

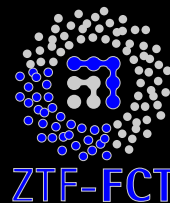


Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

Departamento de Mineralogía y Petrología

Departamento de Química Inorgánica



# Materiales Condensados y con Estructura Abierta Basados en Fosfitos de Metales 3d

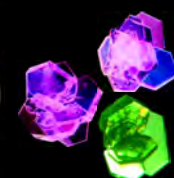
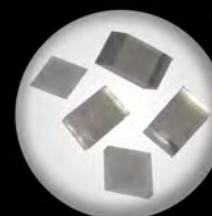
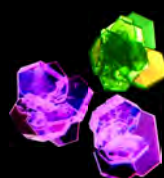
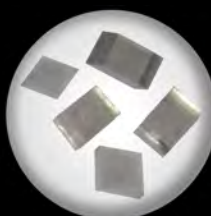
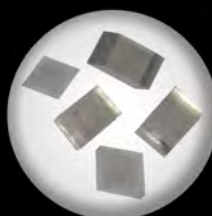
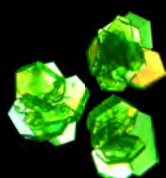
21	44.9559	<b>Sc</b>	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>
22	47.867	<b>Ti</b>	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
23	50.9415	<b>V</b>	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
24	51.9961	<b>Cr</b>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>
25	54.9380	<b>Mn</b>	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
26	55.845	<b>Fe</b>	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>
27	58.9332	<b>Co</b>	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>
28	58.6934	<b>Ni</b>	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
29	63.546	<b>Cu</b>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
30	65.409	<b>Zn</b>	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>



*Joseba Orive Gómez de Segura*

**Julio 2011**

Memoria para optar al grado de **DOCTOR EN CIENCIAS**





**UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO  
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA**

**FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

**DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**

***Materiales Condensados y  
con Estructura Abierta  
Basados en Fosfitos de Metales 3d***

MEMORIA PRESENTADA POR

***JOSEBA ORIVE GÓMEZ DE SEGURA***

*(oriflus@gmail.com)*

PARA OPTAR AL GRADO DE

***DOCTOR POR LA UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO***

**LEIOA, JULIO DE 2011**



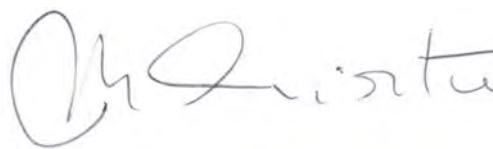


**AUTORIZACIÓN DE LA DIRECTORA DE TESIS  
PARA SU PRESENTACIÓN**

Dña. **María Isabel Arriortua Marcaida** con N.I.F. 14883959-S, como Directora de la Tesis Doctoral: “**Materiales Condensados y con Estructura Abierta Basados en Fosfitos de Metales 3d**”, realizada en el **Departamento de Mineralogía y Petrología** por el Doctorando D. **JOSEBA ORIVE GÓMEZ DE SEGURA**, autorizo la presentación de la citada Tesis Doctoral, dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

En Leioa, a 7 de Junio de 2011

LA DIRECTORA DE LA TESIS



M. I. Arriortua Marcaida





**AUTORIZACIÓN DEL CODIRECTOR DE TESIS  
PARA SU PRESENTACIÓN**

D. **José Luis Mesa Rueda** con N.I.F. 14576403-S, como Codirector de la Tesis Doctoral: “**Materiales Condensados y con Estructura Abierta Basados en Fosfitos de Metales 3d**”, realizada en el **Departamento de Mineralogía y Petrología** por el Doctorando D. **JOSEBA ORIVE GÓMEZ DE SEGURA**, autorizo la presentación de la citada Tesis Doctoral, dado que reúne las condiciones necesarias para su defensa.

En Leioa, a 7 de Junio de 2011

EL CODIRECTOR DE LA TESIS



José Luis Mesa Rueda





**CONFORMIDAD DEL DEPARTAMENTO**

El Consejo del Departamento de Mineralogía y Petrología en reunión celebrada el día 1 de Abril de 2011, ha acordado dar la conformidad a la admisión a trámite de presentación de la Tesis Doctoral titulada: **“Materiales Condensados y con Estructura Abierta Basados en Fosfitos de Metales 3d”** dirigida por los Drs. **MARÍA ISABEL ARRIORTUA MARCAIDA Y JOSÉ LUIS MESA RUEDA** y presentada por D. **JOSEBA ORIVE GÓMEZ DE SEGURA** ante este Departamento.

En Leioa, a 7 de Junio de 2011

Vº Bº DIRECTORA DEL DEPARTAMENTO

SECRETARIA DEL DEPARTAMENTO



Miren Karmele Urriaga Greav



Miren Mendia Aranguren



**ACTA DE GRADO DE DOCTOR**  
**ACTA DE DEFENSA DE TESIS DOCTORAL**

**DOCTORANDO D. JOSEBA ORIVE GÓMEZ DE SEGURA**

**TITULO DE LA TESIS: Materiales Condensados y con Estructura Abierta Basados en Fosfitos de Metales 3d**

El Tribunal designado por la Subcomisión de Doctorado de la UPV/EHU para calificar la Tesis Doctoral arriba indicada y reunido en el día de la fecha, una vez efectuada la defensa por el doctorando y contestadas las objeciones y/o sugerencias que se le han formulado, ha otorgado por \_\_\_\_\_ la calificación de:  
*unanimidad ó mayoría*

Idioma/s defensa: \_\_\_\_\_

En \_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

EL/LA PRESIDENTE/A,

EL/LA SECRETARIO/A,

Fdo.:

Fdo.:

Dr/a: \_\_\_\_\_

Dr/a: \_\_\_\_\_

VOCAL 1º,

VOCAL 2º,

VOCAL 3º,

Fdo.:

Fdo.:

Fdo.:

Dr/a: \_\_\_\_\_

Dr/a: \_\_\_\_\_

Dr/a: \_\_\_\_\_

EL/LA DOCTORANDO/A,

Fdo.: \_\_\_\_\_





*Imposible es solo una palabra que usan los hombres débiles para vivir fácilmente en el mundo que se les dio, sin atreverse a explorar el poder que tienen para cambiarlo. Imposible NO es un hecho, es una opinión. Imposible no es una declaración, es un reto. Imposible es potencial. Imposible es temporal, "Impossible is nothing"*

*Muhammad Ali*

*Bajo la custodia del "Eucaliptolivo", legendario centinela, un halo de entusiasmo y curiosidad nos envolvía.*

*Manto de mudas caídas; sus congéneres le veneraban y ante tal grandeza desvanecían.*

*Árbol de Ciencia, sabiduría y experiencia; sus raíces se alimentan de secretos y aventuras, cuánto mejor si son locuras...*

*Su aprobación nos concede y majestuoso detiene, un 11 de Noviembre que a golpe de cincel nuestro amor mantiene.*

*Anonimío*



*Para algunos vivir es galopar  
un camino empedrado de horas,  
minutos y segundos.*

*Yo más humilde soy  
y sólo quiero que la ola que surge  
del último suspiro de un segundo,  
me transporte mecido  
hasta al siguiente.*

*Libro de poemas "La mala gana"  
Santos Isidro Seseña  
Roberto Iniesta*

*A mi tía Consuelo*



## ***AGRADECIMIENTOS***

*Este trabajo representa una amplia labor experimental que sin la colaboración y apoyo de muchas personas no hubiera sido posible. A ellas quiero expresar mi más sincero agradecimiento.*

*En primer lugar quisiera agradecer a mis directores, la Prof. María Isabel Arriortua, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía, y al Dr. José Luis Mesa, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencia y Tecnología, por haber hecho, de este proyecto, una realidad con la aportación de sus conocimientos y experiencia.*

*Al Prof. José Luis Pizarro, Catedrático de Cristalografía y Mineralogía por sus aportaciones en difracción de rayos X. A la Prof. Miren Karmele Urriaga, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía por su disponibilidad y el esfuerzo dedicado a la fluorescencia de rayos X. Al Prof. Teófilo Rojo, Catedrático de Química Inorgánica, codirector del grupo de Investigación, por haberme dado la oportunidad de incorporarme al mismo. Al Prof. Gotzon Madariaga por su ayuda prestada, con gran paciencia y dedicación, en la interpretación de los datos de difracción de rayos X en monocristal de la estructura inconmensurable.*

*Doy las gracias a los Dres. Aitor Larrañaga y Begoña Bazán por haberme guiado en mis inicios por esta etapa científica y por seguir apoyándome en el transcurso de ella. Al Dr. Sergio Fernández, por su ayuda en la interpretación de algunos de los datos de difracción de rayos X en monocristal y en la medida de iones fluoruro con electrodos selectivos.*

*Quiero agradecer el trabajo de todas las personas que han realizado las medidas aquí presentadas, especialmente, a los técnicos de Servicios Generales de Investigación (SGIker) por aportar, de forma cercana, su apoyo profesional y humano. Las medidas de ICP se han realizado a cargo del Dr. Juan Carlos Raposo y del Ldo. Jon Etxeandia, Técnicos del Servicio General de Análisis, SGIker, UPV/EHU. Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo en los Servicios Generales de Difracción de Rayos X, por los Dres. Javier Sangüesa y Aitor Larrañaga y, por el Ldo. Pablo Vitoria. Las medidas de termogravimetría se han llevado a cabo en el Departamento de Química Inorgánica por la Dra. Maite Insausti y por el Dr. Javier Salado. Al Prof. Fernando Plazaola y a la Dra. Estibaliz Legarra, por la realización y ayuda prestada en la interpretación de los espectros Mössbauer. Las medidas de Espectroscopia de Reflectancia Difusa se realizaron gracias a los Dres. Luis Bartolomé, Técnico del Servicio General de Análisis de la UPV/EHU y al Dr. Fernando Rodríguez, del Departamento de la Materia Condensada de la Universidad de Cantabria. Las medidas magnéticas se han llevado a cabo por el Dr. Iñaki Orue, Técnico del Servicio General de Medidas Magnéticas y por el Prof. Jesús Rodríguez Fernández, del Departamento CITIMAC de la Universidad de Cantabria, el cual también ha realizado las medidas de calor específico. Al Prof. Luis Lezama por la ayuda en las medidas de resonancia de espín electrónico (EPR) y por su contribución en la interpretación de alguna de las medidas magnéticas. Las medidas de luminiscencia, se han llevado a cabo por los Profs. Joaquín Fernández y Rolindes Balda, del Departamento de Física Aplicada I de la Escuela de Ingenieros de Bilbao. De verdad, gracias por enseñarme y por el interés mostrado y la cantidad de horas invertidas en la realización de las medidas y, la interpretación y redacción de los resultados. Por último, a las Dras.*

Marta Iglesias y Camino González-Arellano por habernos acogido en el Instituto de Ciencias de Materiales del CSIC en Madrid y haber realizado las medidas de catálisis.

Expreso mi gratitud a los señores y señoras miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este trabajo.

