#### "ALGUNAS PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DE FOSFATOS DE Zr, Ti Y Sn DOPADOS"

TESIS

#### QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN QUIMICA

#### **PRESENTA:**

Q. EDUARDO GONZALEZ ZAMORA,

1-186



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA SERVICION FOLINO ENLES IZTAPALAPA

085828

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

.

DR. ANTONIO CAMPERO C.

.

DR. CLEMENTE SANCHEZ

DR. ANDRES HERNANDEZ A.

-

### AGRADECIMIENTOS

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

AL M. EN C. GERARDO MUÑOZ.

A ADRIANA, AMPARO, ALICIA Y MIGUEL ANGEL.

AL JURADO:

DR. ANTONIO CAMPERO C.

DR. CLEMENTE SANCHEZ

DR. ANDRES HERNANDEZ A.

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

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

# DEDICATORIAS

A MIS PADRES:

CON CARIÑO

A MIS HERMANOS:

.

POR LA PACIENCIA QUE ME TUVIERON,

ESPECIALMENTE A TOÑO.

A LAURA ROCIO:

POR SU APOYO Y COLABORACION EN ESTE TRABAJO.

# "ALGUNAS PROPIEDADES ESPECTROSCOPICAS DE FOSFATOS DE Zr, Ti, Y Sn DOPADOS"

. -

-

# CONTENIDO

### 085828

RESUMEN	•••	• •	••	•	••	•	•	••	٠	٠	• •	•	•	• •	• •	•	•	 •	•	•	•••	•	•	٠	••	•	•	•	••	٠	•	••	•	•	•	<b>ii</b> :	i
INTRODUCC	ION																	 •																			1

#### CAPITULO I

#### ANTECEDENTES

1.1	GENERALIDADES Y ESTRUCTURA MOLECULAR	4
1.2	CRISTALINIDAD Y AREAS SUPERFICIALES	7
1.3	INTERCAMBIOS IONICOS	10
1.4	INTERCALACION DE GRUPOS	18
1.5	ION VO <sup>2+</sup>	21
1.6	ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS DE VANADILO	24
1.7	DESCRIPCION DE LOS ORBITALES MOLECULARES	
	DEL ION VANADILO	28
1.8	PROPIEDADES ESPECTRALES DE LOS CRISTALES DE SUL-	
	FATO DE VANADILO PENTAHIDRATADO, VOSO4·5H2O	29
1.9	PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS COMPUESTOS DE	
	VANADILO	33

#### CAPITULO II

2.1	INSTRUMENTACION	41
2.2	PARTE EXPERIMENTAL	42
2.3	DESCRIPCION DE LAS REACCIONES	45

٠

#### CAPITULO III

\_\_\_\_

\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

#### RESULTADOS Y DISCUSION

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

3.1	RAYOS X	48
3.2	TITULACIONES	49
3.3	RAYOS X DE LAS FASES INTERCAMBIADAS	63
3.4	ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA	70
3.5	RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA	72
	3.5.1 $\alpha$ -SnP/VO <sup>2+</sup>	77

#### CAPITULO IV

CONCLUSIONES	 85
BIBLIOGRAFIA	 87

### RESUMEN

Se presenta el estudio del intercambio del ión vanadilo en una serie de compuestos laminares de alta cristalinidad, realizado mediante un análisis espectroscópico de EPR y Rayos X. Este intercambio es el resultado de introducir el ión vanadilo en las cavidades o láminas que se forman en estos compuestos. Este estudio dá como resultado el cálculo de los factores o coeficientes con los que contribuyen tanto los orbitales atómicos del ión central como los ligandos (en este caso las láminas de las sales tetravalentes), en la formación de los orbitales moleculares del complejo generado dentro de la estructura de los fosfatos.

ій

### INTRODUCCION

Por mucho tiempo se ha estudiado a las sales tetravalentes.<sup>1</sup> Los fosfatos son los más importantes de esta clase de compuestos y tienen la fórmula general  $M(IV)(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  donde M= Ti, Zr, Th, Sn, Pb.<sup>2-4</sup> Originalmente estos compuestos fueron preparados como geles amorfos,<sup>5</sup> aunque después fueron preparados en forma cristalina.<sup>6</sup> El interés hacia estos compuestos laminares se ha incrementado en los últimos 10 años debido a que poseen buenas propiedades intercambiadoras de iones y alta resistencia a la temperatura y radiación.

Muchas propiedades de estos compuestos dependen de la estructura cristalina del material obtenido y del ión metálico que se encuentra unido a las moléculas de fósforo. Por esto es importante conocer y entender la estructura cristalina de estas substancias y el mecanismo mediante el cual se logra la intercalación o intercambio de iones.

La estructura laminar de estos fosfatos es de gran interés por su posible utilidad en catálisis.<sup>2</sup> Para muchos investigadores es de gran importancia la caracterización de las fases y las geometrías adoptadas por los metales de transición entre las láminas, especialmente los estudios de interacciones metal-soporte dentro de ellas y no sobre la superficie que son ya las más estudiadas.

-1-

La heterogeneización de la catálisis homogénea es un área de mucho interés. Algunos complejos han sido fijados a polímeros, formando cavidades zeolíticas<sup>7,8</sup> y también fijados a la superficie de alúmina y sílice.<sup>9</sup>

Recientemente se han incorporado complejos voluminosos entre las láminas de ciertos minerales por el proceso de intercambio y estos productos exhiben un comportamiento catalítico interesante.<sup>10,11</sup>

El método de intercambio iónico de inmovilización catalítica en compuestos laminares, es simple cuando se compara con los procedimientos requeridos para la fijación de complejos en polímeros. Lo atractivo del método se incrementa cuando se utilizan como soporte intercambiadores laminares inorgánicos de estructura conocida que son estables a la temperatura y al solvente.

Resultados preliminares en el intercambio de fosfatos  $(ZrM(HPO_4)_2.4H_2O, M= Co, Ni, Cu)$ , indican que se deberían obtener una gran variedad de geometrías después de la deshidratación.<sup>12</sup> Subsecuentemente, estudios más detallados indican que las interacciones vecinas pueden afectar drásticamente las geometrías obtenidas.<sup>13</sup> Haciendo uso de la espectroscopía EXAFS se encuentra que el enlace Cu-O, en fosfatos de zirconio intercambiados con Cu<sup>+2</sup> es más fuerte en el Cu<sup>+2</sup> localizado en el centro de la cavidad en un sitio tetragonal que en un sitio trigonal.<sup>14</sup> Esto implica que la estructura laminar es relativamente movible. Para el caso de

-2-

estudios con  $Co^{+2}$  y Ni<sup>+2</sup>, los resultados son análogos<sup>15</sup> a los obtenidos para  $Cu^{+2}$ .

----

Los estudios no sólo se han extendido a cambio de iones tales como vanadilo  $(VO^{+2})$ , con el fin de explicar la interacción metal-soporte, sino que también se han cambiado a diferentes fosfatos. En este trabajo se intercambia  $VO^{+2}$  a diferentes soportes (fosfatos de zirconio, estaño y titanio) y a algunas fases semiintercambiadas con Na<sup>+</sup>.

-3-

# CAPITULOI ANTECEDENTES

-----

#### 1.1 GENERALIDADES Y ESTRUCTURA MOLECULAR

Dentro de este grupo de compuestos el mãs estudiado es el bis(monohidrógeno ortofosfato) monohidratado de zirconio,  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , denotado por  $\alpha$ -ZrP. La estructura cristalina fue originalmente estudiada por Clearfield y Smith<sup>2,16-19</sup> mediante un análisis de difracción de Rayos X, y fue refinada por Clearfield y Troup.<sup>20</sup>

La estructura de los fosfatos es tal que los átomos de zirconio coinciden en un plano (±0.25 Å) y están puenteados por los grupos fosfato localizados alternadamente abajo y sobre estos planos, donde la distancia entre éstos es de 7.55 Å y es el resultado de fuerzas de Van der Waals; tres átomos de oxígeno de cada grupo fosfato tetraédrico están enlazados a tres diferentes átomos de zirconio de tal forma que cada átomo de zirconio tiene coordinación octaédrica, figura 1. El cuarto átomo de oxígeno está enlazado covalentemente al átomo de hidrógeno, figura 2(a).

Como los átomos de zirconio están en un plano, el resultado es un arreglo hexagonal, generando una celda unitaria de A= 5.3 Å y C= 24.0 Å figura 2(b). Las láminas se encuentran escalonadas de forma tal que los átomos de zirconio en una lámina están situados sobre los átomos de Fósforo en las capas adyacentes, formando así cavidades zeolíticas de seis lados,

-4-



FIGURA l. Una parte idealizada de la lámina de ≪-ZrP



 $\odot$ 

0

= Z = 0

(a)





figura 3. El agua que tienen este tipo de moléculas en la red se encuentra en el centro de la cavidad y está compartiendo los dos hidrógenos con dos oxígenos de diferentes grupos POH, existiendo así una retrodonación con los hidrógenos para formar un enlace O---H tipo puente de hidrógeno.

#### 1.2 CRISTALINIDAD Y AREAS SUPERFICIALES

Dependiendo de la preparación de los fosfatos de zirconio se pueden obtener varios grados de cristalinidad, que van desde los compuestos amorfos hasta los cristalinos, y pueden ser preparados por un reflujo del gel en ácido fosfórico de diferentes concentraciones y por distintos períodos de tiempo. El gel puede ser obtenido por precipitación directa adicionando ácido fosfórico a una solución que contenga la sal de Zr(IV), oxicloruro de zirconio octahidratado, ( $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$ ), es decir, si se desea un compuesto cristalino, se deberá colocar el precipitado de la sal con el ácido (el gel), en ácido fosfórico muy concentrado y a reflujo por largos períodos de tiempo,<sup>21</sup> o bien, por una precipitación lenta usando ácido fluorhídrico.<sup>22</sup>

La figura 4 muestra los cambios progresivos ocurridos en la cristalinidad a diferentes concentraciones de àcido y períodos de reflujo iguales; generalmente se especifica el tiempo de reflujo y la concentración del ácido; por ejemplo 12:48 significa que el gel se ha reflujado en una solución 12 M

-7-



FIGURA 3.

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





Patrón de R-X de muestras de Fosfatos de Zirconio que presentan diferentes grados de cristalinidad.<sup>22</sup>

de ácido fosfórico por un período de tiempo de 48 horas, por lo que, entre más concentrado sea el ácido y más largo sea el período de reflujo, se obtendrán compuestos más cristalinos.

El área de estos compuestos está relacionada con el grado de cristalinidad, es decir, entre más cristalino sea un compuesto su área superficial será menor y entre más amorfo sea, tendrá mayor área superficial. Como se ve, se pueden obtener áreas superficiales grandes o pequeñas únicamente controlando el tiempo de reflujo o la concentracion de ácido.

La liberación de protones permite calcular el área de estos compuestos ya que al no existir cambios en el volúmen y en el  $p^{H}$  de la solución, se asigna un valor de 23.99 Å<sup>2</sup> por cada protón liberado de un grupo POH de los fosfatos,<sup>23</sup> Tabla I<sup>24</sup>. Por lo que la medida del área superficial que presentan este tipo de compuestos puede ser obtenida utilizando el método de BET<sup>25</sup> o bien con una titulación de iones amonio.<sup>26</sup> Este método se utiliza debido a que cationes grandes como Cs<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> etc. en solución ácida pueden intercambiar protones en la superficie y no en el interior de los fosfatos de zirconio.

