

Investigación

Reacciones de intercalación en las fases FePS_3 y $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ mediante radiaciones de microondas

Leticia Lomas,^{1*} Luis Azcue,¹ Guillermo Negrón,² Jorge Flores² y Rene Clément³

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química. Po. Box. 55-534. México, D. F. 09340.
E mail: llr@xanum.uam.mx

² UAM-Azcapotzalco, Area de Química Aplicada, Av. San Pablo No 180, C.P. 02200, México D.F., México.

³ Laboratoire de Chimie Inorganique, Université de Paris Sud (Orsay), Francia

Recibido el 1 de febrero del 2000; aceptado el 22 de marzo del 2000

En memoria del Dr. Jacobo Gómez Lara

Resumen. La radiación de microondas induce la intercalación de FePS_3 y $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ con clorhidrato de piridina. Preparación de compuestos intercalados semiconductores. Las radiaciones de microondas se llevaron a cabo utilizando un horno de microondas comercial (2495MHz). Los compuestos de intercalación se caracterizaron por espectroscopía de IR, difracción de rayos X y análisis elemental.

Palabras clave: Microondas, intercalación, semiconductores, caracterización.

Abstract. Microwave assisted intercalation of FePS_3 y $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ with pyridine hydrochloride. Synthesis of semiconducting intercalate compounds. Microwave irradiations were carried out with a commercial microwave oven (2495MHz). Intercalation compounds were characterized by IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and elemental analysis.

Key Words: Microwave, intercalation, semiconducting, irradiations.

Introducción

Las reacciones orgánicas inducidas por radiaciones de microondas, tales como esterificación, eterificación, hidrólisis, reacciones de sustitución y reacciones de Diels-Alder han sido ampliamente estudiadas [1] y en menor medida en química inorgánica [2], especialmente en polímeros.

La intercalación de compuestos orgánicos y organometálicos dentro de materiales con estructuras laminares, utilizando radiación de microondas [3] se ha efectuado en el óxido mixto de $\alpha\text{-VO}(\text{PO}_4)$. La cinética del proceso convencional de intercalación, a menudo es lenta y en ocasiones incompleta. El ultrasonido induce la intercalación a mayor velocidad, pero a menudo con pérdida de cristalinidad [4].

Los compuestos MPS_3 donde M es un metal de transición en estado de oxidación +2, se caracterizan por ser laminares, del tipo estructural CdCl_2 . Estos materiales son semiconductores, prácticamente aislantes. Mediante un proceso de intercambio de iones es posible preparar compuestos de intercalación; en este proceso la carga eléctrica de los cationes que se intercalan está compensada por la partida de la solución de los iones M^{+2} inicialmente en el sitio intralaminar [5, 6].

La fase lamilar FePS_3 presenta un orden antiferromagnético a bajas temperaturas [7]. La intercalación del clorhidrato de piridina, en la fase pura FePS_3 , mediante el método clásico de

intercambio de iones, permite la obtención del compuesto de intercalación [8] $\text{Fe}_{0.90}\text{P}_{0.95}\text{S}_3(\text{pyH}^+)_{0.22}$, que presenta una magnetización espontánea a una temperatura inferior a los 90°K [7]. La obtención de estos ferroimanes moleculares con temperaturas de transición cada vez más altas serían de gran utilidad en la industria de la electrónica.

Discusión de resultados

Las fases FePS_3 y $\text{Fe}_{0.89}\text{Mn}_{0.32}\text{PS}_3$ se prepararon mediante calentamiento de sus elementos en cantidades estequiométricas en ampollas de cuarzo selladas. La fase FePS_3 presenta las mismas características de espectroscopía de infrarrojo, difracción de rayos X y análisis elemental que las informadas previamente en la bibliografía [7]. En el caso de este nuevo compuesto laminar $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ se observa el modo de extensión asimétrica (νPS_3) a 571 cm^{-1} y la vibración ($\nu \text{P-P}$) en 444 y 302 cm^{-1} , características de los tricalcogenuros laminares de metales de transición MPS_3 . El sólido presenta cristalinidad y el difractograma nos indica una serie de reflexiones (001). El espacio interlaminar calculado es de 6.4 \AA para este compuesto, como se muestra en la Fig. 1.