Esta investigación no hubiera dado sus frutos sin la inestimable colaboración de mis compañeros de trabajo. No quiero olvidarme de nadie, a los que ya no están, U-Chan, Unai y Teresa, a los que formaban parte del grupo cuando llegué, Aitor, Begoña, Karmele, Ana M., Edurne y Rober y a los que llegaron después, Ana E., Ainhoa, Arkaitz, Aroa y Fran. Gracias por ser mi guía y referente para poder salir adelante. De verdad me habéis demostrado que si podemos ser un grupo de trabajo y sin vuestra ayuda no hubiera sido posible escribir estas líneas, GRACIAS GRUMETES! Ajeno a lo científico, no quiero olvidar mencionar los buenos momentos pasados y el cariño recibido e inspirado. A Edurne “porque la vida es así y hay que vivirla feliz”, a Ana M, enlace sindical, a Karmele por su “alegría mañanera”, a Rober por su gran “corazón de León”, (tú si que vales), a Ana E. porque sigamos siendo “amigurumis”, a Ainhoa, por “crujir” con tanta gracia, a Arkaitz mi compatriota “patatero”, a Aroa por su entusiasmo por la Ciencia y, finalmente, al último en aterrizar, Fran, luchemos por la “Supervivencia Geológica”.

Asimismo quiero dar las gracias al resto de mis compañeros, de los Departamentos de Mineralogía y Petrología y de Química Inorgánica, por el interés y la ayuda mostrada durante todo este período. Ánimo para Ruth, Lidia y Blanca, que se encuentran en la misma situación que yo, ¡Po-de-mos! A ti Saioa, sin saberlo, Enhorabuena! En especial, quiero destacar a mis compañeros químicos, con los que en este último año, he disfrutado de cafés mañaneros con extra de desconexón laboral; tampoco me olvido de mis antiguos “compis de labo”, Javi y Eider. En mi recuerdo están aquellas graciosas sobremesas con mis compañeros de “el-cafecito”; el tiempo pasa pero yo no olvido.

Qué decir de mi familia, ajena a mi trabajo, pero siempre constante y pendiente de mí, os quiero. Con especial cariño recuerdo a mi tía Consuelo; la vida a veces puede ser muy injusta. A todos mis amigos por estar a mi lado antes, durante y espero que después de este período. A los que han compartido conmigo mis grandes aficiones, como son la escalada y la percusión, por ser una vía de escape rápida, eficaz y feliz. Especial saludo a mis amigos de “Durundatu”, porque la percusión africana nos una para siempre, y más después de nuestro viaje a Senegal; marcará un antes y un después.

A Idoia, porque yo creía que nunca podría encontrar a una persona tan bonita por fuera y por dentro; me planto. Gracias por tu comprensión y cariño en estos momentos difíciles para mí.

A todos los que formen parte de mi vida en mayor o menor medida y olvido mencionarlos, que la limitación de este texto no sirva de precedente.

Por último, mi manifiesta gratitud al Gobierno Vasco/Eusko Jaularitza por la concesión de la Beca Predoctoral de Formación de Investigadores que he disfrutado y al Departamento de Química Inorgánica, por mi actual contrato, que me ha permitido concluir el trabajo que aquí se presenta.

## ***RESUMEN***

En la búsqueda de nuevos materiales con posibles aplicaciones tecnológicas, el oxoanión fosfito,  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ , es un candidato excelente para la obtención de nuevas estructuras. Su topología pseudotetraédrica (o piramidal) le confiere una gran versatilidad a la hora de formar parte de nuevas fases con estructuras tanto condensadas como abiertas.

Las fases condensadas tienen aplicaciones en campos tan importantes como la óptica, basándose gran parte de sus propiedades en los cationes metálicos que incorporan sus estructuras. Las fases con estructura abierta presentan un gran interés por ser potenciales materiales microporosos con propiedades catalíticas y/o de intercambio iónico.

En el presente trabajo de investigación se ha desarrollado una estrategia de síntesis hidrotermal en presencia de aminas orgánicas, para obtener dos tipos de compuestos de naturaleza distinta, por una parte, *Fluorofosfitos Inorgánicos con Estructura Condensada* y, por otra, *Fosfitos “Orgánicamente Templados” con Estructura Abierta*.

En cuanto a las fases condensadas, se presenta un exhaustivo estudio de las propiedades luminescentes de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}_2$ , optimizándolas mediante la sustitución parcial de manganeso por zinc. Además, se ha profundizado en el estudio de las propiedades magnéticas de las fases  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}$ ). También, se recogen tres nuevos fluorofosfitos de  $(\text{Fe(II)}, \text{Fe(III)})$ ,  $\text{Co(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$ , los cuales se han utilizado como precursores cristalinos en síntesis hidrotermal en condiciones de alta presión y temperatura, para obtener dos miembros de la familia  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$  con altos grados de densidad catiónica.

En relación a las fases con plantillas orgánicas y estructura abierta, se muestran dos fosfito-fosfatos de  $\text{V(III)}$  “*orgánicamente templados*” con las plantillas ciclohexilamina y ciclopentilamina, con estructuras tridimensionales y canales delimitados por 16 miembros poliédricos. También, se presenta un fosfito de  $\text{V(III)}$  con los cationes 2-metilpiperazonio situados en el espaciado interlaminar de la fase. Se han medido las propiedades catalíticas de todas las fases de vanadio descritas. Por último, se expone el estudio de un nuevo fluorofosfito-fosfato, de hierro con valencia mixta, con estructura tridimensional y canales en los que se sitúan los cationes orgánicos lineales, de tal manera que inducen a una modulación estructural. Se discuten las medidas magnéticas y de calor específico pudiéndose establecer cierta relación con la modulación estructural.

Los materiales se han obtenido a partir de síntesis hidrotermal suave y se han caracterizado mediante análisis químico, espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X sobre muestra policristalina y medidas de densidad. El estudio estructural se ha realizado mediante difracción de rayos X sobre monocristal. Finalmente, se ha abordado el análisis de las propiedades térmicas, espectroscópicas, luminescentes, magnéticas y catalíticas.





# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>INTERÉS Y OBJETO DEL TRABAJO</b>	<b>31</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>Fluorofosfitos Condensados de Mn(II) y Fe(II). Solución Sólida Finita <math>(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2</math></b>	<b>35</b>
<b>I.1. SÍNTESIS</b>	<b>39</b>
I.1.1. Fase $Mn_2(HPO_3)F_2$	40
I.1.2. Solución Sólida Finita $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2$	41
I.1.3. Fase $Fe_2(HPO_3)F_2$	42
<b>I.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA</b>	<b>46</b>
I.2.1. Densidad de los Materiales	46
I.2.2. Análisis Químico	47
I.2.3. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina	48
<b>I.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL</b>	<b>49</b>
I.3.1. Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural	52
I.3.2. Descripción Estructural	54
I.3.3. Afinamientos Rietveld de las fases $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2$	57
I.3.4. Distorsión de los Poliedros de Coordinación	62
<b>I.4. ESTUDIO TÉRMICO</b>	<b>67</b>
I.4.1. Análisis Termogravimétrico	67
I.4.2. Análisis Termodifractométrico	69
I.4.2(a) Fase $Mn_2(HPO_3)F_2$	69
I.4.2(b) Fase $Fe_2(HPO_3)F_2$	70
I.4.2(c) Muestra $MnZn_3$	75
<b>I.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO</b>	<b>77</b>
I.5.1. Espectroscopia Infrarroja	78
I.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)	80
I.5.2(a). Fase $Mn_2(HPO_3)F_2$	80
I.5.2(b). Fase $Fe_2(HPO_3)F_2$	82
I.5.3. Luminiscencia	85
I.5.3(a). Fase $Mn_2(HPO_3)F_2$	85
I.5.3(b). Solución Sólida $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2$	89
I.5.4. Espectroscopia Mössbauer	96

<b>I.6. PROPIEDADES MAGNÉTICAS</b>	<b>98</b>
I.6.1. Resonancia Paramagnética Electrónica	98
I.6.2. Susceptibilidad Magnética	99
I.6.3. Calor Específico	107

## **CAPÍTULO II**

<b>Fluorofosfitos Condensados de Fe(II)/Fe(III), Co(II) y Ni(II)</b>	<b>113</b>
--	------------

<b>II.1. SÍNTESIS</b>	<b>116</b>
-----------------------	------------

II.1.1. Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$	116
II.1.2. Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	117
II.1.3. Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	118

<b>II.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA</b>	<b>119</b>
-------------------------------------	------------

II.2.1. Densidad de los Materiales	119
II.2.2. Análisis Químico	120
II.2.3. Fluorescencia de Rayos X	120
II.2.4. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina	121

<b>II.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL</b>	<b>123</b>
----------------------------------	------------

II.3.1. Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural	123
II.3.1(a) Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$ (PFeF)	124
II.3.1(b) Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ (PCoF)	127
II.3.2. Descripción Estructural	130
II.3.3. Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ . Afinamiento por el Método Rietveld	136
II.3.4. Distorsión de los Poliedros de Coordinación	139

<b>II.4. ESTUDIO TÉRMICO</b>	<b>142</b>
------------------------------	------------

II.4.1. Análisis Termogravimétrico	142
II.4.1(a). Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$	142
II.4.1(b). Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	143
II.4.1(c). Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	144
II.4.2. Análisis Termodifracrométrico	145
II.4.2(a). Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$	145
II.4.2(b). Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	146
II.4.2(c). Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	147

<b>II.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO</b>	<b>153</b>
--------------------------------------	------------

II.5.1. Espectroscopia Infrarroja	153
-----------------------------------	-----

II.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)	155
II.5.2(a). Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$	155
II.5.2(b). Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	157
II.5.2(c). Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	159
II.5.3. Espectroscopia Mössbauer	161
<b>II.6. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA</b>	<b>162</b>
<b>II.7. SÍNTESIS HIDROTERMAL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS</b>	<b>172</b>
II.7.1. Precursor PFeF	175
II.7.2. Precursor PCoF	175
II.7.3. Precursor PNiF	176
 <b>CAPÍTULO III</b>	
<b>Fosfito-Fosfatos 3D de V(III) con Ciclohexilamina y Ciclopentilamina</b>	<b>197</b>
 <b>III.1. SÍNTESIS</b>	<b>200</b>
III.1.1. Fases PVC6 y PVC5	200
 <b>III.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA</b>	<b>203</b>
III.2.1. Densidad de los Materiales	203
III.2.2. Análisis Químico	203
III.2.3. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina	204
 <b>III.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL</b>	<b>205</b>
III.3.1. Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural	206
III.3.2. Descripción Estructural	215
III.3.3. Distorsión de los Poliedros de Coordinación	222
III.3.4. Análisis de la Porosidad Estructural	225
 <b>III.4. ESTUDIO TÉRMICO</b>	<b>228</b>
III.4.1. Análisis Termogravimétrico	228
III.4.2. Análisis Termodifracrométrico	229
 <b>III.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO</b>	<b>234</b>
III.5.1. Espectroscopia Infrarroja	234
III.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)	237
 <b>III.6. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA</b>	<b>239</b>
 <b>III.7. ENSAYOS CATALÍTICOS</b>	<b>241</b>