#### 1.3 INTERCAMBIOS IONICOS

Las reacciones de intercambio iónico de los fosfatos de zirconio ocurren por reemplazamiento del hidrógeno del ortofosfato por cationes, hasta alcanzar la capacidad máxima intercambiadora de iones; para el caso de  $\alpha$ -ZrP es de 6.64

-10-

Muestra de	NH4+	Area superficial (m <sup>2</sup> /g)							
<b>∝</b> -ZrP	(meq/g).	Intercambio de NH <sub>4</sub>	B.E.T.						
2.5:60	2.103	303.8	-						
2.5:15	1.775	256.0	-						
2.5:48	0.498	72.0	90						
3.5:48	0.440	64.0	-						
4.5:48	0.180	26.0	34.6						
6:48	0.135	20.0	-						
9:48	0.054	7.8	7.8						
12:50	0.038	5.5	-						
12:100	0.022	3.2	-						
12:336	0.021	3.0	1.8						

. . . . . . .

### TABLA I. Areas superficiales de ∝-fosfatos de Zirconio con diferentes cristalinidades.

-----

•

meq/g y pueden describirse bajo la siguiente reacción.

 $\overline{HH} \cdot H_2O + M^+(aq) \longrightarrow \overline{HM} \cdot nH_2O + H^+(aq)$ 

La reacción de intercambio iónico en los fosfatos de zirconio ocurre mediante un arreglo de fases, donde el reemplazamiento del catión se inicia en la parte externa del cristal, cuando éste está en contacto con la solución, generandose así una nueva fase. Al inicio, el catión está fuera del cristal y posteriormente, por estar en contacto con la solución, éste se mueve hacia el centro. Dado que el arreglo obtenido por las láminas de fosfato de zirconio genera cavidades zeolíticas de seis lados con una apertura máxima de 2.61 Å <sup>20</sup>, sólo ciertos iones esféricos con diámetro aproximado de 2.61 Å pueden penetrar las cavidades, o bien, iones ligeramente más grandes cuando se provoque un desplazamiento de las láminas como consecuencia de un efecto energético como la temperatura o debido a la repulsión que se presenta cuando se colocan cargas negativas en solución.

Existe otra forma de incorporar cationes aún más grandes dentro de las láminas, ésto se logra haciendo uso de fases laminares expandidas, es decir, fases a las cuales se les ha incorporado cationes pequeños para incrementarle su distancia interplanar y por desplazamiento introducir los más grandes para obligar à los más pequeñas a salir, por ejemplo,  $\alpha$ -ZrNaH(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O es el resultado de una titulación de  $\alpha$ -ZrP con iones Na<sup>+</sup>, incrementando la distancia entre sus

-12-

planos a 11.8 Å. 27

Otra fase que permite el intercambio de cationes grandes es el Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con una distacia entre planos de 10.4 Å y que se designa como  $\theta$ -ZrP.<sup>28,29</sup> Originalmente el  $\theta$ -ZrP se obtiene por una titulación de  $\alpha$ -ZrP con una solución de NaOH y posteriormente con HCl para tratar de regresar a la forma protónica; esto se debe a que el  $\alpha$ -ZrP presenta el fenómeno de histéresis<sup>30</sup> cuando se titula con NaOH seguida de una titulación con HCl para tratar de regenerar la fase original ( $\alpha$ -ZrP), figura 5. Es decir, cuando el protón desplaza al ión sódico en la fase semi-intercambiada con sodio, Zr(NaPO<sub>4</sub>)(HPO<sub>4</sub>)·5H<sub>2</sub>O, la fase obtenida no es  $\alpha$ -ZrP sino  $\theta$  - Z r P.

Tomando en cuenta que la distancia interplanar de los fosfatos está en función de la cristalinidad, de la estructura y de la cantidad de H<sub>2</sub>O ocluida en las cavidades, se propone:

Que el mecanismo de intercambio ocurre en dos etapas, una a valores de  $p^H$  bajos (2-4) manteniendo fija la distancia entre los planos, y una segunda, a valores de  $p^H$  altos, que incrementa progresivamente la distancia interplanar a medida que se intercambia el resto de los cationes.

El esquema siguiente muestra la distancia entre las láminas como consecuencia del intercambio iónico, donde la separación entre las líneas equivale a la distancia entre las láminas de cada fase, por lo que se puede apreciar el cambio de ésta a medida que se intercambian los iones Rb<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>.

-13-



FIGURA 5. Curva de titulación potenciométrica para ∝-ZrP. Titulantes: NaOH 0.1 N + NaCl 0.1 N, o; \_\_\_\_\_ HCl 0.1 N + NaCl 0.1 N, •. <----

La notación  $\overline{HH} \cdot H_2O$  significa que  $\alpha$ -ZrP posee dos protones intercambiables.



Otra forma cristalina de fosfato de zirconio con una distancia expandida de 12.2 Å es el  $\gamma$ -ZrP que es el fosfato de zirconio dihidratado, Zr(HPO<sub>4</sub>)·2H<sub>2</sub>O figura 6, éste se prepara por un reflujo de una mezcla de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 6 M, HCl 3 M y Zr(IV) 1 M<sup>31</sup> por un período de tiempo de 25 horas, posteriormente se coloca en un tubo sellado a una temperatura entre 180 y 230 °C en presencia de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentrado y de iones sodio para obtener Zr(NaPO<sub>4</sub>)(HPO<sub>4</sub>)·1.5H<sub>2</sub>O; cuando se retiran los

-15-



- - - -

8-ZrP

FIGURA 6. Modelo estructural del 🕉 -ZrP.

iones sodio, el producto final es y-ZrP.

Se han realizado muchos trabajos acerca del estudio del mecanismo de intercambio iónico en fosfatos de zirconio, sin embargo, existen otras especies como los fosfatos de estaño, Sn(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, y de titanio, Ti(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O que han sido poco estudias a pesar de que poseen las mismas propiedades que los fosfatos de zirconio.

Por ejemplo, el  $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  conocido como  $\alpha$ -SnP, tiene una distancia interplanar de 7.96 Å y una capacidad intercambiadora de iones entre 5.6-6.0 meq/g y el Ti(HPO\_4)\_2 \cdot H\_2O conocido como  $\alpha$ -TiP, presenta una distancia interplanar de 7.62 Å y una capacidad intercambiadora de 7.9 meq/g.

De igual forma la reacción de intercambio iónico en los fosfatos de titanio y estaño ocurre por un desplazamiento de los protones de los grupos ortofosfato por cationes, iniciándose primero en la parte externa del cristal cuando éste está en contacto con la solución. Como las propiedades también dependen de la cristalinidad, es posible generar estructuras cristalinas con distancias interplanares mayores, similares a las obtenidas cuando se les intercambia iones sodio o bien cuando se les introducen moléculas de  $H_2O$ , para generar  $\theta$  y y fosfatos de estaño y titanio.

\_\_\_\_\_

-17-

#### 1.4 INTERCALACION DE GRUPOS

La incorporación de compuestos orgánicos, como alcoholes y glicoles en los fosfatos de sales tetravalentes también permite que se incremente la distancia interplanar, aunque se ha encontrado que los alcoholes y los glicoles no se intercalan, pero si participan en la reacción de intercambio como indica la siguiente reacción.

 $ZrNaH(PO_{4})_{2}\cdot 5H_{2}O + ROH_{2} + ROH_{2} + ROH_{2} + Na^{+} + 5H_{2}O$ 

Cuando se trata de aminas intercaladas, las distancias entre las láminas se incrementan aproximadamente a 18.8 Å, esto se debe a que cuando las aminas neutras se disuelven en  $H_2O$  se forman dos especies:



donde la generación de iones OH<sup>-</sup> es lo que determina el incremento de las láminas.<sup>32</sup> Esto es, como primer paso se lleva a cabo la neutralización de los protones por los iones hidroxilo generados en la reacción anterior, haciendo de esta

-18-

forma, que el espacio entre las láminas se incremente.



El siguiente paso es la incorporación de la amina en la red



En este momento las láminas se abren y la amina se adiciona para ser intercalada. Una vez intercalada la amina es posible intercambiar cationes por los iones alquilamonio, por ejemplo se puede intercambiar Ni<sup>+</sup> por el ión butilamonio, o inclusive complejos más grandes como  $[Cu(NH_3)]^{2+}$ , demostrándose que el 60 % de los sitios intercambiados fueron ocupados por este complejo orientándose en forma coplanar a las láminas de zirconio.<sup>33,34</sup>

Otros ejemplos de intercambio iónico de complejos de metales de transición han sido las reacciones de cobaltoceno con Zr(HPO<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O generando un espacio entre las láminas de i2.0 À donde el cobaltoceno es intercambiado como catión cobaltocenio debido a que los fosfatos de zirconio actúan

aparentemente como fuente de protones que oxidan al cobaltoceno neutro, esta es una reacción análoga a la oxidación del cobaltoceno por ácidos acuosos.

Los fosfatos de zirconio también reaccionan con soluciones de cationes de cobaltoceno de tal forma que se lleva a cabo un intercambio iónico, donde la extensión y el espacio entre las láminas depende del solvente, de la temperatura y de la fase del fosfato de zirconio. Por ejemplo, a temperatua ambiente y con  $\alpha$ -ZrP de alta cristalinidad el intercambio de iones cobaltoceno no se lleva a cabo, sin embargo cuando se hace con y-ZrP el intercambio genera un producto intercalado con un espacio entre las láminas de 16.2 Å.

En cambio cuando se intercambia  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  en  $\alpha$ -ZrP solo el 45% de los sitios intercambiados están ocupados por el ión, es decir no todos los sitios intercambiables están ocupados por Co(III) y se atribuye a que existen interacciones estéricas que impiden llegar a la máxima capacidad intercambiadora, porque se ve que los complejos de Co(III) mantienen sus ligandos después del intercambio.<sup>35</sup>

El conocimiento de la estructura de las fases intercambiadas debería de ayudar a aclarar la naturaleza de los sitios intercambiados y el mecanismo de la reacción de intercambio, sin embargo solo existe una estructura cristalina, la fase que tiene completamente intercambiados iones amonio,<sup>36</sup> donde la estructura es escencialmente la de  $\alpha$ -ZrP con las láminas más espaciadas para acomodar los iones amonio, los

----

-20-

cuales ocupan dos diferentes sitios dentro del cristal, figura 7. Cada amonio está rodeado por cuatro oxígenos y por consiguiente cada átomo de oxígeno está rodeado por cuatro iones  $NH_4^+$ , lo interesante de ésta estructura es que los iones amonio no están asociados a sitios  $P-O^-$  individuales, al contrario, la coordinación puede describirse como iónica donde cada ión positivo está rodeado por tantos iones negativos como la posición de la lámina lo permita.