Se llevó a cabo la indexación de $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ en una cámara Seeman Bohlin usando una celda monoclinica C2/m,

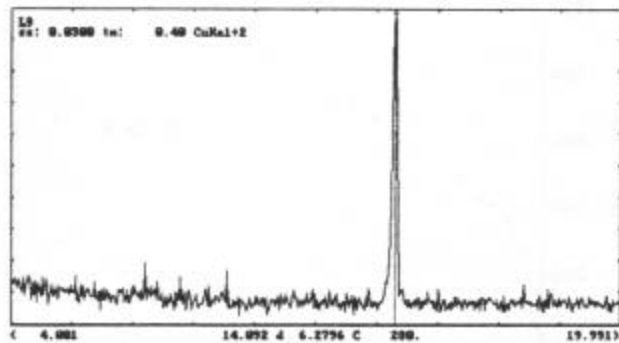


Fig. 1. Difractograma de Rayos X de la fase pura FePS_3 .

cuyos resultados nos sugieren que la estructura es intermedia entre la de las fases FePS_3 y MnPS_3 (Tabla 1).

Los resultados obtenidos en las mediciones del inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} en función de la temperatura $T(\text{K})$ de la fase mixta nos muestran que se presenta un comportamiento antiferromagnético a bajas temperaturas con temperaturas de Néel de $\sim 90\text{K}$, como se ilustra en la Fig. 2.

Para la intercalación del clorhidrato de piridina, en la fase pura FePS_3 , mediante la radiación de microondas, se utilizaron diferentes tiempos de reacción y disolventes tales como: etanol (EtOH), piridina (py), dimetilformamida (DMF), mezcla agua/piridina ($\text{H}_2\text{O/py}$). Fue en DMF en un tiempo de radiación de tres minutos y una potencia de 90 watts que se obtuvo el compuesto de intercalación $\text{Fe}_{0.90}\text{P}_{0.95}\text{S}_3(\text{pyH}^+)_{0.22}$ que resultó ser similar al obtenido mediante reacción de intercambio de iones [8] (Fig. 3).

Tabla 1. Indexación de $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$.

I estimado	d exp (Å)	h, k, l	d calc (Å)
d (débil)	6.437	0,0,1	6.45
md (muy débil)	5.086	-1,0,1	5.108
m (medio)	4.248	-1,1,1 o 0,2,1	4.48 y 4.06
d	3.341	-1,0,2	3.26
m^+	2.968	2,0,-1 o 1,3,0	2.970
m^-	2.867	2,0,0 o 1,3,-1	2.871
mf (muy fuerte)	2.552	1,3,1 o 2,0,-2	2.554
d	2.372	1,4,0 o 1,3,-2	2.371 y 2.375
mf	1.734	0,6,0 o 1,2,3	1.736
m^+	1.673	1,1,3 o 3,3,0	1.676
m^-	1.496	-4,0,1 o 2,6,1	1.498 y 1.499
m^-	1.433	4,0,0 o 2,6,-2	1.436
m	1.133	3,4,3 o 2,4,4	1.132 y 1.135
m	1.104	-5,3,3	1.106