## **CAPÍTULO IV**

<b>Fosfito 2D de V(III) con 2-metilpiperazina</b>	<b>243</b>
<b>IV.1. SÍNTESIS</b>	<b>246</b>
<b>IV.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA</b>	<b>247</b>
IV.2.1. Densidad del Material	247
IV.2.2. Análisis Químico	248
IV.2.3. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina	248
<b>IV.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL</b>	<b>250</b>
IV.3.1. Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural	250
IV.3.2. Descripción Estructural	253
IV.3.3. Análisis Topológico	258
IV.3.4. Distorsión de los Poliedros de Coordinación	261
<b>IV.4. ESTUDIO TÉRMICO</b>	<b>262</b>
IV.4.1. Análisis Termogravimétrico	262
IV.4.2. Análisis Termodifractométrico	264
<b>IV.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO</b>	<b>268</b>
IV.5.1. Espectroscopia Infrarroja	268
IV.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)	270
<b>IV.6. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA</b>	<b>272</b>
<b>IV.7. ENSAYOS CATALÍTICOS</b>	<b>274</b>

<b>CAPÍTULO V</b>	
<b><i>Fluorofosfito-Fosfato 3D de Fe(II)/Fe(III) con N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina</i></b>	<b>283</b>
<b><i>V.1. SÍNTESIS</i></b>	<b>286</b>
<b><i>V.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA</i></b>	<b>287</b>
<i>V.2.1. Densidad del Material</i>	287
<i>V.2.2. Análisis Químico</i>	288
<i>V.2.3. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina</i>	288
<b><i>V.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL</i></b>	<b>290</b>
<i>V.3.1. Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural</i>	290
<i>V.3.2. Descripción Estructural</i>	300
<i>V.3.3. Distorsión de los Poliedros de Coordinación</i>	307
<b><i>V.4. ESTUDIO TÉRMICO</i></b>	<b>308</b>
<i>V.4.1. Análisis Termogravimétrico</i>	309
<i>V.4.2. Análisis Termodifracrométrico</i>	310
<b><i>V.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO</i></b>	<b>312</b>
<i>V.5.1. Espectroscopia Infrarroja</i>	313
<i>V.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)</i>	315
<i>V.5.3. Espectroscopia Mössbauer</i>	317
<b><i>V.6. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA Y CALOR ESPECÍFICO</i></b>	<b>318</b>
<b><i>CONCLUSIONES</i></b>	<b>325</b>
<b><i>ANEXO A</i></b>	
<b><i>Datos Cristalográficos</i></b>	<b>329</b>
<b><i>ANEXO B</i></b>	
<b><i>Técnicas Instrumentales</i></b>	<b>373</b>
<b><i>BIBLIOGRAFÍA</i></b>	<b>417</b>
<b><i>TRABAJOS PUBLICADOS</i></b>	<b>435</b>



---

---

## ***INTRODUCCIÓN***

---

---





Desde el comienzo de nuestra Era, los materiales han cumplido un papel fundamental en el desarrollo tecnológico. La Ciencia y Tecnología de Materiales <sup>1-3</sup> engloba, entre otras, la composición química, la estructura cristalina y las propiedades físico-químicas de los materiales, tanto naturales como sintéticos. Tomando como base disciplinas tan diversas como la Geología, la Física, la Química, la Biología o la Ingeniería, se establece un amplio campo de aplicación para esta ciencia pluridisciplinar (Figura 1).

El progreso industrial ha suscitado el continuo interés en la síntesis y aplicación de nuevos materiales, por ello, uno de los campos de la Ciencia y Tecnología de Materiales en el que se realiza un intenso desarrollo científico-tecnológico, se centra en el marco de los materiales avanzados. La posibilidad de que una gran cantidad de compuestos puedan obtenerse para nuevas aplicaciones de alto interés tecnológico, ha generado una extensa proliferación de diferentes tipos de materiales como: superconductores, piezoeléctricos, conductores iónicos, porosos, materiales para implantes médicos, térmicos, materiales para pilas, películas y capas, catalizadores, fibras inorgánicas, zeolitas, electro-conductores, cerámicos, materiales resistentes, etc.

El conocimiento de la estructura cristalina junto con la composición química, de un material permite interpretar, de forma adecuada, el comportamiento de las propiedades del mismo condicionando su aplicabilidad real. Un control de la estructura cristalina permitirá, por lo tanto, obtener materiales con las propiedades deseadas.

El desarrollo de nuevas metodologías sintéticas, junto con el avance en las técnicas de caracterización y en las medidas de las propiedades, genera un amplio campo de investigación en la Ciencia y Tecnología de Materiales. Los minerales, por ejemplo, son una excelente vía de estudio debido a la diversidad de fases que presentan. Algunas de las líneas prioritarias de investigación, como el estudio de cátodos y ánodos para fuentes de energía, o, los materiales superconductores, se llevan a cabo sobre fases con estructura tipo

---

<sup>1</sup> Shubert U., Husing N., *"Synthesis of Inorganic Materials"*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

<sup>2</sup> Rao C. N. R., Gopalakrishnan J., *"New Directions in Solid State Chemistry. Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design"*, Cambridge Univ. Press, Londres, 1986.

<sup>3</sup> Kauzlarich S. M., Dorhout P. K., Honig J. M., *J. Solid State Chem.*, 149, 3, 2000.

perovskita <sup>4,5</sup>. Asimismo, los estudios realizados con materiales pertenecientes al grupo de las zeolitas han supuesto grandes avances en el campo del intercambio iónico <sup>6</sup> (tratamiento de aguas, catálisis heterogénea, etc.) o procesos fotoquímicos de compuestos orgánicos <sup>7</sup> (estabilización de fotocatalizadores, sistemas electroluminiscentes, sensores, etc.). Estos trabajos se han reproducido en el laboratorio empleando las condiciones de formación de minerales, consiguiendo un control sobre su composición y una mejora en la comprensión de sus propiedades físico-químicas.

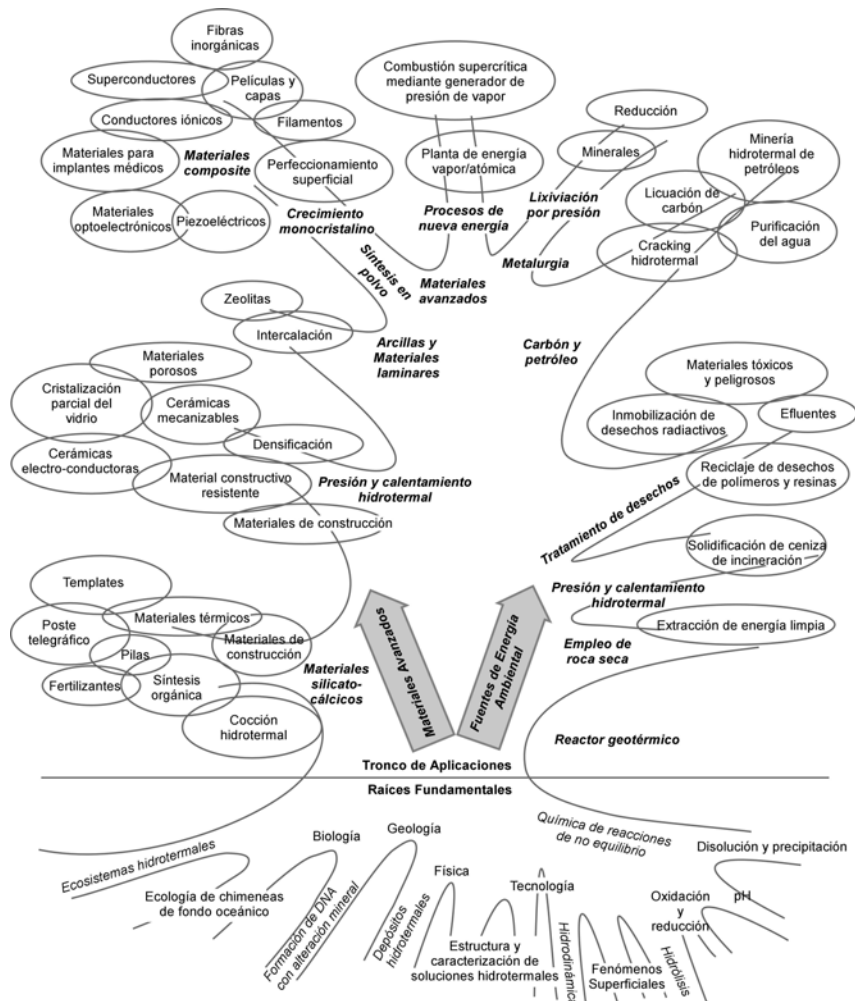


Figura 1. Campos de aplicación de la Ciencia de Materiales <sup>8</sup>.

<sup>4</sup> Lubenets S. V., Natsik V. D., Fomenik L. S., *Low Temp. Phys.*, **30**(5), 345, 2004.

<sup>5</sup> Galasso F. S., "*Perovskites and High-Tc Superconductors*", Gordon & Baeach, New York, 1990.

<sup>6</sup> Barrer R. M., "*Zeolites and Clays Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*", Academic Press, London, 1978.

<sup>7</sup> García H., *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **33**, 2004.

<sup>8</sup> Byrappa K., Yoshimura M., "*Handbook of Hydrothermal Technology*", Hard Cover, New York, 2001.

Los *minerales*, como complejos entramados dinámicos, pueden generar estructuras sencillas, complejas, compactas o abiertas en función de las condiciones de formación. Un mismo esquema estructural puede albergar átomos de diferente naturaleza dando lugar a una amplia gama de composiciones químicas sin variaciones sustanciales de la estructura cristalina, y por otra parte, una misma composición química, en función de las condiciones de formación, puede dar lugar a una extensa variedad de estructuras.

A pesar de la gran variedad de modelos estructurales que presentan los minerales, sus estructuras pueden ser descritas a partir de la repetición de las entidades que los forman (*clusters*) y del esquema de conexiones entre ellos. Estos *clusters* son las unidades fundamentales, formadas por un conjunto reducido de átomos, que se repiten según diversos esquemas, para formar estructuras diferentes. El número de diferentes *clusters* necesarios para la formación de las estructuras presentes en los minerales es relativamente pequeño. Así, en la mayoría de los casos se pueden describir las estructuras como la formación de poliedros catiónicos conectados entre sí por grupos aniónicos. Estas unidades son tan estables, termodinámica y estructuralmente, que se presentan en un amplio intervalo de composición, temperatura y presión. La existencia de estas unidades fundamentales ya fue puesta de manifiesto por Moore<sup>9,10</sup> y Hawthorne<sup>11</sup>, desarrollándose lo que posteriormente se llamaría “*Hipótesis de los Clusters*”<sup>12</sup>. Este amplio abanico de posibilidades de empaquetamiento genera compuestos con una increíble variación en sus propiedades, pudiéndose destacar entre otros, materiales ópticos no lineales, conductores iónicos, catalizadores, intercambiadores iónicos, etc<sup>13-17</sup>.