#### 1.5 ION $VO^{2+}$

Recientemente se ha intercambiado  $Cu^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  y otros iones en la fase semi-intercambiada de fosfatos monosódicos de zirconio, se han estudiado bajo diferentes condiciones de p<sup>H</sup> y temperatura y caracterizado por descomposición térmica, difracción de rayos X y otros métodos espectroscópicos. Por ejemplo, el Cu<sup>2+</sup> intercambiado en fosfatos de zirconio se utiliza en catálisis para la oxidación de monóxido de carbono y en la deshidrogenación de ciclohexano,<sup>14</sup> en el caso de  $VO^{2+}$ , por si solo, se utiliza como catalizador en la producción de anhídrido maléico.<sup>37</sup> Si estos estudios se pudieran completar con un análisis de RPE podría obtenerse un trabajo más refinado y se podría tener mayor información sobre la estructura de estos compuestos. El vanadio en el ión vanadilo, VO<sup>2+</sup>, es de tipo V<sup>4+</sup>, por lo que tiene la configuraión  $d^1$ , lo que permite que se pueda estudiar mediante la aplicación de la técnica de RPE, pues se sabe que el paramagnetismo electrónico se presenta

-21-



FIGURA 7. Cavidad idealizada de ≪ -ZrP(NH<sub>4</sub> PO)<sub>2</sub>

siempre que el sistema posee un momento angular de spin total diferente de cero, y principalmente en átomos, moléculas o radicales que contengan un número impar de electrones.

Pequeñas concentraciones de iones vanadilo, VO<sup>2+</sup>, permiten la generacion de un espectro de RPE con estructura hiperfina característica. Los desdoblamientos hiperfinos se presentan cuando el spin del electrón del  $V^{4+}$  interactúa con el spin del núcleo del <sup>51</sup>V. Las líneas hiperfinas para el ión vanadilo se pueden predecir utilizando la fórmula (2nI+1) donde n es el número de núcleos con spin nuclear I (I=7/2 para  $^{51}$ V); la interacción de un electrón desapareado con el núcleo de vanadio en el VO<sup>2+</sup> produce 2nI+i=8 líneas hiperfinas. Por ejemplo, una molécula de amoníaco, donde I=i, produce 2nI+i=3 líneas hiperfinas y dos moléculas de amoníaco coordinadas por el àtomo de nitrógeno (n=2), producen 2nI+1=5 líneas; tres átomos de nitrógeno producen 2nI+1=7 líneas y cuatro producen 2nI+1=9 desdoblamientos hiperfinos. Estas líneas hiperfinas se pueden utilizar para determinar el número de ligandos coordinados a la especie paramagnética central y además los coeficientes con los que contribuyen, tanto los orbitales atómicos de los ligandos como los orbitales atómicos de la especie paramagnética en la formación de los orbitales moleculares del complejo generado, así como el carácter iónico o covalente de los enlaces obtenidos como resultado de la interacción ligando-especie paramagnética.

-23-

Los enlaces de los complejos de vanadilo ya se han discutido por Ballhausen y Gray<sup>38</sup>. Los complejos considerados tienen una simetría  $C_{4v}$  y enlaces coplanares entre el ión vanadilo y cada uno de sus cuatro ligandos. El oxígeno del VO<sup>2+</sup> está unido axialmente al átomo de vanadio, es decir, a lo largo del eje Z, figura 8. generándose de esta forma una estructura de pirámide cuadrada con una distancia para el enlace  $\pi$  del V-O de 1.59 Å cuando se trata de VO(acetilacetonato)<sub>2</sub> y cuando es VO(SO<sub>4</sub>)·5H<sub>2</sub>O distorsiona en un octaedro, donde la distancia V-O para VO<sup>2+</sup> es de 1.67 Å mientras que en el plano las moléculas de agua generan una distancia de 2.3 Å.

#### 1.6 ESTRUCTURA DE LOS COMPLEJOS DE VANADILO

La estructura del ión vanadilo en solución acuosa es análoga a la estructura tetragonal; el VO<sup>2+</sup> está coordinado con 5 moléculas de agua generando un arreglo de octaedro distorsionado.

El modelo electrostático para el ión vanadilo hidratado propone que el  $V^{4+}$  esté situado en un campo eléctrico tetragonal formado por los oxígenos de las 5 moléculas dipolares de agua, obteniéndose un diagrama de energía de un campo cristalino octaédrico, figura 9.

Los parámetros Ds y Dt especifican el grado de tetragonalidad presente en el campo.<sup>39</sup> Si la perturbación tetragonal se presenta como compresión axial, como en el caso de  $VO(H_2O)_5^{2+}$ , el orbital a<sub>1</sub> axial es menos estable que b<sub>1</sub>, por lo

-24-



FIGURA 8. Estructura molecular del ión VO(H<sub>2</sub>O) $_5^{2+}$ 



·

FIGURA 9. Niveles de energía en un campo cristalino octaédrico con simetría  $C_{4v}$ .

que el orden de los orbitales e y  $b_2$  depende de los valores relativos de Ds y Dt, entonces la configuración del estado fundamental de un electrón d en VO<sup>2+</sup> se obtendría colocándolo en el orbital  $b_2$ . Luego entonces, las transiciones predichas son  $b_2 \rightarrow e$  (-3Ds + 5Dt),  $b_2 \rightarrow b_1$  (10Dq) y  $b_2 \rightarrow a_1$  (10Dq-4Ds- 5Dt).

El espectro de VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en solución acuosa muestra 2 bandas del campo cristalino, una a 13,000 cm<sup>-1</sup> y la otra a 16,000 cm<sup>-1</sup> y pueden ser asignadas a las transiciones  $b_2 \rightarrow e$  y  $b_2 \rightarrow b_1$  respectivamente, figura 9. La transición de  $b_2 \rightarrow a_1$  se esperaría a altas energías sin embargo no es observada ya que es cubierta por la banda de transferencia de carga que está cerca de 30,000 cm<sup>-1</sup>. Esto se debe a que los coeficientes de absorción son extremadamente altos, del orden de  $10^4-10^5$  cm<sup>-1</sup>, en transiciones dentro de la banda de transferencia de carga.

Entonces el valor de 10Dq se obtiene directamente de la transición  $b_2 - b_1$ ; por lo tanto Dq=1,600 cm<sup>-1</sup> para V<sup>4+</sup> y por extrapolación los valores de Dq para V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup> y V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup> son: 1,220 cm<sup>-1</sup> y 1,900 cm<sup>-1</sup> respectivamente<sup>4O</sup>. Los valores de Ds y Dt pueden ser calculados tomando en cuenta que la transición de  $b_2 - a_1$  para VOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O acurre aproximadamente a 35,000 cm<sup>-1</sup>. De estos cálculos se obtienen los siguientes valores: Ds=-4,570 cm<sup>-1</sup> y Dt=-143 cm<sup>-1</sup> que pueden compararse con los valores para el óxido de cobalto tetragonal, que son: Ds=-117 cm<sup>-1</sup> y Dt=-143 cm<sup>-1</sup> de aquí se ve claramente que existe una distorsión tetragonal bastante grande en VO(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>2+</sup> y que un modelo puro de campo cristalino, que es, un modelo que sólo

-27-
considera enlaces sigma, no provee una descripción adecuada de la estructura cristalina de VO<sup>2+</sup>. Es evidente entonces que una descripción de la estructura electrónica del ión vanadilo y los complejos, deberá considerar enlaces  $\pi$  y ser analizada por el método de orbitales moleculares.

### 1.7 DESCRIPCION DE LOS CREITALES MOLECULARES DEL ION VANADILO

Los orbitales 3d, 4s y 4p del vanadio serán utilizados para formar enlaces con los orbitales 2s,  $2p_{\sigma}$   $(2p_{z})$  y  $2p_{\pi}$   $(2p_{x}, 2p_{y})$  de los oxígenos y los orbitales híbridos  $sp_{\sigma}$  de los oxígenos del agua. La manera de describir la forma de los orbitales moleculares se ha basado en el hecho de que el enlace V=O del vanadilo es indudablemente el enlace más fuerte; las cuatro moléculas de agua en el cuadrado plano son equivalentes y estan ligadas de una manera más fuerte que la molécula de agua axial, que es la que tiene el enlace más débil de todas.

Con esto en mente, los enlaces de  $VO(H_2O)_5^{2+}$  pueden ser descritos de la siguiente manera: un enlace  $\sigma$  fuerte de simetría **a**<sub>1</sub> entre los orbitales híbridos sp<sub> $\sigma$ </sub> del oxígeno y el orbital híbrido del vanadio (4s + 3d<sub>z</sub>2); dos enlaces  $\pi$ de simetría e entre los orbitales  $2p_x$  y  $2p_y$  del oxígeno y los  $3d_{xz}$  y  $3d_{yz}$  del vanadio, haciendo un total de tres enlaces oxígeno-vanadio en  $VO^{2+}$ ; además de 4 enlaces que involucran los orbitales híbridos sp<sub> $\sigma$ </sub> de los oxígenos equivalentes de las

-28-

moléculas de agua y los orbitales  $4p_x$   $(4s-3d_z^2)(a_1)$ ,  $4p_y(e)$  y  $3d_x^2-y^2$   $(b_1)$ . El sexto ligando, la molécula de agua axial, está considerada como un sistema que está enlazado al resto del orbital del vanadio  $4p_z$   $(a_1)$ ; y finalmente, el orbital  $3d_{xy}$ , de simetría  $b_2$ , que es no enlazante.

Entonces usando el criterio de que la fuerza del enlace es proporcional a la sobreposición o traslape de orbitales, el orden de los orbitales moleculares queda como se muestra en la figura 10.

# 1.8 FOPEDALES ESFECTRALES DE LOS CRESTALES DE SULFATO DE VANADILO FENITAHIDRATADO, VOSO45H2O

La absorción U. V. en compuestos cristalinos depende de un proceso de naturaleza electrónica, en el cual, un electrón localizado en el orbital de un ión es promovido a otro orbital de mayor energía. Este electrón se puede localizar en el mismo ión o puede ser transferido a otra especie; en el caso de la transferencia, la absorción observada se conoce como un proceso de transferencia de carga.

La técnica de reflectancia, se ha utilizado para estudiar las propiedades ópticas de los sólidos cristalinos. Para el caso de cristales de VOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O los espectros de absorción han sido determinados por luz polarizada perpendicular y paralela, figura 11, y es importante notar que las posiciones de máxima absorción son las mismas que para VOSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en solución acuosa.

-29-





185828



FIGURA 11. Espectro de absorción para un cristal de  $VOSO_4 \cdot H_2^0$ 

Esto implica que no hay cambios significativos en la estructura del ión vanadilo en un cristal de  $VOSO_4.5H_2O$  y en su solución acuosa.

Otra observación importante es que la banda de 13,000 cm<sup>-1</sup> se asigna a una transición  $b_2 \rightarrow e$  y la banda de 41,700 cm<sup>-1</sup> a una transición  $b_2 \rightarrow a_1$  y aparecen principalmente en polarización perpendicular, aunque la de 41,700 cm<sup>-1</sup> no es posible obtenerla. La predicha por la polarización paralela se asigna a una transición  $b_2 \rightarrow b_1$ .