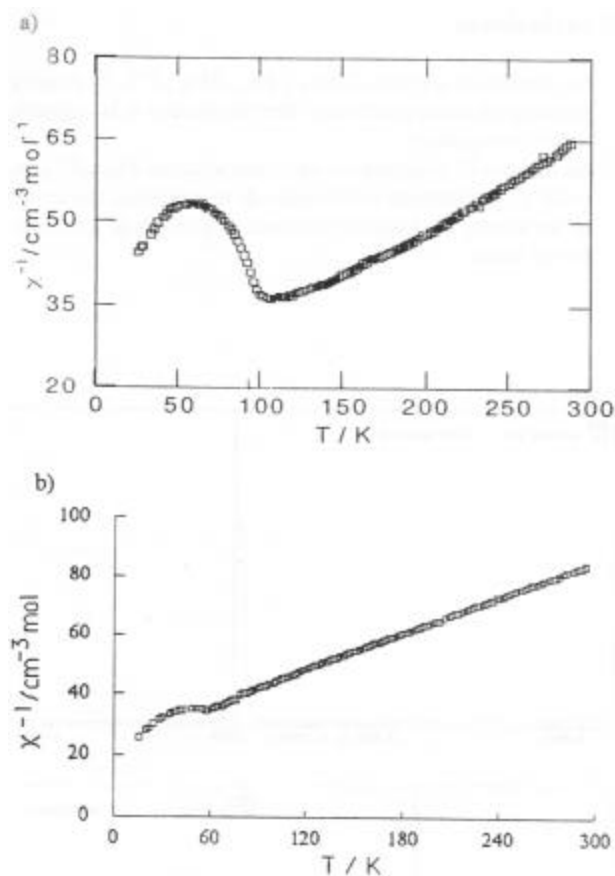


Fig. 2. a) Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$. b) Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura de $\text{Fe}_{0.89}\text{Mn}_{0.32}\text{PS}_3$.

El estudio de imantación en función de un campo magnético aplicado, se llevó a cabo a tres diferentes temperaturas, utilizando un magnetómetro SQUID, el resultado a 85 K, es muy semejante a la temperatura de transición ferromagnética obtenida cuando el compuesto se preparó por el método clásico de intercambio de iones. El valor de la imantación a saturación ~ 410 emu. por mol de hierro, indica que hay un ordenamiento de espines a bajas temperaturas, típico de compuestos de baja dimensionalidad; siendo este el primer ejemplo de la preparación de un ferroimán por la técnica de microondas (Fig. 4).

En el caso de la fase mixta $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ su intercalación con clorhidrato de piridina por el método de intercambio de iones permite obtener un ferroimán molecular (Fig. 5), mientras que la intercalación llevada a cabo utilizando la radiación de microondas no fue tan exitosa, ya que los productos obtenidos presentan menos cristalinidad que los preparados por el método tradicional de intercambio de iones.

Conclusiones

1. Se prepararon las fases FePS_3 y $\text{Fe}_{0.89}\text{Mn}_{0.32}\text{PS}_3$, la primera presenta un comportamiento ferromagnético y la segunda antiferromagnético.
2. Se obtuvo el compuesto de intercalación $\text{Fe}_{0.90}\text{P}_{0.95}\text{S}_3(\text{pyH}^+)_{0.22}$, utilizando la radiación de microondas, que resultó ser similar al obtenido mediante el método de intercambio de iones.