---

<sup>9</sup> Moore P. B., *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **H1**, 39, 1970.

<sup>10</sup> Moore P. B., *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **H4**, 163, 1970.

<sup>11</sup> Hawthorne F. C., *Can. Mineral.*, **17**, 93, 1979.

<sup>12</sup> Nriagu J. O., Moore P. B., “*Phosphate Minerals*”, Springer-Verlag, Berlín, 1984.

<sup>13</sup> De Bord J. R. D., Reiff W. M., Warren C. J., Haushalter R., Zubieta J., *Chem. Mater.*, **9**, 1994, 1997.

<sup>14</sup> Lii K. H., Huang Y. F., Zima V., Huang C. Y., Lin H. M., Jiang Y. C., Liao F. L., Wang S. L., *Chem. Mater.*, **10**, 2599, 1998.

<sup>15</sup> Cavellac M., Riou D., Greneche J. M., Ferey G., *Inorg. Chem.*, **36**, 2181, 1997.

<sup>16</sup> Forsyth J. B., Wilkinson C., Paster J. S., *Phys. Condens Mater.*, **2**, 8381, 1990.

<sup>17</sup> Soghomonian V., Chem Q., Haushalter R. C., Zubieta J., O'Connor C. J., Lee Y. S., *Chem. Mater.*, **5**, 1690, 1993.

La *síntesis hidrotermal* es una técnica bastante utilizada para la preparación de nuevos materiales <sup>18</sup>, tanto con estructuras condensadas como con estructuras abiertas. Una gran cantidad de métodos y estrategias se ha desarrollado en torno a esta técnica sintética. Los métodos son variados pudiéndose enumerar algunos como, el crecimiento cristalino inducido a partir de “*semillas*” cristalinas, la técnica de los agentes directores de estructuras, mineralizadores, *plantillas*, rutas solvotermales, técnicas de alta presión y temperatura, control de las condiciones *redox*, entre otros. Esta variedad hace que las reacciones hidrotermales sean buenas herramientas para la formación de nuevos materiales sólidos avanzados <sup>19</sup>.

En el caso de la síntesis hidrotermal en condiciones de presión y temperatura moderadas, los ensayos se llevan a cabo en recintos estancos de politetrafluoroetileno (teflón), material inerte con unas características mecánicas (como el grado de expansión térmica) bien conocidas. Estos recintos se rodean de una carcasa externa de acero inoxidable con alta capacidad calorífica y que, además, evita la deformación del teflón. La presión que se logra en el recinto reaccional es autógena, es decir, se genera por el equilibrio líquido-vapor y, por lo tanto, depende de la tasa de llenado del mismo, alcanzándose entre 10 y 20 bares. El recinto se mantiene a temperatura constante en el interior de una estufa el tiempo necesario de síntesis, llegándose a conseguir temperaturas de 100 a 200 °C.

Los parámetros que influyen en la síntesis son variados y, algunos de ellos, hasta cierto punto controlables. El *pH*, por ejemplo, tiene un papel primordial y, a la vez, complejo de establecer. Su influencia recae, entre otros aspectos, sobre la naturaleza de las fases y la conexión entre los poliedros catiónicos. Según Férey <sup>20</sup>, a pH básico los tetraedros de Si y Al comparten vértices (aluminosilicatos), a pH medio se forman bipirámides y octaedros (fosfatos metálicos) y a pH ácido, se constituyen octaedros compartiendo vértices y aristas.

---

<sup>18</sup> Shouhua F., Ruren X., *Acc. Chem. Res.*, **34**, 239, 2001.

<sup>19</sup> Demazeau G., *J. Mater. Chem.*, **9**, 15, 1999.

<sup>20</sup> Férey G., *Chem. Mater.*, **13**, 3084, 2001.

La **temperatura** es otro factor a tener en cuenta ya que a partir de la misma disolución inicial, pueden cristalizar diferentes fases a diferentes temperaturas. El **tiempo de síntesis** es otra variable importante, dado que se pueden producir procesos de reabsorción si la duración de la síntesis es demasiado extensa. El tipo de **disolvente** que se utiliza es primordial, siendo necesaria, en ocasiones, la adición de un codisolvente o el empleo de un disolvente no acuoso (síntesis solvotermal <sup>21</sup>) para obtener la fase deseada o para mejorar la formación de cristales.

Una variante importante en la síntesis de estos materiales es el denominado *Método de los Fluoruros* <sup>22</sup>, el cual se dió a conocer, por primera vez, en la síntesis de fosfatos inorgánicos por Kessler <sup>23</sup>. La utilización del **ácido fluorhídrico** en el sistema hidrotermal modifica, considerablemente, las condiciones de síntesis. Esto se debe a que el ión fluoruro (F<sup>-</sup>) puede actuar como agente mineralizador (mejorando la calidad de los cristales obtenidos) ya que ralentiza la cinética de los procesos de cristalización, como agente director de la estructura, o incluso puede llegar a formar parte de los poliedros de coordinación, aumentando las posibilidades de obtener nuevas estructuras.

En el caso de los materiales con plantillas orgánicas o “*templates*”, con estructura abierta, la forma, el tamaño y la capacidad para protonarse de dichas plantillas constituyen factores importantes en la síntesis, dado que existe una relación entre su forma y sus características ácido-base. Las constantes de acidez son diferentes en el caso de diaminas alifáticas ( $7 < pK_a < 10$ ) y cíclicas ( $4 < pK_a < 10$ ). Por lo tanto, el volumen, la forma y la carga de la diamina utilizada podrían tener influencia en la estructura y porosidad del material final obtenido. Hasta cierto punto, manteniendo constante la composición de la mezcla inicial, cuanto más grande es la plantilla incorporada en la síntesis, mayores son los poros que se obtienen en la estructura de la fase preparada.

---

<sup>21</sup> Forster P. M., Thomas P. M., Cheetham A. K., *Chem. Mater.*, **14**, 17, 2002.

<sup>22</sup> Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3268, 1999.

<sup>23</sup> Kessler H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **52**, 17, 1989.

Un buen ejemplo son los fluorofosfatos de galio<sup>24-26</sup>, cuyos tamaños de poro varían en función del tamaño del *template* utilizado.

En este contexto, uno de los campos actuales más activos en investigación es el de los **materiales porosos**. El control parcial del tamaño de poro, así como de su geometría, permite focalizar los materiales obtenidos hacia potenciales aplicaciones como catalizadores<sup>27,28</sup>, tamices moleculares<sup>29</sup>, separación y almacenamiento de gases<sup>30</sup>,...etc. A este respecto, la combinación de la porosidad junto con propiedades físico-químicas de interés como la quiralidad, conductividad iónica o eléctrica, luminiscencia, propiedades magnéticas..., pueden dar lugar al desarrollo de materiales multifuncionales<sup>31</sup> con potenciales aplicaciones en la catálisis y separación<sup>32, 33</sup> enantioselectiva, sensores electrónicos<sup>34</sup>,...

Las zeolitas<sup>35</sup>, aluminosilicatos y aluminofosfatos<sup>36-39</sup> son materiales porosos clásicos que presentan esqueletos inorgánicos rígidos construidos alrededor de diferentes directores estructurales orgánicos. El desarrollo de los zeotipos durante los últimos años, ha permitido obtener una gran variedad de sólidos porosos, algunos de ellos con aplicación

---

<sup>24</sup> Férey G., Taulelle F., Loiseau T., Lacore P., *J. Solid State Chem.*, **105**, 179, 1993.

<sup>25</sup> Loiseau T., Riou D., Taulelle F., Férey G., "Zeolites and Related Microporous Materials; State of the Art", Elsevier, New York, 1994.

<sup>26</sup> Sassoie C., Loiseau T., Taulelle F., Férey G., *Chem. Commun.*, **11**, 943, 2000.

<sup>27</sup> Centi G., Trifiro F., *Appl. Catal.*, **143**, 3, 1996.

<sup>28</sup> Allionetti S., Cavan F., Trifiro T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, 413, 1996.

<sup>29</sup> Xiao F-S., Qiu S., Pang W., Xu R., *Adv. Mater.*, **13**, 1091, 1999.

<sup>30</sup> Fang Q-R., Zhu G-S., Ji Y-Y., Ye J-W., Xue M., Yang, H., Wang, Y., Qiu, S-L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 6628, 2007.

<sup>31</sup> Kepert C. J., *Chem. Commun.*, 695, 2006.

<sup>32</sup> Kitaura R., Seki K., Akiyama G., Kitagawa S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428, 2003.

<sup>33</sup> Fletcher A. J., Cussen E. J., Prior T. J., Rosseinsky M. J., Kepert C. J., Thomas K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10001, 2001.

<sup>34</sup> Takaoka K., Kawano M., Tominaga M., Fujita M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2151, 2005.

<sup>35</sup> Venuto P. B., *Microporous Mater.*, **2**, 297, 1994.

<sup>36</sup> Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., Cannan T. R., Flanigen E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146, 1982.

<sup>37</sup> Smith J. V., *Chem. Rev.*, **88**, 149, 1988.

<sup>38</sup> Hartmann M., Kevan L., *Chem. Soc. Rev.*, **99**, 635, 1999.

<sup>39</sup> Olliver S., Kuperman A., Ozin G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 46, 1998.

directa en procesos industriales <sup>40</sup>. Con posterioridad, la sustitución del aluminio y/o el silicio por grupos fosfato <sup>41-47</sup>, fosfito <sup>48-49</sup>, arseniato <sup>50, 51</sup>, germanato <sup>52, 53</sup>,..., así como la introducción de metales de transición en las estructuras cristalinas, ha dado lugar a un gran número de arquitecturas porosas que muestran las propiedades inherentes a los centros metálicos <sup>54</sup>. El principal interés que suscitan estos compuestos es la posibilidad de obtener un material realmente poroso eliminando la plantilla orgánica. Esto, a su vez, es el mayor problema actual, ya que las aminas orgánicas se encuentran protonadas compensando así la carga negativa de la parte inorgánica. Su eliminación provocaría la desestabilización de la estructura cristalina y su consiguiente destrucción. Hoy en día se sigue trabajando sobre este problema <sup>55</sup>.

Con el objeto de buscar nuevos materiales con posible aplicaciones tecnológicas, se ha comenzado con una revisión bibliográfica de nuevos sistemas de oxoaniones con metales de transición, y que pudieran presentar propiedades físicas con aplicaciones de interés. Se ha seleccionado el grupo de los fosfitos por su amplia variabilidad estructural en función de las condiciones de formación. Los diferentes tipos estructurales pueden mostrar comportamientos físicos interesantes. En el anión fosfito,  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ , el fósforo se encuentra en estado de oxidación +3. Su geometría es piramidal, a diferencia del grupo fosfato,

---

<sup>40</sup> Breck D. W., “*Zeolites Molecule Sieves: Structure, Chemistry and Use*”, John Wiley & Sons, New York, 1974.