En resumen, el espectro de reflectancia de  $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ tiene una banda paralela a 16,000 cm<sup>-1</sup> y dos perpendiculares, una 13,000 cm<sup>-1</sup> y otra en 41,700 cm<sup>-1</sup> que no se ve porque es enmascarada por la banda de transferencia de carga<sup>41</sup>.

En este trabajo la técnica de reflectancia será aplicada a compuestos cristalinos que soportan iones  $VO^{2+}$  incorporados por el proceso de intercambio iónico, con el fin de obtener las dos transiciones, paralela y perpendicular,  $b_2 \rightarrow b_1$  y  $b_2 \rightarrow e$ respectivamente, para poder establecer cual es la relación especie paramagnética-soporte.

-32-

### 1.9 FROPIEDADES MAGNELICAS DE LOS COMPUESIOS DE VANADILO

La resonacia paramagnética electrónica del  $VO^{2+}$  se ha investigado en varios complejos y todos los valores de g<sub>iso</sub> son cercanos a  $2^{42-48}$ . Además puede dar una información bastante detallada acerca de las características sutiles del enlace químico en los complejos de vanadilo,  $VO^{2+}$ .

Un modelo dentro de la teoría de orbitales moleculares parece ser más adecuado para la descripción de este complejo oxocatiónico, debido a su carácter relativamente covalente, característica que es apoyada por el corto enlace M=O y por el valor pequeño del parámetro de interacción spin-órbita del metal.<sup>47</sup>

La diferencia entre los valores de g observados y el valor de  $g_e$ =2.0023 nos dá una medida cuantitativa de la mezcla de estados antiligantes con el estado base.

La anisotropía de la interacción electrón-núcleo se relaciona con los coeficientes de orbitales moleculares del estado base. Entonces, los parámetros del Hamiltoniano  $(g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\parallel}, Y, A_{\perp})$  dados en términos de orbitales moleculares, dan una medida de las combinaciones de los orbitales atómicos del ión metálico central y los de los átomos unidos directamente a él.

La Tabla II<sup>38</sup> muestra los valores de **g** para diferentes complejos.

-33-

			·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
COMPUESTO	CONDICIONES	д <sup>т</sup>	g <sub>II</sub>	g <sub>iso.</sub>
voso <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> 0	polvo, rango de temp. 4-300°K	•••		1.990
voso <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> 0	polvo		•••	1.960
v0 <sup>2+</sup>	solución acuosa			1.962
vo <sup>2+</sup>	en glicerol temp. 90°K	•••	••••	1.960
VO(ETP-II) <sup>*</sup>	en aceite de ricino	1.988	1.947	1.947
VO(ETP-I)**	en aceite de petroleo	1.987	1.948	1.947
vo <sup>2+</sup>	adsorbido en:			
	(a) IR-100	1.983	1.930	1.970
	(b) DOWEX-50	1.979	1.880	1.950
	(c) CARBON	1.983	• • •	
	(d) IR-4B	1.989	1.930	1.970
voc1 <sub>2</sub>	polvo	•••	•••	2.000

· · · · · ·

### TABLA II. Factores g de Resonancia Paramagnética Electrónica para complejos de Vanadilo.

\* ETP- II Etioporfirina II.

\*\* ETP- I Etioporfirina I.

La descripción de los orbitales moleculares de  $VO(H_2O)_5^{2+}$ puede darse por las siguientes expresiones, figura 12.



#### FIGURA 12

en donde los orbitales de los ligandos,  $\Psi$ , son orbitales de grupo de simetría apropiados. Usando la teoría de Habragan y Pryce<sup>48</sup>, la que toma en cuenta la interacción spin-órbita como una perturbación adicional,  $\Sigma \zeta l_i s_i$ , algunos estados excitados se mezclan con el estado base.

Las funciones de estado a primer orden, así obtenidas, se usan para derivar fórmulas para los parámetros RPE. Kivelson y Lee<sup>50</sup> aplican esta metodología al caso de complejos de vanadilo, simetría  $C_{4v}$ , usando los orbitales moleculares descritos por las ecuaciones anteriores, figura 12.

-35-

Estas expresiones en la versión simplificada de Kivelson, que desprecia algunos términos innecesarios por su pequeñez, son:

$$g_{||} = g_e - 8\lambda \alpha^2 \delta^2 / \Delta_{||}$$
 (1.9-1)

$$\mathbf{g}_{\perp} = \mathbf{g}_{e} - 2\lambda \delta^{2} \mathbf{y}^{2} / \mathbf{A}_{\perp}$$
(1.9-2)

$$A_{\mu} = -K + P[-4/7\delta^{2} + (g_{\mu} - g_{e}) + 3/7(g_{\perp} - g_{e})] \qquad (1.9-3)$$

$$A_{\perp} = -K + P[2/7\delta^{2} + 11/14(g_{\perp} - g_{e})] \qquad (1.9-4)$$

Donde  $g_e$  es el valor de g del spin libre, el  $\Delta_{\parallel}$  y  $\Delta_{\perp}$  corresponden a las dos transiciones, paralela y perpendicular  $b_2 \rightarrow b_1$  y  $b_2 \rightarrow e$  respectivamente,  $\alpha$ , y y  $\delta$  son los coeficientes con los que contribuye el ión VO<sup>2+</sup> en los orbitales moleculares del complejo generado para un sistema con simetría C<sub>4v</sub>, Figura 12,  $\lambda$  es la constante de interacción spin-órbita, P=  $g_e B_e g_N B_N < 1/r^3 >= 0.0127$  cm<sup>-1</sup> y K es la constante isotrópica de Fermi; estas tres últimas constantes son para el ión VO<sup>2+</sup> libre.

La figura 13 muestra un espectro típico de RPE para un

-36-

200 G

-----

FIGURA 13. Espectro de RPE de VO(Tetrapiridilporfirina) a 77°K.

•

----

complejo de vanadilo, éste muestra las dieciséis líneas características, ocho líneas correspondientes a las paralelas y ocho líneas perpendiculares.

La Tabla III muestra una serie de resultados para una serie de vandilo-porfirinas.

Para estos resultados, W. C. Lin utiliza valores de 150 cm<sup>-1</sup> para  $\lambda$  y 0.0117 cm<sup>-1</sup> para P, basado en que la carga del átomo de vanadio es considerada como (+1).<sup>49,50</sup>

Esto está en función de que  $\delta^2$  no debe ser más grande que 1, sin embargo si se considera la carga como (+2) el valor de P deberá ser 0.0127 cm<sup>-1</sup> y  $\lambda$ =165 cm<sup>-1</sup>, 41,42 ésto no afecta los niveles de energía significativamente, pero si reduce δ<sup>2</sup> a aproximadamente a 0.90. En vista de ésto, el valor de 0.90 puede ser interpretado como el resultado de la sobreposición de los orbitales d<sub>xy</sub> del metal con los orbitales b<sub>2v</sub> de la porfirina conjugada. Los valores de K están en el intervalo de 0.008 a 0.009 cm<sup>-1</sup>. Kivelson y Lee<sup>51</sup> encontraron que y<sup>2</sup> tiene un valor de 0.6,  $\alpha^2$ = 0.75 para algunas vanadiloporfirinas y se considera que entre más cercanos estén los valores de  $\alpha^2$  y y<sup>2</sup> a 1.0 existe un carácter iónico en el enlace y entre más cercanos estén a 0.5 existe un carácter covalente, por lo que la interacción de la porfirina con los orbitales  $d_x 2_y 2$  del vanadilo se consideraría de tipo iónico y con los orbitales  $d_{xy}$  y  $d_{zy}$  de tipo covalente. Con esto en mente, este trabajo pretende preparar diferentes fases de fosfatos metálicos (Sn, Ti, Zr) y caracterizarlos para

. . . . . . . . . . . .

-38-

Sistema.	<b>۶</b> <sup>2</sup>	K	∆ <sub>ll</sub> / <sup>2</sup>	$\Delta_{\perp}/\gamma^2$
VOPc	0.98	0.0088	32,400	22,100
VOTPP	0.99	0.0089	28,600	18,100
VOTPyP	0.99	0.0085	28,700	16,200
VO(p-COOH)TPP	0.99	0.0083	28,700	14,600
VOTBP	0.96	0.0080	28,500	16,600
VOOMTBP	0.99	0.0089	20,300	13,300
VOP**	0.98	0.0085	21,400	21,300

## TABLA III. Parámetros de RPE para diferentes Vanadiloporfirinas.\*

\* Energías en cm<sup>-1</sup>

\*\* Vanadil-meso-porfirin dimetil ester.

Pc Ftalocianina.

TPP Tetrafenilporfirina.

TPyP Tetrapiridilporfirina.

OMTBP Octametiltetrabenzoporfirina.

- W. C. LIN THE PORPHYRINS VOL. IV, p. 367.

intercambiarles  $VO^{2+}$  y así determinar el ambiente químico que tiene el vanadio dentro de estas estructuras laminares y de esta forma poder calcular las energías reducidas de los orbitales para varios fosfatos metálicos y finalmente pretende analizar como se enlaza el  $VO^{2+}$  dentro de las láminas.

En lo que refiere a los espectros teóricos, suponemos una simetría  $C_{4v}$  para el ión metálico  $V^{4+}$ , con un electrón desapareado en un orbital molecular no ligante o ligeramente antiligante de simetría  $\mathbf{b}_2$ . Una descripción de las propiedades magnéticas de este tipo de complejos requiere la evaluación de elementos de matriz entre el estado base y orbitales antiligantes de simetría  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{e}$ .<sup>48</sup>

Las funciones de onda de los orbitales moleculares generados a partir de los orbitales atómicos de los ligandos y los del metal, quedan descritos como se muestra en la figura 12 en donde los orbitales del ión metálico central V<sup>4+</sup> son las funciones **d** y las funciones para los ligandos son orbitales de grupo de simetría apropiado.<sup>38</sup>

De los ocho coeficientes, solo seis se pueden determinar y de esos seis, solo tres son independientes, los otros se pueden determinar por las condiciones de normalización. Los coeficientes independientes  $\alpha$ ,  $\delta$  y y son los que intentaremos evaluar en términos de los parámetros experimentales de RPE.

-40-

### CAPITULO II

### 2.1 INSTRUMENTACION 385828

Los patrones de difracción de Rayos X fueron obtenidos usando un aparato PHILLIPS 1010 con tubo de cobre K-Beta, los resultados se dan en la Tabla IV y Tabla VI y los espectros se muestran en las figuras 14-20 y 26-30.

Las mediciones de  $p^H$  se llevaron a cabo en un  $p^H$ -metro digital BEKMAN MODELO 4500 y las gráficas obtenidas como resultado de la titulación se dan en las figuras 21-25. La Tabla V muestra las capacidades intercambiadoras de iones VO<sup>2+</sup> en los compuestos preparados.

Para los espectros de UV se usó el espectrofotómetro VARIAN CARY 17-D dotado de una celda de reflectancia difusa y los espectros se muestran en la figura 31. La Tabla VII muestra las transiciones correspondientes.

Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica fueron tomados en un aparato BRUKER MODELO 200-D SCR-A con electroimán de 12 pulgadas, a temperatura ambiente y a temperatura de nitrógeno líquido; los espectros se muestran en las figuras 32-33.

