coradin, R. Clément, P. G. Lacroix, K. Nakatani. From Intercalation to Aggregation : Nonlinear Optical properties of Stilbazolium Chromophores- MPS_3 Layered Hybrid Materials. *Chemistry of Materials*. 8: 2153-2158, 1996.
42. R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge. The use of microwave for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*. 3(27): 279-282, 1986.
43. R. Giguere, T. Bray, S. Duncan, G. Majetich. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. *Tetrahedron Letters*. 42(27): 4945-4948, 1986.
44. A. Whittaker, D. Mingos. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. 18: 2751-2752, 1992.
45. D. Baghurst, D. Mingos. Application of microwave heating techniques for the synthesis of solid state inorganic compounds. *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. 12: 829-830, 1988.
46. D. Baghurst, A. Chippindale, D. M. P. Mingos. *Nature Scientific Correspondence*. 24: 311-332, 1988.
47. D. Mingos, D. Baghurst. *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing*. *Journal*. 91(4): 124-7, 1992.
48. M. Mahecha. Estudio Exploratorio del Efecto de la Irradiación con Microondas en la Modificación con Aluminio y Estabilidad Térmica de una Esméctita Colombiana. Centro de Catálisis Heterogénea. Universidad Nacional de Colombia. Cra. 30 N° 45-03, 2005.
49. V. Paredes-Garcia, D. Venegas-Yazigi, A. Cabrera, P. Valencia-Galvez, M. Arriagada, D. Ruiz-Leon, N. Pizarro, A. Zanooco, E. Spodine. Optical properties of binuclear zinc (II) macrocyclic complexes derived from 4-methyl-2,6-diformylphenol and 1,2-diaminobenzene. *Polyhedron*, 28: 2335-2340, 2009.
50. H. Willard, L. Merritt, J. Dean, F. Settle. *Métodos Instrumentales de Análisis*. 7ª ed. México. Grupo Editorial Iberoamérica. 1991.
51. J. Covino, P. Dragovich, C. K. Lowe-Ma, R. Kubin, R. Schwartz. Synthesis and Characterization of Stoichiometric CdPS_3 . *Materials Research Bulletin*. 20: 1099-1107, 1985.
52. L. Silipigni, G. Di Marco, G. Salvato, V. Grasso. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of the layered intercalated compound $\text{K}_{2x}\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3$. *Applied Surface Science* 252: 1998-2005, 2005.

53. M. Barj, G. Lucazeau. Raman Spectra of Lamellar CdPS₃ Intercalated with Alkali Ions. *Solid State Ionics*. 9&10: 475-480, 1983.
54. J. Boerio-Goates, E. Lifshitz, A. H. Francis. Electronic spectroscopy of nearly octahedrally coordinated manganese in manganese phosphide sulfite (MnPS₃) and cadmium phosphide sulfite (CdPS₃) lattices. *Inorganic Chemistry*. 20(9): 3019-3023, 1981.
55. F. Menzel, W. Brockner, W. Carillo-Cabrera, H. Georg von Schnering. Crystal Structure and Vibrational spectrum of Dipotassium Manganese(II) Hexathiodiphosphate(IV), K₂Mn[P₂S₆]. *Z. anorg. Allg. Chem.* 620: 1081-1086, 1994.
56. K. Nakamoto. *Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination Compound*. Wiley-Interscience. 4^a Edición. 1986.
57. D. Suresh Kumar, V. Alexander. Macrocyclic complexes of lanthanides in identical ligand frameworks Part 1. Synthesis of lanthanide (III) and yttrium (III) complexes of an 18-membered dioxatetraaza macrocycle.
58. T. Chattopadhyay, S. Islam, M. Nethaji, A. Majee, D. Das. Mono- and bi-metallic Mn(III) complexes of macrocyclic salen type ligands: Synthesis, characterization and studies of their catalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 267: 255-264, 2007.
59. S. Bhattacharjee, J. Anderson. Synthesis and Characterization of novel chiral sulfonato-salen-manganese(III) complex in zinc-aluminium LDH host. *Chemical Communications*: 554-555, 2004.