<sup>41</sup> Parise J. B., *Inorg. Chem.*, **24**, 4312, 1985.

<sup>42</sup> Mrak M., Kolits U., Lengauer C., Kaucic V., Tillmanns E., *Inorg. Chem.*, **42**, 598, 2003.

<sup>43</sup> Kissick J. L., Cowley A. R., Chippindale A. M., *J. Solid State Chem.*, **167**, 17, 2002.

<sup>44</sup> Escobal J., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2002.

<sup>45</sup> Férey G., Taulelle F., Loiseau T., Lacorre P., *J. Solid State Chem.*, **105**, 179, 1993.

<sup>46</sup> Loiseau T., Riou D., Taulelle F., Férey, G., “*Zeolites and Related Microporous Materials; State of the Art*”, Elsevier, New York, 1994.

<sup>47</sup> Sassoye C., Loiseau T., Taulelle F., Férey G., *Chem. Commun.*, **11**, 943, 2000.

<sup>48</sup> Chung U.-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2005.

<sup>49</sup> Fernández-Armas S., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2003.

<sup>50</sup> Bazán B., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2003.

<sup>51</sup> Berrocal T., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2008.

<sup>52</sup> Medina M. E., Iglesias M., Snejko N., Gutiérrez-Puebla E., Monge M. A., *Chem. Mater.*, **16**, 594, 2004.

<sup>53</sup> Gándara F., Medina M. E., Snejko N., Gómez-Lor B., Iglesias M., Gutiérrez-Puebla E., Monge M. A., *Inorg. Chem.*, **47**, 6791, 2008.

<sup>54</sup> Natarajan S., Mandal S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2, 2008.

<sup>55</sup> He J., Yang X., Evans D. G., Duan X., *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 270, 2002.

(PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>, que es tetraédrico, lo que se debe a que el grupo fosfito posee únicamente tres átomos de oxígeno.

Una vez seleccionado el sistema oxoaniónico a utilizar en las síntesis, (HPO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, se ha profundizado en la búsqueda bibliográfica de trabajos previos realizados en sistemas, puramente inorgánicos y “*orgánicamente templados*”, con el anión fosfito presente en sus estructuras.

El primer fosfito sintetizado, aunque en estado amorfo, fue un fosfito de berilio <sup>56</sup>, el cual data de 1913. Alrededor de 1930, Glaser sintetizó uranilofosfitos <sup>57</sup> y, Frommer y Handler trabajaron en la síntesis de ferrifosfitos <sup>58</sup> y cromifosfitos <sup>59</sup> alcalinos, en los que introducían cationes monovalentes como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; los mismos autores también hicieron trabajos sobre fosfitos dobles <sup>60</sup> de metales alcalinos y metales divalentes (Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>). Desde entonces y hasta la década de los 90, son numerosos los fosfitos sintetizados, con estructura condensada, conteniendo una gran variedad de elementos: uranio (IV) <sup>61</sup>, magnesio (II) <sup>62</sup>, cromo (III) (con aniones y cationes adicionales, como Cl<sup>-</sup>, (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup> o Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y Ba<sup>2+</sup>) <sup>63</sup>, manganeso (III) <sup>64</sup> y hierro (III) <sup>65</sup>,

---

<sup>56</sup> Bleyer B., Muller Br., *Z. Anorg. Chem.*, **79**, 263, 1913.

<sup>57</sup> Glaser H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **153**, 130, 1926.

<sup>58</sup> Frommer S., Handler W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **153**, 135, 1926.

<sup>59</sup> Frommer S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **153**, 134, 1926.

<sup>60</sup> Frommer S., Handler W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **153**, 138, 1926.

<sup>61</sup> (a) Chretien A., Kraft J., *Compt. Rend.*, **204**, 1736, 1937. (b) Avduevskaya K. A., Rozanov I. A., Mironova V. S., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskije Materialy*, **13(10)**, 1884, 1977. (c) Avduevskaya K. A., Rozanov I. A., Mironova V. S., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskije Materialy*, **13(10)**, 1884, 1977.

<sup>62</sup> Corbridge D. E. C., *Acta Crystallogr.*, **9**, 991, 1956.

<sup>63</sup> (a) Ebert M., Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **25**, 2435, 1960. (b) Ebert M., Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 753, 1961. (c) Ebert M., Kavan L., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **41(1)**, 23, 1976.

<sup>64</sup> Ebert M., Kavan L., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **44(9)**, 2737, 1979.

<sup>65</sup> (a) Podlaha, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1543, 1963. (b) Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29(5)**, 1128, 1964. (c) Ebert M., Kavan L., *Monatshefte fuer Chemie*, **106(6)**, 1499, 1975.

(d) Ebert M., Kavan L., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **33(1-2)**, 77, 1978.



calcio (II) (diagramas de solubilidad) <sup>66</sup>, cobre (II) <sup>67</sup>, escandio (III) <sup>68</sup>, vanadilo (con Na<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) <sup>69</sup>, fosfito alcalinos con NH<sub>4</sub><sup>+</sup> <sup>70</sup>, estaño (II) (con cationes monovalentes NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> o Cs<sup>+</sup>) <sup>71</sup>, germanio (IV) <sup>72</sup>, níquel (II) y cobalto (II) <sup>73</sup>, itrio (III) y lantano (III) <sup>74</sup>, sodio <sup>75</sup>, estaño (IV) y titanio (IV) <sup>76</sup>, torio (IV) <sup>77</sup>, bismuto (III) <sup>78</sup>, antimonio (III) <sup>79</sup>, zinc (II) (con Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y Ba<sup>2+</sup>) <sup>80</sup>, etc.

Se puede decir que el estudio de fosfitos inorgánicos de distintos metales de transición ha propiciado el logro de estructuras de diferente dimensionalidad. En 1990, Marcos y col. resolvieron la estructura cristalina y realizaron el estudio magnético de un fosfito laminar hidratado de cobalto (II), Co(HPO<sub>3</sub>)·H<sub>2</sub>O <sup>81</sup>.

---

<sup>66</sup> Ebert M., Pacl Z., *Monatshefte fuer Chemie*, **95**(1), 89, 1963.

<sup>67</sup> (a) Nessler J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29**(4), 863, 1964.

(b) Handlovic M., *Acta Crystallogr. B*, **25**, 227, 1969.

<sup>68</sup> (a) Komissarova L. N., Mel'nikov P. P., Chernova N. A., *J. Less Common Met.*, **13**(3), 253, 1967.

(b) Petru F., Muck A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352**(5-6), 330, 1967.

<sup>69</sup> Silha J., Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32**(9), 3274, 1967.

<sup>70</sup> Ebert M., Grospietsch J., *Chemische Zvesti*, **22**(8), 578, 1968.

<sup>71</sup> Davies C. G., Donaldson J. D., Simpson W. B., *J. Chem. Soc., A*, 3, 417, 1969.

<sup>72</sup> Avduevskaya K. A., Mironova V. S., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **14**(8), 2046, 1969.

<sup>73</sup> Ebert M., Eysseltova J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **35**(2), 545, 1970.

<sup>74</sup> Muck A., Petru F., *J. Less Common Met.*, **24**(4), 473, 1971.

<sup>75</sup> Colton R. H., Henn D. E., *J. Chem Soc., A*, 1971, 1207, 1971.

<sup>76</sup> Avduevskaya K. A., Mironova V. S., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **10**(7), 1364, 1974.

<sup>77</sup> (a) Avduevskaya K. A., Mironova V. S., Demidova T. A., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **10**(11), 2052, 1974. (b) Mironova V. S., Avduevskaya K. A., Tananaev I. V., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **12**(8), 1433, 1976.

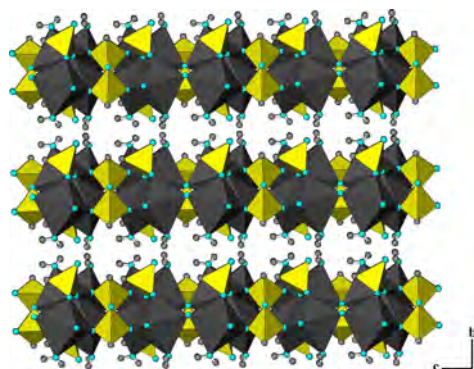
<sup>78</sup> Ebert M., Vojtisek P., Eysseltova J., *Z. Chem.*, **19**(7), 26, 1979.

<sup>79</sup> Loub J., Paulus H., *Acta Crystallogr.*, **B37**(5), 1106, 1981.

<sup>80</sup> Ortiz-Avila C. Y., Squattrito P. J., Shieh M., Clearfield A., *Inorg. Chem.*, **28**(13), 2608, 1989.

<sup>81</sup> Marcos M. D., Gómez-Romero P., Amorós P., Sapina F., Beltrán-Porter D., Navarro R., Rillo C., Lera F., *J. Appl. Phys.*, **67**(9, Pt. 2B), 5998, 1990.

Las capas, estabilizadas por enlaces de hidrógeno, de esta estructura pueden describirse como cadenas en *zigzag* de octaedros  $\text{CoO}_6$  compartiendo aristas e interconectadas por enlaces de tres átomos O-P-O y un único enlace de oxígeno, pertenecientes al mismo grupo fosfito (Figura 2).



**Figura 2.** Vista de la estructura de la fase  $\text{Co}(\text{HPO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$  paralela al plano *bc*.

El mismo grupo presentó un importante trabajo sobre nuevos fosfitos tubulares de metales de transición de fórmula  $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$ )<sup>82</sup> de la familia del mineral *dumortierita*, completándose el estudio con la síntesis de dos fosfitos isoestructurales de hierro (II) y manganeso (II) por el grupo de Attfield y col.<sup>83</sup> En 1993, se presentaron las estructuras de fosfitos y fosfito-fosfatos laminares de circonio (IV)<sup>84</sup>. Un año después, Ensling y col. realizaron un completo trabajo redeterminando la estructura cristalina del fosfito de hierro (III),  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)_3$ <sup>85</sup>, y realizando el estudio de espectroscopia Mössbauer, de susceptibilidad magnética y de capacidad calorífica del mismo compuesto. Este mismo año, Morris y col. presentaron la síntesis y estructura de los fosfitos isoestructurales de aluminio (III) y galio (III),  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ )<sup>86</sup>. Posteriormente, unos cuantos autores comenzaron a trabajar en la síntesis y caracterización de fosfitos de vanadilo hidratados<sup>87-89</sup>. A comienzos de este siglo, se presenta la síntesis y estructura de un fosfito de aluminio con cadenas infinitas Al-O-Al,  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}(\text{HPO}_3)_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>90</sup>.

<sup>82</sup> Marcos M. D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D., *Solid State Ionics*, **63-65(1-4)**, 87, 1993.

<sup>83</sup> Attfield M. P., Morris R. E., Cheetham A. K., *Acta Crystallogr.*, **C50(7)**, 981, 1994.

<sup>84</sup> Millini R., Perego G., Costantino U., Marmottini F., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2(1)**, 41, 1993.