#### 2.2 PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de Bis(Monohidrógeno ortofosfato) monohidratado de zirconio,  $Zr(HPO_{4})_{2} \cdot H_{2}O$  ( $\alpha$ -ZrP).<sup>22</sup>

Los compuestos de diferentes cristalinidades fueron preparados por el siguiente método:

Se colocaron 100 g de gel de fosfato de zirconio (Magnesium Electron, Inc.) en un matraz de 3 bocas de un litro con un condensador de reflujo y agitador mecánico adaptado con una barra de vidrio y punta de teflón, se colocó a reflujo con un litro de ácido fosfórico 10 M por un período de 100 horas. El sólido obtenido se lavó con agua destilada, secó al aire y se identificó como  $\alpha$ -ZrP (10:100), que significa que el gel de fosfato de zirconio fué convertido a  $\alpha$ -ZrP por un reflujo en una solución 10 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> por un período de 100 horas.

Preparación de Bis(Monohidrógeno ortofosfato) dihidratado de zirconio,  $Zr(HPO_4)_2$ ·2H<sub>2</sub>O (y-ZrP).<sup>52,53</sup>

La alta cristalinidad en <sup>-</sup>este tipo de compuestos fu<del>é</del> alcanzada bajo el siguiente procedimiento.

Se cristalizó la sal de oxicloruro de zirconio octahidratado (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) en una solución de ácido clorhídrico 6 N y se dejó secar al aire.

Se adicionó gota a gota 100 ml de una solución 1 M de ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O con agitación constante a un reflujo con 2 moles de fosfato monosódico monohidratado (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) en 200 ml de HCl

-42-

3 M. El gel de fosfato de zirconio, que precipita inmediatamente, fué reflujado por un período de 25 horas.

El fosfato cristalino resultante se centrifugó lavándose primero con una solución de HCl 2 M para eliminar el ión sodio (varios litros) y después con aproximadamente i litro de solución de  $H_3PO_4$  0.2 M para eliminar los iones Cl<sup>-</sup> (hasta que la prueba de cloruros fué negativa, utilizando una solución de nitrato de plata) y finalmente con agua desionizada hasta que el p<sup>H</sup> de los lavados fué de 3 ó 4, el producto final fué secado al aire.

Preparación de la fase semi-intercambiada con sodio, Zr(HNaPO<sub>4</sub>)(HPO<sub>4</sub>)·5H<sub>2</sub>O, a partir de fosfato de zirconio monohidratado, α-ZrP.<sup>54</sup>

Se adicionaron estandares de una solución de NaCl 0.1 N a unas botellas de polietileno que contenían cantidades precalculadas de  $\alpha$ -ZrP, se adicionó posteriormente una solución de NaOH 0.1 N equivalente a 3.32 meq/g de cristales. La cantidad de NaCl y el agua adicionada fueron tales que la concentración de iones Na<sup>+</sup> fué constante (0.1 N) y la relación sólido:solución también fué constante a 100 ml/g de intercambiador. La muestra se agitó a 25°C por un período de 48 horas, al término de este tiempo se centrifugó y se lavó con agua desionizada, y finalmente se colocó en un estandar de NaCl (humedad relativa de 75%) y se identificó como  $\alpha$ (Na<sup>+</sup>·H<sub>2</sub>O). Preparación de Bis(Monohidrógeno Ortofosfato) monohidratado de estaño,  $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , ( $\alpha$ -SnP).<sup>55</sup>

Se preparó una solución 8 M en  $H_3PO_4$  y 3 M en  $HNO_3$  y fué adicionada a una solución de  $SnCl_4$  hasta que la relación P:Sn fué de 30. Aunque la precipitación fué completa en 48 horas el reflujo se continuó por un período de tiempo de aproximadamente 150 horas. Esto se debe a que los fosfatos al reaccionar con Sn producen compuestos amorfos y por tanto requieren períodos aún más largos de reflujo que cuando se hacen reaccionar con Zr. Después del reflujo, el producto fué lavado con agua destilada y la cantidad de HNO<sub>3</sub> i M necesaria para asegurar la conversion completa a la forma protónica. Posteriormente la muestra fué lavada con agua destilada hasta adquirir un p<sup>H</sup> entre 3.4-4.0 y finalmente el producto se separó por centrifugación y se secó al aire.

Preparación de Bis(Monohidrógeno ortofosfato) monohidratado de titanio,  $Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ , ( $\alpha$ -TiP).<sup>56</sup>

Como primer paso se preparó el gel amorfo de fosfato de titanio agregando 8 ml de tetracloruro de titanio, TiCl<sub>4</sub>, (0.018 moles) a una solución de 10 ml de HCl 6 M, 10 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10 M y la cantidad necesaria de agua para obtener un volúmen de 100 ml. El precipitado generado se sometió a reflujo por un período de 24 horas, al término de este tiempo se centrifugó y se lavó con agua destilada; al producto se le agregó una solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10 M y se colocó a reflujo por un período de 100 horas, posteriormente se lavó y se centrifugó

-44-

con agua destilada y desionizada hasta que el  $p^H$  fué aproximadamente de 3.5, finalmente se secó al aire para identificarlo como  $\alpha$ -TiP.

### Titulación de los compuestos laminares con soluciones de $VO^{2+}$ .

Todas las titulaciones de estos compuestos fueron llevadas a cabo adicionando un volúmen determinado de solución de  $VO^{2+}$ de concentración conocida a diferentes fases suspendidas en solución acuosa hasta llegar a la máxima capacidad intercambiadora de cada compuesto laminar, es decir, hasta llegar al equilibrio del intercambio iónico.

#### Procedimiento

Se colocó i g de la fase a intercambiar en un matraz erlenmeyer de 250 ml, que contenía 20 ml de agua desionizada. Se midió el  $p^H$  inicial, se tituló con una solución que contenía 10 meq de  $VO^{2+}$  en 100 ml; cada adición fué entonces de 5 ml con agitación durante un período de i hora a 25 °C, la titulación se continuó hasta que el  $p^H$  fué constante, el producto final se filtró, se lavó con agua desionizada y posteriormente con acetona para que finalmente se dejara secar al aire.

#### 2.3 DESCRIPCION DE LAS RECCIONES

Todas las reacciones de síntesis de estos compuestos pueden ser explicadas bajo el esquema siguiente:

M(IV) + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> -----> M(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O

donde el fosfato es un compuesto amorfo que bajo un reflujo se puede obtener en forma cristalina. Analizando entonces la reacción de  $\alpha$ -ZrP, lo que se obtiene primero es la sal de oxicloruro de zirconio a partir del tetracloruro:

 $ZrCl_4 + 9H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 2HCl$ 

Posteriormente la sal de oxicloruro de zirconio octahidratado se hace reccionar con ácido fosfórico concentrado para obtener el gel amorfo:

#### ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O + 2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ----> Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O

y por último el gel se coloca a reflujo en Acido fosfórico concentrado por largos períodos de tiempo para obtener el compuesto cristalino:

 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O \longrightarrow \alpha - ZrP$  (cristalino).

Δ

Para el caso de  $\alpha$ -TiP y  $\alpha$ -SnP los reactivos iniciales usados fueron los equivalentes: TiCl<sub>4</sub> y SnCl<sub>4</sub> respectivamente y bajo el esquema siguiente de recciones.

 $TiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4HCl$ 

 $TiO_2 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 

 $Ti(HPO_4)_2 \cdot nH_2O \longrightarrow \alpha - TiP, Ti(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ 

-46-

 $snCl_4 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Sn(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ 

 $sn(HPO_4)_2 \cdot nH_2O \longrightarrow \alpha - SnP, Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 

•

. .

•

## CAPITULOIII

### RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 RAYOS X

La asignación de las distancias entre las láminas para los materiales preparados se puede observar en la Tabla IV y los espectros de difracción de Rayos X correspondientes a dichos materiales se presentan en las figuras 14-20.

De estos espectros se observa que los compuestos obtenidos son cristalinos a excepción del representado en la figura 14, que muestra un difractograma de un fosfato de zirconio típico de los compuestos amorfos (0.5:48) y es comparable con los mostrados en la figura 4. Sin embargo cuando este compuesto se hizo reflujar 100 horas en ácido fosfórico 10 M lo que se obtuvo fué el compuesto cristalino α-ZrP figura 15. la distancia obtenida por difracción de Rayos X coincide con la reportada en la literatura para  $\alpha$ -ZrP con una distancia interplanar de 7.6 Å.<sup>21</sup> Este mismo compuesto se logró preparar por otro método utilizando una solución de HF para precipitarlo lentamente, de la siguiente manera: se sabe que el Zr(IV) forma un complejo estable con los iones F<sup>-</sup> y entonces al entrar en contacto el HF con la sal de oxicloruro de zirconio la adición de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> no provoca una precipitación inmediata para obtener el gel amorfo, sino que al introducir en el recipiente de plástico una varilla de vidrio, ésta reacciona con los iones F<sup>-</sup> para generar fluoruro de silicio y libere de forma muy lenta el

Zr(IV) para que reaccione con  $H_3PO_4$  y se obtenga  $\alpha$ -ZrP con alto grado de cristalinidad, figura 16.

La figura 17 muestra una fase semi-intercambiada con Na<sup>+</sup>, la cual se obtiene introduciendo un ión sodio por fórmula molecular, es decir, sustituyendo uno de los hidrógenos de los PO-H pendientes dentro de las láminas, de esta forma, se incrementa la distancia entre los planos a 11.74 Å.

Otro compuesto preparado con Zr(IV) es el que presenta dos moléculas de H<sub>2</sub>O por fórmula molecular, lo que hace que se incremente la distancia entre planos. En el caso de la figura 18, el compuesto es identificado como y-ZrP cuya distancia entre las láminas es de 12.56 Å, y corresponde a la estructura con dos moléculas de agua, de igual manera los compuestos sintetizados con Sn,  $\alpha$ -SnP, figura 19 y Ti,  $\alpha$ -TiP, figura 20, tienen una distancia interplanar de 7.86 Å y 7.62 Å respectivamente.

La Tabla IV resume todos los valores de las distancias obtenidas para cada compuesto preparado.

#### 3.2 TITULACIONES

Las titulaciones de los compuestos cristalinos con soluciones de sulfato de vanadilo a  $25^{\circ}$  C muestran el proceso de intercambio del ión  $VO^{2+}$  como función del p<sup>H</sup>, ya que a medida que se intercambia el ión vanadilo se liberan protones y por tanto hay una disminución en el p<sup>H</sup> figuras 21-25; las figuras 21 y 22 muestran el proceso de intercambio iónico de

. . . . . . . . .

-49-



FIGURA 14. Espectro de difracción de Rayos X de fosfato de Zirconio amorfo.

085828

.



•

FIGURA 15. Espectro de difracción de Rayos X de fosfato de Zirconio monohidratado,∝-ZrP.



FIGURA 16. Espectro de difracción de Rayos X de fosfato de Zirconio monohidratado precipitado con HF, ⊲-ZrP.