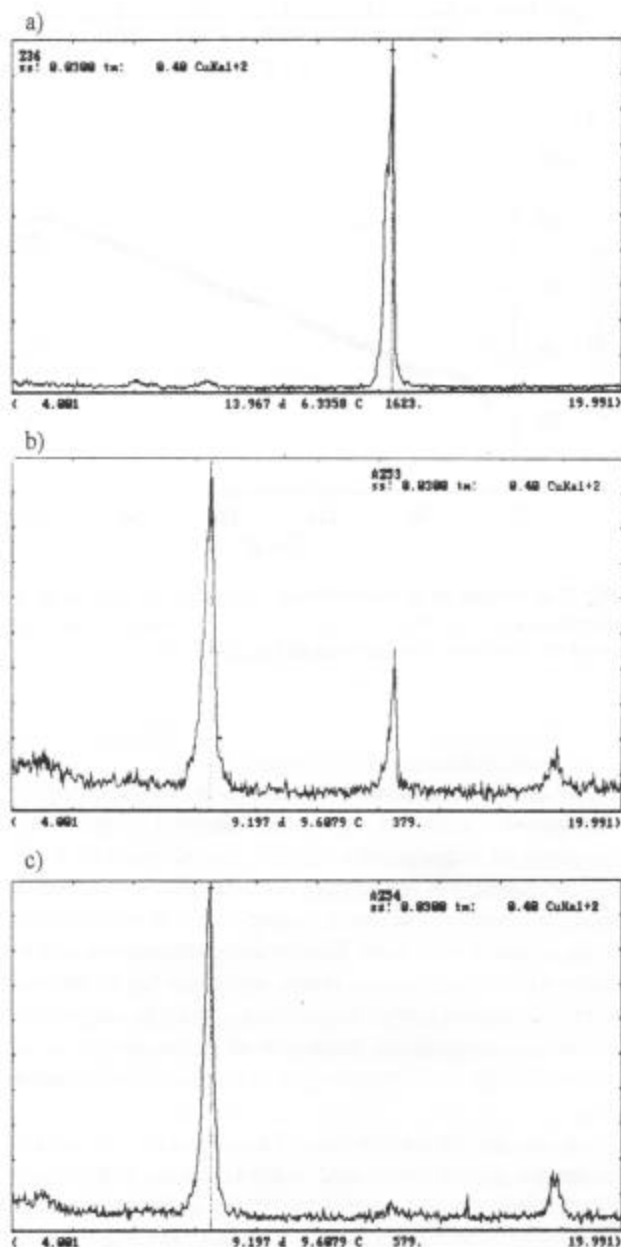


Fig. 3. a) Difractograma de Rayos X de FePS_3 con pyH^+Cl^- en DMF a 1 minutos. b) Difractograma de Rayos X de FePS_3 con pyH^+Cl^- en DMF a 2 minutos. c) Difractograma de Rayos X de FePS_3 con pyH^+Cl^- en DMF a 3 minutos.

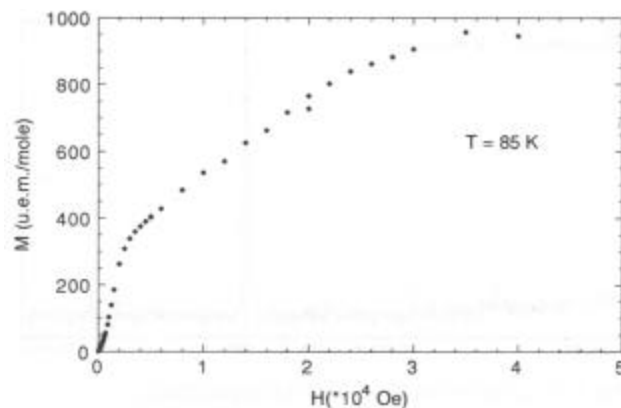


Fig. 4. Imantación en función del campo aplicado a 85 K para el compuesto $\text{Fe}_{1-x}\text{PS}_3(\text{pyH}^+)_{2x}$ obtenido por microondas.

3. La intercalación de la fase mixta $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ con clorhidrato de piridina por el método de intercambio de iones permite obtener un ferroimán molecular.
4. Los productos obtenidos por intercalación de la fase mixta $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ con clorhidrato de piridina, llevada a cabo utilizando la radiación de microondas presentan menos cristalinidad que los preparados por el método tradicional de intercambio de iones.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología [Proyecto CAIPC -240193 (2115-30519)], por su apoyo financiero.

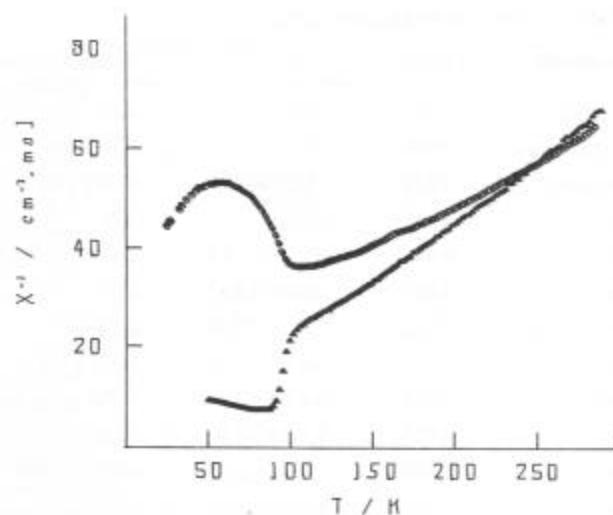


Fig. 5. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$ puro y $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3(\text{pyH}^+)_{2x}$.