<sup>85</sup> Ensling J., Guetlich P., Schmidt R., Kniep R., *Inorg. Chem.*, **33(16)**, 3595, 1994.

<sup>86</sup> Morris R. E., Attfield M. P., Cheetham A. K., *Acta Crystallogr.*, **C50(4)**, 473, 1994.

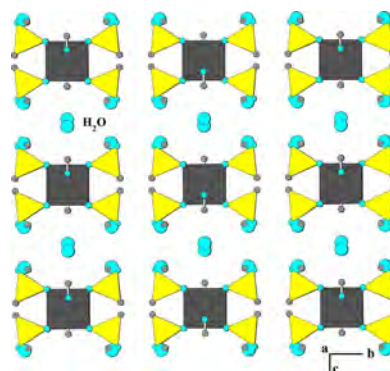
<sup>87</sup> Zakharova B. S., Ilyukhin A. B., Chudinova N. N., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **39(9)**, 1443, 1994.

<sup>88</sup> Guliants V. V., Benziger, J. B., Sundaresan S., *Chem. Mater.*, **7(8)**, 1485, 1995.

<sup>89</sup> Bonavia G., DeBord J., Haushalter R. C., Rose D., Zubieta J., *Chem. Mater.*, **7(11)**, 1995, 1995.

<sup>90</sup> Niu L., Shouhe X., *J. Mater. Chem.*, **12**, 1397, 2002.

Los octaedros  $\text{AlO}_6$  se unen, a dos grupos OH por medio de vértices, con otros dos octaedros  $\text{AlO}_6$  adyacentes, para formar cadenas infinitas con tetraedros  $\text{HPO}_3$  coordinados alrededor de ellas. Existen moléculas de agua encapsuladas en el espacio formado por dos cadenas adyacentes dispuestas a lo largo de la dirección [001] (Figura 3).



**Figura 3.** Vista de la estructura de la fase  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}(\text{HPO}_3))_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  paralela al plano  $bc$ .

En 2004, se presentó la síntesis, estructura cristalina y caracterización de un fosfito de vanadio (III) hidratado,  $\text{V}_2(\text{HPO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>91</sup>. En este mismo año se descubrió un fosfito de zinc inorgánico,  $\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4 \cdot \text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6$ <sup>92</sup>, con estructura abierta, con complejos  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  neutralizados en los canales del compuesto. Un año después, Yi y col. presentaron la síntesis hidrotermal y la caracterización del primer fosfito de indio (III)<sup>93</sup>. A su vez, Liu y col. realizaron un trabajo conteniendo la síntesis hidrotermal, la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de dos nuevos fosfitos, con anillos de 4, 6 y 12 miembros, de fórmula  $\text{Na}_2[\text{M}(\text{HPO}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$ )<sup>94</sup>. También en 2005, Chung y col. realizaron un trabajo de síntesis, caracterización y medida de las propiedades físicas de un nuevo fosfito de manganeso (II),  $\text{MnHPO}_3$ <sup>95</sup> con estructura condensada. Yang y col., en 2006, sintetizaron y caracterizaron un nuevo fosfito de aluminio hidratado,  $\text{Al}_2(\text{HPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>96</sup>, con estructura microporosa. Más tarde, se obtuvo, en condiciones hidrotermales suaves, el fosfito de cadmio,  $\text{CdHPO}_3$ <sup>97</sup> con estructura en canales paralelos a la dirección [001], siendo, la misma, isotípica con la del compuesto  $\text{CdSO}_3$ .

<sup>91</sup> Wang L., Shi S-H., Xu J-N., Li G-H., Yu L-X., Song T-Y., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **25**(12), 2215, 2004.

<sup>92</sup> Chen W., Li N., Xiang S., *J. Solid State Chem.*, **177**(9), 3229, 2004.

<sup>93</sup> Yi Z., Chen C., Li S., Li G., Meng H., Cui Y., Yang Y., Pang W., *Inorg. Chem. Comm.*, **8**(2), 166, 2005.

<sup>94</sup> Liu W., Chen H-H., Yang X-X., Zhao J-T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (5), 946, 2005.

<sup>95</sup> Chung U-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Jubera V., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **178**(9), 2913, 2005.

<sup>96</sup> Yang Y-l., Li N., Xiang S-h., Guan N-j., *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*, **22**(Suppl.), 79, 2006.

<sup>97</sup> Wang L., Song T. Y., Xu J. N., Shi S. H., *Acta Crystallogr.*, **E63**(4), i105, 2007.

Dentro de los compuestos inorgánicos, con estructura abierta, sintetizados recientemente, mencionamos el compuesto bimetálico  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Zn}(\text{HPO}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>98</sup> con canales, que se intersectan, delimitados por 12 y 16 poliedros.

A su vez, es de gran interés el fosfito de cobalto (II)  $2\text{H}_3\text{O}\cdot[\text{Co}_8(\text{HPO}_3)_9(\text{CH}_3\text{OH})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>99</sup>, cuyos grupos  $-\text{CH}_3$  se dirigen hacia el centro de los canales formados por 18 miembros, presentando una apertura máxima de unos 11 Å.

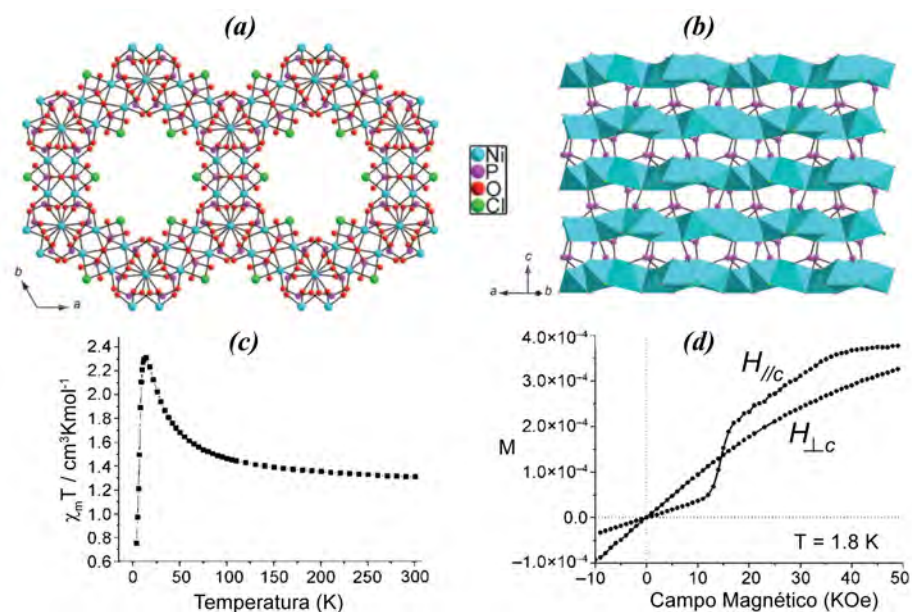
Por último, cabe destacar el logro del fosfito  $5\text{H}_3\text{O}\cdot[\text{Ni}_8(\text{HPO}_3)_9\text{Cl}_3]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (JIS-3)<sup>100</sup> mediante síntesis ionotermal. Este compuesto tridimensional presenta una estructura en capas, formadas por dímeros de octaedros  $\text{Ni}(1)\text{O}_5\text{Cl}$  que comparten caras y, octaedros  $\text{Ni}(2)\text{O}_6$  que comparten aristas, dando lugar a canales de 18 miembros (Figura 4(a)). Dichas capas se apilan por medio de grupos  $\text{HPO}_3$  (Figura 4(b)). Las medidas magnéticas del compuesto JIS-3 muestran una fuerte anisotropía magnética. El producto  $\chi_m T$  indica la presencia de interacciones ferromagnéticas ( $\theta = +14.2$  K) predominantes a alta temperatura y antiferromagnéticas a baja temperatura, con una transición *spin-flop* característica de antiferromagnetos<sup>101</sup>, la cual se ha estudiado aplicando campos magnéticos orientados de forma paralela y perpendicular al eje *c* de un monocristal de la fase (Figuras 4(c) y 4(d)). Las interacciones intracapa son de tipo ferro- mientras que las intercapa son antiferro-; es decir los momentos magnéticos se orientan de forma paralela al eje *c* (apilamiento de capas) pero con sus espines orientados opuestamente en capas adyacentes, relacionadas por centros de simetría.

<sup>98</sup> Li G., Xing Y., Liu Y., Liu X., Xu N., Song S., *Z. Anorg Allg. Chem.*, **634**(5), 916, 2008.

<sup>99</sup> Zhao L., Li J., Chen P., Li G., Yu J., Xu R., *Chem. Mater.*, **20**(1), 17, 2008.

<sup>100</sup> Xing H., Yang W., Su T., Li Y., Xu J., Nakano T., Yu J., Xu R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2328, 2010.

<sup>101</sup> de Jongh L. J., van Amstel W. D., Miedema A. R., *Physica*, **58**, 277, 1972.



**Figura 4.** (a) Vista de la estructura del compuesto JIS-3, a lo largo de la dirección [001], en la que se muestran los canales de 18 miembros. (b) Apilamiento de las capas de níquel por medio de los grupos  $\text{HPO}_3$  para formar la estructura 3D. (c)  $\chi_m T$  en función de la temperatura, en muestra policristalina. (d) Curvas de magnetización ( $M$ ) de monocristales alineados, paralela y perpendicularmente, al campo magnético aplicado.

En cuanto a los fosfitos con estructuras abiertas y moléculas orgánicas, Bonavia y col.<sup>102</sup> fueron los pioneros en la síntesis de este tipo de compuestos, seguido de un gran trabajo de síntesis y caracterización de fosfitos de zinc con moléculas orgánicas, realizado por el grupo de Harrison<sup>103-105</sup>.

Los fosfitos con moléculas orgánicas no son comparables en número a los fosfatos análogos, sin embargo son una familia que ha ido creciendo gradualmente y que sigue siendo fuente de nuevos materiales<sup>106</sup>. Las moléculas orgánicas que se utilizan para obtener estas fases son muy diversas, al igual que los metales empleados.

<sup>102</sup> Bonavia G., DeBord J., Haushalter R. C., Rose D., Zubieta J., *Chem. Mater.*, **7**(11), 1995, 1995.

<sup>103</sup> Harrison W. T. A., Phillips M. L. F., Stanchfield J., Nenoff T. M., *Inorg. Chem.*, **40**(5), 895, 2001.

<sup>104</sup> Harrison W. T. A., Phillips M. L. F., Nenoff T. M. *J. Chem. Soc., Dalton T.* (17), 2459, 2001.

<sup>105</sup> Harrison W. T. A., Yeates R. M., Phillips M. L. F., Nenoff T. M., *Inorg. Chem.*, **42**(5), 1493, 2003.

<sup>106</sup> Rojo T., Mesa J. L., Lago J., Bazán B., Pizarro J. L., Arriortua M. I., *J. Mater. Chem.*, **19**, 3793, 2009.