60. R. G. Pearson. Hard and Soft Acid Bases. The Evolution of a Chemical Concepts. *Corrd Chem. Rev.* 100: 403, 1990.
61. S. R. Korupaju, N. Mangayarkarasi, S. Ameerunisha, E. J. Valente, P.S. Zacharias. Formation of dinuclear macrocyclic and mononuclear acyclic complexes of a new trinucleating hexaaza triphenolic Schiff base macrocycle: Structure and NLO properties. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 2845 – 2852, 2000.
62. J. Gao, Y-G. Liu, Y. Zhou, L.M. Boxer, F. R. Woolley, R. A. Zingaro. Artificial Zinc(II) Complexes Regulate Cell Cycle and Apoptosis- Related Genes in Tumor Cell Lines. *Chem. Bio. Chem.* 8(3): 332 – 340, 2007.
63. D. O'Hare. *Inorganic Materials*. D. Bruce, D. O'Hare. Eds, John Wiley NY1992, 165.
64. M. Arvey, S. Baggio, A. Ibañez, R. Baggio. Bis(acetato-κ² O,O') (2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline-κ² N,N')-mercury(II) in two differently hydrated crystal forms. *Acta Crystallographica C*60: 382-385, 2004.
65. D.J. Goossens. Dipolar anisotropy in quasi-2D honeycomb antiferromagnet MnPS₃. *European Physical Journal B*. 78: 305-309, 2010.
66. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Química Inorgánica*. Segunda Edición. Pearson Educación, S.A, Madrid. 2006.
67. H. Shyu, H. Wei, Y. Wang. Structure and magnetic properties of dinuclear [Mn(III)(salen)(NO₃)]_n. *Inorganica Chimica Acta*. 290: 8-13, 1999.
68. Sh. Cheng, Ch. Chang, H. Wei, G. Lee, Y. Wang. Mononuclear Iron(III) and Manganese(III) complexes with substituted salicylaldehyde ligands: Structure, Magnetic properties, and Catalytic Activity of Olefins-Epoxidation. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 50: 41-46, 2003.
69. J. Lewis, R.G. Wilkins. *Modern Coordination Chemistry*. Interscience Publishers INC. New York. 1960.

70. C. Kittel. Introduction to solid state physics. Jhon Wiley & Sons, 4th Ed. 1983.
71. V. Grasso, F. Neri, L. Silipigni. NIR-VIS Reflectivity Spectra of Some Transition Metal Thiophosphates. *Il Nuovo Cimento*. 13(5): 633-645, 1991.
72. V. Grasso, F. Neri, S. Santangelo, L. Silipigni, M. Piacentini. Electronic conduction in the layered semiconductor MnPS_3 . *J. Phys.: Condens Matter* 1: 3337-3347, 1989.
73. C. Calareso, V. Grasso, L. Silipigni. Optical spectra of the layered $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ in the region from to 1.6 to 5.5 eV. *J. Appl. Phys.* 82(12): 6228-6234, 1997.
74. I. Lagadic, R. Clément. Imaging of MnPS_3 lamellar material and of $\text{Mn}_{1-x}\text{PS}_3(\text{H}_2\text{O})_{2x}$ ($x = 0,2$) intercalated compound by atomic force microscopy. *Microsc. Microanal. Microstruct.* 4: 453-460 (1993).
75. T. Coradin, M. Veber, A. Francis, R. Clément. The MnPS_3 layered phase as a substrate for aggregate formation: the example of triarylpyrylium cations. *J. Mater. Chem.* 8(6):1471-1475, 1998.
76. A. Léaustic, A. Sour, E. Rivière, R. Clément. Photoisomerisation of a conjugated chromophore intercalated into thin films of MPS_3 layered compounds ($M = \text{Mn}, \text{Cd}$). A search for photomagnetic effects. *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry* 4: 91-95, 2001.
77. M. Labate, P. Foot, H. O'Malley, L. Miozzo, A. Papagni, L. Silvestri, P. Spearman, S. Tavazzi. Inorganic/organic semiconductor heterostructures: Optical properties of quaterthiophene intercalated in cadmium phosphorus trisulfide. *J. Phys. Chem. C*. 112: 20149-20153, 2008.