Parte experimental

Los espectros de infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1600, en pastilla de KBr. Los difractogramas de rayos X se realizaron en un difractómetro de polvos Siemens DACO-MP. Los análisis elementales se efectuaron en el laboratorio de análisis del CNRS, Gif sur Yvette, Francia. Las mediciones de propiedades magnéticas a bajas temperaturas se efectuaron en el laboratorio de Química Inorgánica de la Université de Paris Sud (Orsay), Francia

Procedimiento general de preparación de la fase FePS_3 , $\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$. Para la síntesis de la fase se utilizaron las técnicas del estado sólido, mediante el calentamiento de los elementos en cantidades estequiométricas, los cuales se colocaron en ampollas de cuarzo selladas al vacío. La mezcla se hizo reaccionar en una mufla, a una temperatura inicial de 150°C , la cual se aumenta cada 24 horas en 100°C , hasta alcanzar una temperatura final de 750°C , obteniéndose sólidos negros cristalinos estables al aire [9].

FePS_3 . Los datos de infrarrojo, difracción de rayos X, análisis elemental y propiedades magnéticas a bajas temperatura para el FePS_3 , concuerdan con los descritos en la bibliografía [7].

$\text{Fe}_{0.86}\text{Mn}_{0.18}\text{PS}_3$. IR ν (cm^{-1}) 571, 444, 301, 281, 253. Parámetros de red, $a = 6.012 \text{ \AA}$, $b = 10.415 \text{ \AA}$, $c = 6.795 \text{ \AA}$, $\beta = 107.256^\circ$. d hkl (Å°) 6.3930. Análisis elemental Fe, 26.0; Mn, 5.95; S, 50.95; P, 16.65.

Procedimiento general de intercalación mediante reacciones de microondas

$\text{Fe}_{0.90}\text{P}_{0.95}\text{S}_3(\text{pyH}^+)_{0.22}$. Se colocan en un tubo Pyrex de 15 mL con tapa roscada una solución de 1.5 g de pyH^+Cl^- en 4 mL de DMF, se agregan posteriormente 50 mg de la fase FePS_3 . Se tapa el tubo y se coloca en un horno de microondas comercial con una potencia de salida de 90 Watts por un período de tres minutos con intervalo que varían entre uno y tres minutos. Una vez terminada la reacción se observa la aparición de una coloración amarilla debida a la presencia de iones Fe^{++} . El producto obtenido se lava tres veces con DMF y dos con etanol anhidro [10]. Análisis elemental: C, 7.53%; H, 1.37; N, 1.51; S, 44.7; P, 13.8; Fe, 23.8.

Bibliografía

1. Caddick, S. *Tetrahedron*, **1995**, 51, 10403 (y las citas incluidas).
2. Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R. *Chem. Soc. Rev.*, **1991**, 20, 1.
3. Chatakandu, K.; Green, M. L. H.; Mingos D. M. P.; Reynolds, S. M. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 1515.
4. a) Chatakandu, K.; Green, M.L.H.; Thompson, M. E.; Suslick, K.S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 900-901. b) Suslick, K. S. *Adv. Organometallic Chem.* **1986**, 25, 73-119.
5. Clement, R. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 647.
6. Clément, R.; Garnier, O.; Jeoudez, J. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1404.
7. Brec, R. *Solid State Ionics*, **1986**, 22, 3.
8. Lomas, L.; Clément, R.; Audiere, J. P. *Chem. Mater.* **1990**, 2, 641.
9. Ascue León, L. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla. **1997**.
10. Flores Moreno, J. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. **1995**.