FIGURA 18. Espectro de difracción de Rayos X de fosfato de Zirconio dihidratado, Y-ZrP



FIGURA 19. Espectro de difracción de Rayos X de fosfato de Estaño monohidratado, ∝-SnP.



FIGURA 20. Espectro de difracción de Rayos X de fosfato de Titanio monohidratado, ≪-TiP

DE LOS COMPOLISIOS OBTENIDOS.				
COMPUESTO	CRISTALINIDAD	FIGURA	d <sub>l</sub> (°A)	d <sub>2</sub> (°A)
∝-ZrP	0.5:48	14	amorfo	amorfo
∝-ZrP	10:100	15	7.600	4.484
∝ -ZrP	cristalino <sup>*</sup>	16	7.620	4.525
≪-NaZrP	cristalino	17	11.741	9.821
∂ -ZrP	cristalino	18	12.560	5.870
∝ -SnP	8:150	19	7.860	4.266
∝ -TiP	10:24	20	7.620	4.246

\_

DISTANCIAS FUNDAMENTALES DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS

TABLA IV

PRECIPITADO CON ACIDO FLUORHIDRICO.

\*

VO<sup>2+</sup> descrito bajo una curva de titulación; en las que se vé que a medida que se aumenta la cantidad en ml de VO<sup>2+</sup> disminuye el p<sup>H</sup> hasta adquirir un valor constante, lo que significa que el fosfato llega a su máxima capacidad intercambiadora. La figura 23 muestra un intercambio del ión vanadilo en  $\alpha$ -ZrP a 80° C y comparativamente con el intercambio a 25° C, figura 22, se puede apreciar que cuando la temperatura es mayor, el proceso de intercambio es más rápido. Esto significa que la temperatura favorece, desde el punto de vista cinético, el proceso de intercambio, por lo que se trató de aplicar aquí con el fin de incrementar la distancia entre las láminas y forzar la entrada del ión vanadilo dentro de la red, sin embargo el ión  $VO^{2+}$  no es muy estable a temperaturas altas, por lo que no se elevó más la temperatura para conseguir la entrada del ión a la red.

Los valores de la capacidad intercambiadora de iones, para el caso de  $\alpha$ -ZrP cuando se intercambia, por ejemplo, el ión Na<sup>+</sup>, es de 6.64 meq de iones sodio por gramo de intercambiador y para el caso de VO<sup>2+</sup> es de 5.94 meq/g lo que equivale a un 89% de la capacidad máxima del fosfato de zirconio a 25° C y en un 94% a una temperatura de 80° C. Cuando se trata de la fase y-ZrP con un espaciamiento entre las láminas mayor que la fase  $\alpha$ -ZrP, el intercambio iónico a 25° C es ligeramente mayor que 94% lo que sugiere que para tener un buen intercambio iónico con VO<sup>2+</sup> se requieren compuestos laminares con distancias interplanares mayores a 12.0 Å. Para el caso del

-58-



FIGURA 21. Curva de titulación de **\***-ZrP con solución de VO<sup>2+</sup> a 25°C



FIGURA 23. Curva de titulación de  $\prec$ -ZrP con solución de VO<sup>2+</sup> a 80°C

085828



FIGURA 24. Curva de titulación de  $\propto$ -SnP con solución de VO<sup>2+</sup> a 25°C



intercambio de  $\alpha$ -SnP y  $\alpha$ -TiP las capacidades intercambiadoras son 5.42 y 6.37 meq/g respectivamente. La Tabla V muestra las capacidades intercambiadoras de iones VO<sup>2+</sup> para los compuestos preparados.

#### TABLA V

MUESTRA	CAPACIDAD IN	FIGURA	
	EN meq/g	EN eq/mol.	
a-ZrP/VO <sup>2+</sup> 25°C	5.94	1.788	22
a-ZrP/V0 <sup>2+</sup> 80°C	6.27	1.888	23
y-ZrP/VO <sup>2+</sup> 25°C	6.29	2.007	21
a-SnP/VO <sup>2+</sup> 25°C	5.49	1.804	24
a-SnP/VO <sup>2+</sup> 25°C	6.37 -	1.642	25

#### CAPACIDADES INTERCAMBIADORAS DE IONES VO<sup>2+</sup>

-62-

### 3.3 RAYOS X DE LAS FASES INIERCAMEJADAS

Una vez que se intercambió VO<sup>2+</sup> en los compuestos preparados, se obtuvieron los difractogramas correspondientes. Las figuras 26-30 muestran las nuevas distancias generadas entre los planos después del intercambio iónico; la Tabla VI resume estos valores.

En el caso de  $\gamma$ -ZrP (d=12.56 Å) se vé claramente que el ión VO<sup>2+</sup> lleva a cabo todo el proceso de intercambio, es decir, penetra entre las láminas de tal forma que al incorporarse aumenta la distancia interplanar a 13.19 Å, figura 26. Sin embargo, para el caso del  $\alpha$ -ZrP donde la distancia interplanar es de 7.6 Å se nota que el proceso de intercambio se detiene en la primera fase, es decir, solo se presenta incorporación del ión VO<sup>2+</sup> sin modificar la estructura laminar del compuesto, esto nos hace pensar que el ión VO<sup>2+</sup> únicamente se intercambia en la superficie, figura 27.

Para lograr la entrada de cationes en las láminas, la literatura recomienda colocar iones negativos por ejemplo: aminas, OH<sup>-</sup>, etc. con el fin de deslizar las láminas una sobre la otra y permitir, de esta forma, la penetración de las especies positivas. o bien, incrementar la temperatura durante el intercambio iónico con el fin de debilitar las fuerzas de Van der Waals que son las responsables del espaciamiento entre las láminas, y se permita de esta manera la entrada de los iones positivos. Como el ión que estamos intercambiando,  $VO^{2+}$ ,

-63-
## TABLA VI

# DISTANCIA INTERPLANAR DE LOS FOSFATOS PREPARADOS DEPUES DEL

INTERCAMBIO IONICO DE VO<sup>2+</sup>.

MUESTRA	d <sub>ا</sub> (°A)	d <sub>2</sub> (°A)	FIGURA
¥ -ZrP/V02+ 25°C	13.190	12.450	26
a -ZrP/V0 <sup>2+</sup> 25°C	7.600	4.480	27
≪ -ZrP/V0 <sup>2+</sup> 80°C	7.600	4.920	28
	7.620	4.287	29
$\propto$ -SnP/V0 <sup>2+</sup> 25°c	7.620	4.167	30



FIGURA 26. Espectro de difracción de Rayos X de Fosfato de Zirconio dihidratado, X-ZrP,intercambiado con VO<sup>2+</sup> a 25°C.





FIGURA 27. Espectro de difracción de Rayos X de Fosfato de Zirconio monohidratado.  $\propto$ -ZrP, intercambiado con VO<sup>2+</sup> a 25°C.

no es estable en medio básico, nos limitamos a manejar solo la temperatura, tomando en cuenta que el ión tampoco es estable a temperaturas altas. La figura 28 muestra el espectro de Rayos X para el intercambio del ión vanadilo en el fosfato de zirconio monohidratado,  $VO^{2+}/\alpha$ -ZrP, y se vé que cuando se aumenta la temperatura a 80°C no hay cambio alguno en la distancia interplanar, solo se aprecia la aparición de una nueva fase con distancia interplanar de 4.96 A y una disminución en la intensidad de los demás picos, es decir, hubo disminución de la cristalinidad del compuesto, lo que sugiere que a temperaturas mayores se pierda la cristalinidad por completo antes de incorporar los iones  $VO^{2+}$  entre las láminas, o bien el ión  $VO^{2+}$ descomponga por el efecto de la temperatura. El problema que se tiene es que el ión vanadilo no es muy estable a temperaturas altas, esto nos permite pensar de la siguiente manera: que el ión vanadilo se intercambia en toda la red de este tipo de compuestos cuando las distancias interplanares son mayores de 7.6 A, y cuando se trate de compuestos laminares con espaciamientos menores o iguales-a 7.6 Å, el ión vanadilo solo se intercambia en la superficie, y para lograr que entre a la red, primero hay que intercambiar cationes más pequeños, como Na<sup>+</sup>, para que después por desplazamiento se puedan intercambiar los más grandes como serían los de vanadilo.

En el caso del intercambio de VO<sup>2+</sup> en  $\alpha$ -TiP el espectro de rayos X obtenido, figura 29, es exactamente el

-67-



FIGURA 28. Espectro de difracción de Rayos X de Fosfato de Zirconio monohidratado,  $\prec$  -ZrP, intercambiado con VO<sup>2+</sup> a 80°C.



FIGURA 29. Espectro de difracción de Rayos X de Fosfato de Titanio monohidratado, ∝ -TiP, intercambiado con VO<sup>2+</sup> a 25°C.

mismo que el patrón de rayos X de la fase  $\alpha$ -TiP sin intercambiar, figura 20, esto por consiguiente nos permite confirmar lo propuesto para el caso del intercambio iónico de VO<sup>2+</sup> en el fosfato de zirconio. Por otro lado el intercambio que podría confirmar esta propuesta sería el de VO<sup>2+</sup> en  $\alpha$ -SnP, (d=7.96 Å), pero desfortunadamente el espectro de Rayos X obtenido, figura 30, muestra que el compuesto después del intercambio iónico pierde cristalinidad y por consiguiente, hacer un análisis con rayos X aumentado la temperatura durante el intercambio iónico en  $\alpha$ -SnP no daría información acerca de la penetración del VO<sup>2+</sup> en la red.

#### 3.4 ESPECTROSCOPIA ELECTRONICA

El análisis de las transiciones electrónicas en las regiones del visible e infrarrojo cercano se muestran en la Tabla VII, figura 31 y se puede interpretar como sigue: un electrón d en  $VO^{2+}$  esta colocado en el orbital **b**<sub>2</sub>, figura 9 y las transiciones predichas son:

 $b_2 \rightarrow e$  (-3Ds+5Dt);  $b_2 \rightarrow b_1$  (10Dq)  $y = b_2 \rightarrow a_1$  (10Dq-4Ds-5Dt); por ejemplo para el caso de y-ZrP intercambiado con el ión vanadilo los valores obtenidos son: 11,944 cm<sup>-1</sup> y 14,676 cm<sup>-1</sup> y corresponden a las transiciones  $b_2 \rightarrow e$  y  $b_2 \rightarrow b_1$  respectivamente, figura 31, en cambio la transición  $b_2 \rightarrow a_1$  que debería obtenerse a altas energías no se observa debido a que la enmascara la banda de transferencia de carga. Entonces el valor de 10 Dq se obtiene directamente de la transición  $b_2 \rightarrow b_1$  por

----

-70-





lo que Dq=1,467.6 cm<sup>-1</sup> para el ión V<sup>4+</sup> en  $\gamma$ -ZrP intercambiado como VO<sup>2+</sup>.

Aplicando el mismo principio para los demás fosfatos de Zr, Sn y Ti, figuras 31, se obtuvieron los valores correspondientes para Dq de las fases intercambiadas con VO<sup>2+</sup>, Tabla VII.