A este respecto, a diferencia de la gran variedad de aluminofosfatos, los aluminofosfitos son escasos <sup>107-109</sup>, así como los compuestos con berilio (II) <sup>110</sup>, cromo (III) <sup>111</sup> y uranio (IV) y (VI) <sup>112,113</sup>. Los fosfitos de indio (III) con molécula orgánica no comenzaron a explorarse hasta el año 2005 <sup>114</sup>, dando lugar a una serie de compuestos microporosos <sup>115</sup>, con la posibilidad de presentar grupos fosfato <sup>116</sup> ó grupos oxalato <sup>117</sup>, en algún caso, con estructuras 3D con canales de 12 <sup>118</sup> y 16 <sup>119</sup> miembros poliédricos. La versatilidad en cuanto a entornos de coordinación (4-, 5- y 6-) <sup>120</sup> del galio (III) ofrece la posibilidad de formar estructuras 2D <sup>121</sup> y 3D <sup>122, 123</sup>, en las que se han observado unidades estructurales *SBU*s (*Secondary Building Units*) penta- <sup>124</sup> y heptaméricas <sup>125</sup>.

Pero sin duda es el zinc el metal que, en los últimos años, ha permitido la obtención de un mayor número de fases de este tipo. En la síntesis de estos compuestos, a pH<sub>s</sub> bajos, las aminas protonadas normalmente actúan como plantillas que equilibran la carga negativa del edificio inorgánico, mientras que a pH<sub>s</sub> más básicos, pueden llegar a actuar

---

<sup>107</sup> Li N., Ma Y., Xiang S., Guan N., *Chem. Mater.*, **18**, 975, 2006.

<sup>108</sup> Xiang Y., Zhang L-W., Chen W-H., Chen J-Z., Zeng Q-X., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633**(10), 1727, 2007.

<sup>109</sup> Lu A., Song H., Li N., Xiang S., Guan N., Wang H., *Chem. Mater.*, **19**(17), 4142, 2007.

<sup>110</sup> Fu W., Wang L., Shi Z., Li G., Chen X., Dai Z., Yang L., Feng S., *Cryst. Growth Des.*, **4**(2), 297, 2004.

<sup>111</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**(19), 3683, 2002.

<sup>112</sup> Xu J-F., Li H-H., Cao Y-N., Huang C-C., Zhang H-H., Liu D-S., Yang Q-Y., Sun R-Q., *Jiegou Huaxue*, **25**(11), 380, 2006.

<sup>113</sup> Mandal S., Chandra M., Natarajan S., *Inorg. Chem.*, **46**(19), 7935, 2007.

<sup>114</sup> Wang L., Shi S., Ye J., Fang Q., Fan Y., Li D., Xu J., Song T., *Inorg. Chem. Comm.*, **8**(3), 271, 2005.

<sup>115</sup> Ramaswamy P., Hegde N. N., Prabhu R., Vidya V. M., Datta A., Natarajan S., *Inorg. Chem.*, **48**(24), 11697, 2009.

<sup>116</sup> Huang L., Song T., Fan Y., Yang L., Wang L., H., Zhang L., Wang L., Xu J., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **132**, 409, 2010.

<sup>117</sup> Li H., Zhang L., Liu L., Jiang T., Yu Y., Li G., Huo Q., Liu Y., *Inorg. Chem. Comm.*, **12**(10), 1020, 2009.

<sup>118</sup> Liu C-Z., Zhu G-S., Jin Z., Xue M., Sun F-X., Fang Q-R., Qiu S-L., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **28**(10), 1826, 2007.

<sup>119</sup> Dong Z., Yan Y., Li Y., Li J., Yu J., Xu R., *Inorg. Chem.*, **14**(5), 727, 2011.

<sup>120</sup> Huang L., Song T., Fan Y., Zhang L., Yang H., Tian Z., Wang L., *Inorg. Chim. Acta*, **362**(9), 3030, 2009.

<sup>121</sup> Huang L., Song T., Zhang L., Chen Y., Jiang J., Xu J., Wang L., *CrystEngComm*, **12**(7), 2198, 2010.

<sup>122</sup> Zhou G., Yang Y., Fan R., Liu X., Hong H., Wang F., *Solid State Sci.*, **12**, 1103, 2010.

<sup>123</sup> Wang L., Song T., Fan Y., Tian Z., Wang Y., Shi S., Xu J., *J. Solid State Chem.*, **179**(11), 3400, 2006.

<sup>124</sup> Wang L., Song T., Fan Y., Tian Z., Wang Y., Shi S., Zhu T., *J. Solid State Chem.*, **179**(3), 824, 2006.

<sup>125</sup> Huang L., Song T., Shi S., Tian Z., Wang L., Zhang L., *J. Solid State Chem.*, **181**(6), 1279, 2008.

como ligandos <sup>126-129</sup>, ocupando una posición en los poliedros de coordinación del zinc. En la Tabla 1 se recogen algunos fosfitos de zinc, “orgánicamente templados”, encontrados en la bibliografía, a partir del año 2006 (para informarse de trabajos previos, consultar la tesis doctoral de U-Chan Chung <sup>130</sup>).

**Tabla 1.** Fosfitos de zinc con la molécula orgánica y su dimensionalidad estructural.

Compuesto	Molécula Orgánica	Estructura	Ref.
Zn(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·0.5(C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> ) Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·0.5(C <sub>10</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> )	ciclam	2D 2D	131
H <sub>2</sub> tmdp·Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	tmdp	3D	132
[C <sub>10</sub> N <sub>4</sub> H <sub>26</sub> ][Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O [C <sub>10</sub> N <sub>4</sub> H <sub>26</sub> ][Zn <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]·4H <sub>2</sub> O [C <sub>10</sub> N <sub>4</sub> H <sub>26</sub> ][Zn <sub>4</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O [C <sub>10</sub> N <sub>4</sub> H <sub>26</sub> ][Zn <sub>4</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	APPIP	1D 2D 3D 3D	133
C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NO·ZnCl(HPO <sub>3</sub> )	colina	2D	134
(Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Me <sub>3</sub> NH) <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	tetrametilamina trimetilamina dimetilamina	3D	135
[(C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>10</sub> )(C <sub>5</sub> NH <sub>5</sub> )] [Zn <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] [(C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>12</sub> )(C <sub>5</sub> NH <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] [Zn <sub>6</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> ] [C <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ] [Zn <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]·2H <sub>2</sub> O [C <sub>3</sub> NH <sub>10</sub> ] <sub>2</sub> [Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	Py-PIP Py-PIP 1,2-DAP PA	1D 2D 2D 3D	136
(C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> )[Zn <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]·H <sub>2</sub> O	3-dimetilamino-1-propilamina	3D	137

ciclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano; tmdp = 4,4'-trimetildipiperidina;  
APPIP = 1,4-bis(3-aminopropil)piperazina; Py-PIP = 1-(2-piridil)piperazina;  
1,2-DAP = 1,2-diaminopropano; PA = propilamina.

<sup>126</sup> Hu L., Fan J., Slebodnick C., Hanson B. E., *Inorg. Chem.*, **45**(19), 7681, 2006.

<sup>127</sup> Liu L., Zhang L-r., Wang X-f., Li G-h., Liu Y-l., Pang W-q., *Dalton T.*, (15), 2009, 2008.

<sup>128</sup> Dong Z., Zhao L., Liang Z., Chen P., Yan Y., Li J., Yu J., Xu R., *Dalton T.*, **39**, 5439, 2010.

<sup>129</sup> Bai H-Y., Ma J-F., Yang J., Liu B., Zhang L-P., Ma J-C., Liu Y-Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (36), 5709, 2010.

<sup>130</sup> Chung U-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2005.

<sup>131</sup> Halime I., Bezgour A., Fahim M., Dusek M., Fejfarova K., Lachkar M., El Bali B., *J. Chem. Crystallogr.* **41**(2), 223, 2011.

<sup>132</sup> Lin Z., Nayek H. P., Dehnen S., *Inorg. Chem.*, **48**(8), 3517, 2009.

<sup>133</sup> Mandal S., Natarajan S., *Inorg. Chem.*, **47**(12), 5304, 2008.

<sup>134</sup> Harrison W. T. A., *Inorg. Chem.*, **10**(7), 833, 2007.

<sup>135</sup> Chen L., Bu X., *Inorg. Chem.*, **45**(12), 4654, 2006.

<sup>136</sup> Mandal S., Natarajan S., *Solid State Sci.*, **8**(3-4), 388, 2006.

<sup>137</sup> Wang L., Ding H., Hou Y., Zhu L., Shi Z., Feng S., *J. Solid State Chem.*, **179**(8), 2584, 2006.

Los compuestos híbridos con conectividades inorgánicas extensas se preparan, habitualmente, por métodos hidro/solvotermales para salvar las diferencias de solubilidad de los componentes orgánicos e inorgánicos, así como aumentar el grado de condensación. Los métodos ionotermales se han utilizado, recientemente, para la síntesis de híbridos, donde se utilizan líquidos iónicos como solventes<sup>138</sup>, como en el caso del fosfito de zinc  $Zn_3(HPO_3)_4 \cdot 2C_6H_{11}N_2$  (NIS-3)<sup>139</sup> donde se utilizó bromuro de 1-etil-3-metil imidazol como solvente y plantilla, dando lugar a una baja densidad de red. Otros fosfitos de zinc se han sintetizado en flujo de ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ )<sup>140-142</sup>, donde el único aporte de agua proviene de la hidratación de algunos de los reactivos utilizados en la síntesis.

Como se ha comentado, en los fosfitos de zinc, las plantillas interactúan de diversas formas con el edificio inorgánico. Además, se han llegado a describir interacciones entre plantillas que contienen aceptores (ej: grupos carbonilo o átomos de flúor) y dadores (grupos amino protonados) de hidrógeno, pudiendo jugar un papel distintivo como agentes directores de la estructura, *SDAs*<sup>143</sup>.

Entre los fosfitos de zinc 3D porosos, cabe destacar los compuestos  $[(C_4H_{12}N)_2][Zn_3(HPO_3)_4]$ <sup>144</sup>, (ZnHPO-CJ2), (ZnHPO-CJ3) y (ZnHPO-CJ4)<sup>145</sup> en los que utilizaron las moléculas orgánicas n-butilamina, ciclohexilamina, ciclopentilamina y n-propilamina, todos ellos con canales estructurales de 24 miembros poliédricos.

Recientemente, se han estudiado las propiedades catalíticas de dos fosfitos de zinc en la reacción de *Knoevenagel* de benzaldehído y cianoacetato de etilo<sup>146</sup>.

Debido a la gran diversidad estructural que muestran los fosfitos de zinc con moléculas orgánicas, muchos autores han introducido otros metales de transición con

---

<sup>138</sup> Parnham E. R., Morris R. E., *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1005, 2007.

<sup>139</sup> Feng J-D., Shao K-Z., Tang S-W., Wang R-S., Su Z-M., *CrystEngComm.*, **12**(5), 1401, 2010.

<sup>140</sup> Lin Z-E., Fan W., Gao F., Chino N., Yokoi T., Okubo T., *Cryst. Growth Des.*, **6**(11), 2435, 2006.