### 3.5 RESONANCIA PARAMAGNETICA ELECTRONICA

Para efectuar el estudio de RPE en este tipo de complejos se considera que el ión  $VO^{2+}$ , que se encuentra en la matriz constituida por fosfatos metalicos (Zr, Ti y Sn), se encuentra en una simetría C<sub>4v</sub>, con un enlace M=O corto a lo largo del eje C<sub>4</sub> y posiblemente un enlace débil M-O en la otra posicion axial.

Los espectros de RPE obtenidos muestran, figuras 32-33, los correspondientes patrones hiperfinos (paralelo y perpendicular) del 51V (I= 7/2). La Tabla VIII muestra los valores del tensor g y el parámetro de interacción hiperfina A, que fueron obtenidos cuando la muestra es sometida a un campo oscilante a temperatura ambiente.

Para el cálculo de  $A_{||}$  y  $A_{||}$ , a partir del espectro esperimental, se hace uso de la siguiente ecuación.<sup>57</sup>

-----

 $A(MHz) = 2.80027[g_{150}/g_e]a(Gauss)$  (3.5-1)

donde **a** = Separación entre los picos paralelos o perpendiculares según sea el caso.

-72-



FIGURA 31. Espectros Electrónicos

ABSORBA NCIA



FIGURA 32. Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica





. ...

### TABLA VII

MUESTRA	Transición    <b>b2→b1</b> (cm <sup>-1</sup> )	Transición $\perp$ b <sub>2</sub> $\longrightarrow e (cm^{-1})$	Dq. (cm <sup>-1</sup> )
_			
a-SnP/VO <sup>2+</sup>	15687	12702	1568.7
$\alpha$ -TiP/VO <sup>2+</sup>	16762	12898	1676.2
y-ZrP/VO <sup>2+</sup>	14676	11944	1467.6
α-ZrPNa/VO <sup>2+</sup>	15037	13513	1503.7
a-ZrP/V0 <sup>2+</sup> 25°C	15688	12750	1568.8
a-ZrP/VO <sup>2+</sup> 80°C	15812	12734	1581.2

### Transiciones Electrónicas y valores de Dq.

### TABLA VIII

Parámetros de RPE para VO<sup>2+</sup> en los compuestos preparados

MUESTRA	٤ <sub>اا</sub>	g⊥	g <sub>iso</sub>	A <sub>li</sub>	A
a-SnP/VO <sup>2+</sup>	1.952	1.971	_1.964	-185.43	-74.30
a-SnP/VO <sup>2+</sup>	1.947	1.990	1.975	-188.15	-71.94
a-TiP/VO <sup>2+</sup>	1.950	1.990	1.976	-215.47	-87.66
y-ZrP/VO <sup>2+</sup>	1.927	1.980	1.962	-179.59	-65.94
a-ZrPNa/VO <sup>2+</sup>	1.936	1.982	1.966	-178.00	-70.00
a-ZrP/VO <sup>2+</sup> 25°C			1.962		
a-ZrP/VO <sup>2+</sup> 80°C			1.966		

donde los parámetros hiperfinos A estan dados en  $cm^{-1}x10^{-4}$ 

## $g_{1SO}^{=}$ g isotrópico; $g_{1SO}^{=}$ 1/3( $g_{\parallel}$ + 2 $g_{\perp}$ ). A(cm<sup>-1</sup>)= 0.333564x10<sup>-4</sup> A(MHz).

El cálculo de  $g_{||}$  y  $g_{\perp}$  se efectuó empleando la siguiente ecuación:

$$g = h\nu/B_{e}H$$
 (3.5-2)

donde h = constante de Planck

 $\nu$  = frecuencia del campo oscilante.

 $\beta_e$  = Magnetón de Bohr electrónico.

H= al campo magnético en Gauss correspondiente a los picos Paralelos o perpendiculares, según sea el caso.

Es importante hacer la siguiente observación; los valores de  $\mathbf{g}_{\parallel}$  en la Tabla VIII, son mayores que los de  $\mathbf{g}_{\parallel}$ , lo cual era de esperarse para un complejo de vanadio  $\mathbf{d}^1$  con S=1/2 y distorsion tetragonal. Para el caso de las constantes hiperfinas A, también tenemos que  $\mathbf{A}_{\parallel} > \mathbf{A}_{\perp}$ ; esto se debe a que los valores numéricos tienen que tomarse como negativos.<sup>58</sup> Los valores experimentales obtenidos del espectro sólo dan el valor absoluto algebraico de estos parámetros. Se decide adoptar el signo negativo para que en las ecuaciones (1.9-3) y (1.9-4) obtengamos valores positivos para  $\delta^2$ , que siempre debe ser positivo, ya que indica la densidad de carga electrónica utilizada en la unión V-O  $\pi$  en el plano.

La introducción de iones metálicos dentro de las estructuras laminares puede ser descrita por la simetría

-77-

tetragonal (C<sub>4v</sub> o D<sub>4h</sub>). Los mejores resultados se han obtenido utilizando la simetría tetragonal C<sub>4v</sub>, pues el ión vanadilo  $[V=0]^{2+}$  tiene una geometría de pirámide de base cuadrada. El estado base tiene que ser d<sub>xy</sub> de simetía b<sub>2</sub>, debido al hecho de que los espectros RPE son observables a temperatura ambiente. La otra posibilidad con estado base e se descarta por ser un estado doblemente degenerado.

La señal de RPE obtenida para VO<sup>2+</sup> intercambiado en fosfatos de Sn, Ti y Zr, está descrita por el siguiente Hamiltoniano, válido para iones metálicos con simetría axial:<sup>59</sup>

$$H = \beta_{e} [g H_{z}S_{z} + g (H_{y}S_{y} + H_{x}S_{x})]$$
  
+ A S<sub>z</sub>I<sub>z</sub> + A (S<sub>y</sub>I<sub>y</sub> + S<sub>x</sub>I<sub>x</sub>) (3.5-3)

Donde z, está tomada en la dirección de la distorsión, S e I son el spin electrónico y nuclear respectivamente,  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ y  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$  son los componentes hiperfinos paralelo y perpendicular, H es el campo magnético y  $B_{e}$  es el magnetón de Bohr electrónico.

Podemos calcular la posición de las líneas hiperfinas por medio de las siguientes expresiones, que sólo toman en cuenta efectos de orden dos: para las líneas paralelas:

$$H_{\parallel}^{M} = H_{\parallel}^{O} - A_{\parallel} M - (A_{\parallel}^{2}/2H_{\parallel}^{O})[I(I+1) - M^{2}]$$

-78-

y para las líneas perpendiculares

$$H_{\perp}^{M} = H_{\perp}^{O} - A_{\perp} M - (A_{\parallel}^{2} + A_{\perp}^{2})/4H_{\perp}^{O}[I(I+1) - M^{2}]$$

Al sustituir los valores hiperfinos de los espectros experimentales de la Tabla VIII en las ecuaciones (1.9-3) y (1.9-4), resolviendo para el coeficiente  $\delta^2$ correspondientes a cada fosfato metálico, y haciendo uso de las ecuaciones (1.9-1) y (1.9-2) y los valores de la Tabla VII correspondientes a las transiciones electrónicas para cada fosfato, se calcularon los valores de  $\alpha^2$  y  $\gamma^2$ , Tabla IX.

La figura 36 muestra un diagrama de los niveles de energía orbital calculados para los complejos de vanadilo soportado en los diferentes fosfatos de Zr, Sn y Ti.

#### 3.5.1 $\alpha$ -SnP/VO<sup>2+</sup>

Para este fosfato intercambiado, hemos obtenido sus parámetros de RPE a dos temperaturas:  $N_2$  líquido y ambiente. Los valores de A (constante de interacción hiperfina) a estas dos temperaturas son muy semejantes, prácticamente las mismas (aproximadamente 200 G). Este valor, así como su constancia al variar la temperatura, indican claramente que la especie intercambiada,  $VO^{2+}$ , se fija por medio de enlaces químicos típicos en sitios específicos de la estructura del fosfato de estaño, pudiéndose descartar la posibilidad de que el ión  $VO^{2+}$ 

-79-



FIGURA 34. Niveles de Energía para los compuestos intercambiados con vanadilo

se encuentre "flotando" entre los planos sin interaccionar químicamente con algún sitio específico del fosfato.

En este formalismo  $\alpha$ ,  $\delta$  y y dan el carácter iónico o covalente del enlace  $\sigma$  y  $\pi$  en el plano y el enlace  $\pi$  fuera del plano,<sup>58</sup> es decir, a valores altos de  $\alpha$ ,  $\delta$  y y se tendrá un alto carácter iónico en el enlace, y por el contrario con valores pequeños para  $\alpha$ ,  $\delta$  y y se tendrá un alto carácter covalente.

Para el caso del  $\alpha$ -SnP/VO<sup>2+</sup>, el coeficiente  $\alpha$ , correspondiente al orbital  $d_{\mathbf{x}}2_{-\mathbf{y}}2$  del vanadio, dá una idea acerca del enlace  $\sigma$  en el plano, y es de  $\alpha^2$ = 0.65 lo que permite pensar que el enlace  $\sigma$  en el plano tiene un carácter covalente ( $\alpha^2$  tiende a 0.5), es decir, en la formación del orbital molecular del complejo hay igual contribución del ligando tanto como del ión (vanadilo).

Para el coeficiente  $\delta$  que corresponde al orbital  $\mathbf{d}_{\mathbf{X}\mathbf{Y}}$ del vanadio y que describe el enlace  $\pi$  en el plano se encuentra un valor cercano a 1.0 lo que significa que la contribución en la formación del orbital molecular, es en su mayor parte del orbital del vanadio, por lo que se asigna un carácter de tipo iónico al enlace ( $\delta^2$  tiende a 1.0).

Y por último el coeficiente y del orbital  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  que indica la interacción  $\pi$  fuera del plano, tiene un valor menor que 1.0, lo que sugiere entonces que el enlace es poco iónico (y<sup>2</sup> tiende a 0.5), es decir, se presenta un carácter de tipo covalente.

-81-

### TABLA IX

# Coeficientes calculados a partir de los parámetros RPE y las transiciones electrónicas

MUESTRA	8 <sup>2</sup>	α <sup>2</sup>	γ²
α-SnP/VO <sup>2+</sup>	1.00	0.65	0.47
α-TiP/VO <sup>2+</sup>	1.10	0.56	0.43
γ-ZrP/VO <sup>2+</sup>	0.92	0.81	0.90
α-ZrPNa/VO <sup>2+</sup>	0.96	0.86	0.83

#### TABLA X

## Carácter iónico o covalente en los complejos obtenidos

MUESTRA	η en el plano	σ en el plano	π fuera
	dxy	- d <sub>x</sub> 2-y2	d <sub>xz</sub> , d <sub>yz</sub>
a-SnP/VO <sup>2+</sup>	IONICO	COVALENTE	COVALENTE
a-TiP/VO <sup>2+</sup>	IONICO	COVALENTE	COVALENTE
y-ZrP/VO <sup>2+</sup>	IONICO	×	×
α-ZrPNa/VO <sup>2+</sup>	IONICO	¥	×

 \* el enlace con carácter más iónico que los anotados arriba de ellos.

•

.

-82-

La Tabla X muestra el análisis de los resultados en función de los coeficientes para los demás compuestos, indicando el carácter que se asigna a cada enlace (iónico o covalente) en la formación de los orbitales moleculares de los complejos generados con los fosfatos de Zr, Sn y Ti.

Otro aspecto importante es la relación:

B=**\Delta g**<sub>11</sub> / \Delta g<sub>11</sub>

que se basa en el principio de que  $g_{\rm H} < g_{\perp}$  en el estado electrónico fundamental, e indica, los cambios en la distorsión tetragonal,<sup>60,61</sup> es decir, un acortamiento del enlace V=O o un incremento en la longitud de los enlaces de los ligandos en el plano, indican un incremento en B<sup>58</sup>, por lo tanto a valores pequeños de B habrá una distorsión menor y a valores grandes se adquirirá una simetría octaédrica.

De las ecuaciones 1.9-1 y 1.9-2, se pueden obtener los valores requeridos para encontrar el valor de B:

$$\Delta g_{\parallel} = g_e - g_{\parallel}$$
$$\Delta g_{\perp} = g_e - g_{\perp}$$

De ahí que la relación para B sea el cociente entre los cambios paralelo y perpendicular.

Comparando los valores de B para estos compuestos, Tabla XI, se ve que: el fosfato de estaño intercambiado con  $VO^{2+}$ ( $\alpha$ -SnP/VO<sup>2+</sup>) tiene, comparativamente el valor más alto

-83-

(B= 4.5) que los demas, lo que indica, que los enlaces V-O en el plano son más largos que para los otros fosfatos, lo que permite generar una fuerte atracción electrostática entre V-O axial, y como consecuencia de ésto, un enlace más corto, permitiendo de esta forma una distorsión tetragonal mayor.

VALOR DE B		
4.50		
4.25		
3.27		
3.38		

TABLA XI

# CAPITULOIV

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos sintetizado los siguentes fosfatos metálicos laminares en forma cristalina:  $\alpha$ -ZrP,  $\alpha$ -SnP,  $\alpha$ -TiP, y-ZrP y  $\alpha$ -ZrPNa y los hemos caracterizado por diversas técnicas químicas y espectroscópicas.

-Nuestra principal contribución ha sido el estudio de un ión paramagnético oxovanadio (IV), VO<sup>2+</sup>, cuando es introducido en la estructura de estos fosfatos metálicos diamagnéticos.

-Los resultados de la difracción de Rayos X de nuestros compuestos, indican que: los iones a intercambiar sólo se introducen en este tipo de compuestos cuando la distancia entre las láminas es mayor al tamaño del ión, para nuestro caso, el ión  $VO^{2+}$ , requiere una distancia mayor a los 12 Å, o intercambiar primero iones pequeños para que por desplazamiento posterior, los iones grandes entren.

-Hemos obtenido información adicional importante por la técnica de RPE, a través de sus parámetros experimentales g y A. La variación con la temperatura de A (la constante de interacción hiperfina), nos indica que el ión  $VO^{2+}$  se fija químicamente en sitios específicos de la estructura de los fosfatos, y no esta "flotando" en las regiones interplanares. Así mismo, de relaciones teóricas, de los parámetros RPE y de la combinación de orbitales atómicos, que especifican los

-85-

orbitales moleculares del sistema, obtenemos una medida cuantitativa del carácter iónico o covalente del entorno del ión vanadilo en los fosfatos preparados. También de la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica, hemos calculado la relación  $(\Delta g_{\parallel}/\Delta g_{\perp})$  para nuestros compuestos; este cociente informa acerca del grado de distorsión del VO<sup>2+</sup> y de la longitud y fuerza del enlace V=O fuera del plano (axial), existiendo una relación directa entre sus valores y la actividad catalítica en ciertas reacciones de oxidación.

#### TRABAJO A REALIZAR

Un estudio de Resonancia Paramagnética Electrónica realizado sistemáticamente a diversas temperaturas, desde temperatura del  $N_2$  líquido hasta la ambiente, permitirá precisar con mayor autoridad las observaciones realizadas en este trabajo; así mismo, se podrán estudiar los fenómenos de relajamiento, por ejemplo, los tiempos de correlación de las especies paramagnéticas involucradas.

-86-

#### BIBLIOGRAFIA

- Amphlett, C. B., "Inorganic Ion Exchangers", Elsevier, Amsterdam, 1964.
- "Inorganic Ion Exchange Materials", Clearfield, A., Ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982.
- 3. Vinkler, A.; Thilo, E. Z., Anorg Allg. Chem., 1966, 346, 92.
- 4. "Intercalation Chemistry, An Introduction", Whittingham, M.
  S.; Jacobs, A. J., Eds., Acdemic Press, N. Y., 1982.
- 5. Alberti, G.; Costantino, U., J. Chromatogr., 1974, 102, 5.
- Clearfield, A.; Stynes, J. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 117.
- Howe, R. F.; Lundsford, J. H., J. Phys. Chem., 1975, 79, 1836.
- Howe, R. F.; Lundsford, J. H., J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 5156.
- 9. Mechalska, Z. M.; Webster, D. E., Chemtech., 1975, (Feb.), 117.
- Pinnavaia, T. J.; Welty, P. K., J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 3819.
- 11. Quayle, W. H.; Pinnavaia, T. J., Inorg. Chem., 1979, 18,
  2840.
- 12. Allulh, S.; Ferregina, C.; Ginestra, A. La; Massucci, M. A.; Tomassini, N.; Tomlison, A. A. G., J. Chem. Soc. Dalton Trans. I, 1976, 2115.

-87-

- 13. Alagna, L.; Tomlinson, A. A. G.; Ferragina, C.; Ginestra,A. La; J. Chem. Dalton Trans. I, 1981, 2376.
- 14. Clearfield, A.; Quayle, L. R., Inorg. Chem., 1982, 21, 4197.
- 15. Alagna, L.; Prosperi, T.; Tomlinson, A. A. G.; Ferragina,
  C.; Ginestra, A. La; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1983
  79, 1039.
- 16. Clearfield, A.; Nacallos, G. H.; Blessing, R. H. in "Ion Exchange and Solvent Extraction", Marinsky, J. A.; Marcus, Y., Eds. Marcel Dekker, N. Y., 1963.
- 17. Vesely, V.; Pekarek, V., Talanta, 1972, 19, 219.
- 18. Alberti, G., Acc. Chem. Res., 1978, 11, 163.
- 19. Clearfield, A.; Smith, G. D., Inorg. Chem., 1969, 8, 431.
- 20. Troup, J. M.; Clerfield, A., Inorg. Chem., 1977, 16, 3311.
- 21. Clearfield, A.; Oskarsson, A.; Oskarsson, C., Ion Exchange and Membrane., 1972, 1, 91.
- Alberti, G.; Torranca , E., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968,
   30, 317.
- 23. Alberti, G.; Bertrami, R.; Costantino, U.; Grupta, J. P., J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, 39, 1057.
- 24. Clearfield, A.; Pack, S., J. Nucl. Chem., 1975, 27, 1283.
- 25. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J., J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309.
- Clearfield, A.; Djuric, Z., J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, 41, 903.

- 27. Clearfield, A.; Duax, W. L.; Medina, A. S.; Smith, G. D.; Thomas, J. B., J. Phys. Chem., **1969**, 73, 3424.
- 28. Clearfield, A.; Landis, A. L.; Troup, J. M., J. Inorg. Chem., 1973, 35, 1099.
- 29. Torraca, E; Alberti, G.; Platonio, R.; Scala, P.; Galli, P., "Ion Exchange in the Process Industries" Chemical Industry, London, 1970.
- 30. Clearfield, A.; Medina A. S., J. O., J. Phys. Chem., 1971, 75, 24.
- 31. Clearfield, A.; Blessing, R. H.; Stynes J. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 2249.
- 32. Alberton, J.; Oskarsson, A.; Tellgren, R.; Thomas, J. O., J. Phhys. Chem., 1977, 81, 1574.
- 33. Clearfield, A.; Tindwa, R. M., Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1979, 15, 251.
- 34. Tindwa, R. M. Ph. D. Thesis, Texas A&M University, College Station, TX, 1979.
- 35. Hasegawa, Y.; Kizaki, S., Chem. Lett., 1973, 77, 243.
- 36. Clearfield, A.; Troup, J. M., J. Phys. Chem., 1973, 77, 243.
- 37. Hucknall, R. J., "Selective Oxidation of Hydrocarbons", Academic Press, N. Y., 1974; 97.
- 38. Ballhausen, C. J.; Gray, H. B., Inorg. Chem. 1962, 1, 111.
- 39. Moffitt, W.; Ballhausen, C. J., Ann. Rev. Phys., 1956, 7, 107.
- 40. Ornel, L. R., J. Chem. Phys., 1955, 22, 1819.

-89-

- 41. Rudorff, W.; Walter, G.; Stadler, J., Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 1958, 1, 297.
- 42. Hutchinson, C. A.; Sindger, L. S., Phys. Rev., 1953, 89, 256.
- 43. Roberts, C. M.; Koski W. S.; Caughey, W. S., J. Chem. Phys., 1961, 34, 591.
- 44. Rogers, R. N.; Pake, G. E., J. Chem. Phys., 1960, 33, 1107.
- 45. Faber, R. J.; Rogers, M. T., J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1849.
- 46. Lancaster, F. W.; Gordy, W., J. Chem. Phys., 1951, 19, 1181.
- 47. Proc. Royal Soc. (London), 1953, A 219, 542.
- 48. Abragan, A.; Pryce, M. H. L., Proc. Roy. Soc. (London), 1951, A 205, 135; 1951, A 206, 164.
- 49. Freeman, A. J.; Watson, R. E., "Magnetism" (Rao, G. T.; Suhl, H., Eds.) Academic Press, N. Y., 1965, Vol. II, 167.
- 50. Dunn, T. M., Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 1441.
- 51. Kivelson, D.; Lee, S. K., J. Chem. Phys., 1964, 41, 1896.
- 52. Cearfield, A.; Blessing, R. H.; Stynes, J. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 2249.
- 53. Yamanaka, S.; Tanaka, M., J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, 41, 45.
- 54. Clearfield, A.; Medina, A. S., J. Phys. Chem., **1971**, 75, 3750.
- 55. Rodriguez-Castellón, E.; Rodriguez-García, A; Bruque, S., Inorg. Chem., 1985, 24, 1187.

- 56. Alberti, G.; Carini-Galli, P; Costantino, U.; Torraca, E., J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 22, 571.
- 57. Goodman, B. A.; Raynor, J. B.; "Advances in Inorganic Cemistry and Radiochemistry", Emeléus A. G. Sharpe, Ed.; Academic Press, N. Y., 1970, Vol. 13, 136.
- 58. Sharma, V. K.; Wokaun, A.; Baiker, A., J. Phys. Chem. 1986, 90, 2715.
- 59. Giacomo, M.; Francesca, M., O.; Seravalli, G., L., J. Phys. Chem. 1975, 79, 1716.
- 60. Abragam, A., Bleaney, B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions; Clarendon Press: Oxford, **1970**.
- 61. Griffith, J., S., The Theory af Transition Metal Ions; Cambridge University Press: London, 1961.