<sup>141</sup> Lin Z., Nayek H. P., Dehnen S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **126**(1-2), 95, 2009.

<sup>142</sup> Wang S., Luo D., Luo X., Chen Y., Lin Z., *Solid State Sci.*, **13**(5), 904, 2011.

<sup>143</sup> Harrison W. T. A., *Solid State Sci.*, **8**(3-4), 371, 2006.

<sup>144</sup> Liang J., Li J., Yu J., Chen P., Fang Q., Sun F., Xu R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(16), 2546, 2006.

<sup>145</sup> Li J., Li L., Liang J., Chen P., Yu J., Xu Y., Xu R., *Cryst. Growth Des.*, **8**(7), 2318, 2008.

<sup>146</sup> Song D., Su D., Fu Z., Liao S., *Inorg. Chem.*, **14**(1), 150, 2011.



objeto de inducir propiedades físicas de interés. En la Tabla 2 se muestran algunos ejemplos de fosfitos bimetálicos.

**Tabla 2.** Fosfitos bimetálicos con la molécula orgánica y su dimensionalidad estructural.

Compuesto	Molécula Orgánica	Estructura	Ref.
$[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2][\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{2.7}(\text{HPO}_3)_4]$ $[\text{C}_2\text{H}_8\text{N}]_2[\text{Co}_{0.3}\text{Zn}_{2.7}(\text{HPO}_3)_4]$	2-metil-1,5-pentanodiamina dimetilamina	3D 3D	147
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{1/2}[\text{GaZn}(\text{HPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	etilendiamina	3D	148
$\text{Co}(\text{en})_3[\text{Zn}_4(\text{HPO}_3)_5(\text{H}_2\text{PO}_3)]$	etilendiamina	3D	149
$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Zn}_4(\text{HPO}_3)_6 \cdot \text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}$	etilendiamina	2D	150
$[\text{Ni}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{14})_2][\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_5]$	DACH	3D	151
$[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]_{1/2}[\text{GaZn}(\text{HPO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	etilendiamina	3D	152
$[\text{M}(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{18})][\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4]$ [M = Ni, Co]	trietilentetramina	3D	153
$\text{Ni}(\text{DETA})(\text{H}_2\text{O})\text{Zn}_2(\text{HPO}_3)_3$ (FJ-14)	DETA	3D	154
$(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4)[\text{Zn}_{3-x}\text{Co}_x(\text{HPO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (x = 0.83)	piperazina	3D	155
$\text{Zn}_3(\text{HPO}_3)_4\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	etilendiamina	3D	156

DACH = 1,2-diaminociclohexano; DETA = dietilentriamina.

A este respecto, el compuesto  $[\text{H}_2\text{CHBMA}][\text{Zn}_{2.5}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (TJPU-3)<sup>157</sup> cristaliza en el grupo espacial C2/c y presenta una estructura tridimensional con canales extragrandes de 20 miembros, siendo estructuralmente análogo al aluminofosfato JDF-20<sup>158</sup>. Curiosamente, el dopaje de la estructura con cobalto o hierro da lugar a dos nuevos compuestos,  $[\text{H}_2\text{CHBMA}][\text{Zn}_{2.1}\text{Co}_{0.9}(\text{HPO}_3)_4]$  (TJPU-6)<sup>159</sup> y

<sup>147</sup> Lin Z., Nayek H. P., Dehnen S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635(15)**, 2391, 2009.

<sup>148</sup> Zhang R-y., Yang L., Bi W-y., *Zhengzhou Daxue Xuebao, Lixueban*, **40(3)**, 117, 2008.

<sup>149</sup> Qiao J., Zhang L., Liu L., Yu Y., Bi M., Huo Q., Liu Y., *J. Solid State Chem.*, **181(11)**, 2908, 2008.

<sup>150</sup> Lin Z-E., Fan W., Gao F., Chino N., Yokoi T., Okubo T., *J. Solid State Chem.* **179(3)**, 723, 2006.

<sup>151</sup> Liang J., Li J., Yu J., Chen P., Li L., Xu R., *J. Solid State Chem.*, **179(7)**, 1977, 2006.

<sup>152</sup> Yang L., Bi M., Fan Y., Zhang D., Dong Y., Feng S., *Inorg. Chim. Acta*, **358(15)**, 4505, 2005.

<sup>153</sup> Liang J., Li J., Yu J., Pan Q., Fang Q., Xu R., *J. Solid State Chem.*, **178(9)**, 2673, 2005.

<sup>154</sup> Lin Z-E., Zhang J., Zheng S-T., Yang G-Y., *J. Mater. Chem.*, **14(10)**, 1652, 2004.

<sup>155</sup> Shi S., Wei Q., Li G., Li W., Yuan H., Xu J., Zhu G., Song T., Qiu S., *J. Solid State Chem.*, **177(9)**, 3038, 2004.

<sup>156</sup> Lin Z-E., Zhang J., Zheng S-T., Yang G-Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **(5)**, 953, 2004.

<sup>157</sup> Yang Y., Zhao Y., Yu J., Wu S., Wang R., *Inorg. Chem.*, **47(3)**, 769, 2008.

<sup>158</sup> Huo Q., Xu R., Li S., Ma Z., Thomas J. M., Jones R. H., Chippindale A. M., *Chem. Commun.*, 875, 1992.

<sup>159</sup> Yang Y., Zhao Y., Yu J., Wu S., Wang R., *Inorg. Chem.*, **47(3)**, 769, 2008.

[H<sub>2</sub>CHBMA][Zn<sub>2.34</sub>Fe<sub>0.66</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (TJPU-6Fe) <sup>160</sup>, que cristalizan en el grupo espacial Pna2<sub>1</sub> y que presentan una estructura microporosa con canales de 12 miembros. Sin embargo, el dopaje con manganeso, que da lugar a la fase [H<sub>2</sub>CHBMA][Zn<sub>2</sub>Mn<sub>0.5</sub>(PO<sub>4</sub>)(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (TJPU-3Mn) <sup>161</sup> no repercute en la estructura inicial del fosfito-fosfato de zinc. Además de la variación estructural inducida por el dopaje con cobalto o hierro, sin modificar el entorno tetraédrico de los iones Zn<sup>2+</sup>, lo que si es interesante es que, en las fases dopadas TJPU-6 y TJPU-6Fe, las plantillas orgánicas 1,3-ciclohexano-bis(metilamina) (CHBMA) presentan sus grupos metilamina en configuración *cis* mientras que en las fases TJPU-3 y TJPU-3Mn, se encuentran en configuración *trans*. Por lo tanto, se puede decir que este hecho puede ser una herramienta útil para la separación y el reconocimiento de isómeros *cis* y *trans* de CHBMA.

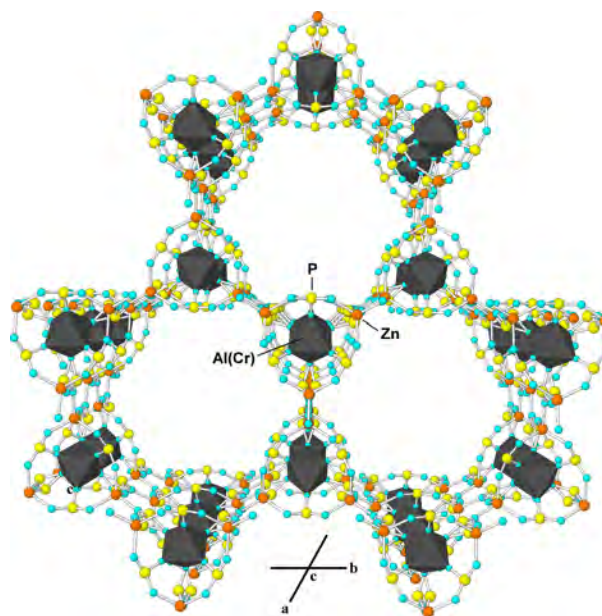
Dentro de los fosfitos heterometálicos, el compuesto (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH<sub>3</sub>)Zn<sub>2</sub>Al<sub>0.57</sub>Cr<sub>0.10</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> <sup>162</sup> presenta una estructura microporosa con canales de 24 miembros, formados por la unión de *clusters* de 6 miembros constituidos por la alternancia de unidades ZnO<sub>4</sub> y HPO<sub>3</sub> que rodean a un octaedro Al(Cr)O<sub>6</sub>, extendiéndose a lo largo del eje *c* (Figura 5). El índice de densidad de red de este compuesto, igual a 9.6, es uno de los más bajos encontrados en los sólidos con estructura abierta. Sin embargo, la ventana estructural más grande descrita para un fosfito, se ha encontrado en el compuesto (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[MFZn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (M(III) = Al, Ga o Fe) <sup>163</sup>, el cual presenta túneles de 26 miembros delimitados por dos clases de cadenas helicoidales: cadenas neutras de fórmula [Zn<sub>3</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] y cadenas aniónicas [AlF(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.

<sup>160</sup> Chen G., Su H., Yu J., Yang Y., Zhao Y., Fu Z., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635(9-10)**, 1463, 2009.

<sup>161</sup> Chen G., Su H., Yu J., Yang Y., Zhao Y., Fu Z., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635(9-10)**, 1463, 2009.

<sup>162</sup> Yang Y., Li N., Song H., Wang H., Chen W., Xiang S., *Chem. Mater.*, **19(8)**, 1889, 2007.

<sup>163</sup> Lai Y-L., Lii K-H., Wang S-L., *J. Am. Chem. Soc.*, **129(17)**, 5350, 2007.



**Figura 5.** Vista de la estructura del compuesto  $(C_6H_{11}NH_3)Zn_2Al_{0.57}Cr_{0.10}(HPO_3)_4(H_2O)_4$ <sup>164</sup>. Las ciclohexilaminas situadas en los canales no se han representado.

Después del zinc, el vanadio es, probablemente el elemento más común presente en los sólidos con estructura abierta, debido a que puede presentar tres estados de oxidación estables (3, 4 y 5) y a que sus poliedros de coordinación pueden adoptar diferentes geometrías como pirámides de base cuadrada, bipirámides trigonales ú octaedros. Históricamente, los compuestos  $[HN(Me)(CH_2CH_2)_2N(Me)H][(VO)_4(OH)_2(HPO_3)_4]$  (2D) y  $[H_2N(CH_2CH_2)_2NH_2][(VO)_3(HPO_3)_4(H_2O)_2]$  (3D)<sup>165</sup> son los primeros fosfitos “templados orgánicamente”, con los cationes dimetilpiperazonio y piperazonio, respectivamente. En la estructura del fosfito bidimensional (2D), se observa la existencia de dímeros  $V_2O_8$  formados a través de grupos hidroxilo dando lugar a enlaces de tipo V-O(H)-V, característica poco común en fosfitos con estructuras abiertas.

Los fosfitos de vanadio forman, preferentemente, estructuras tridimensionales, siendo más escasas las de tipo mono- y bidimensional. Además, la posibilidad de que el vanadio se encuentre estable, principalmente, en estados de oxidación 3+ y 4+, puede

<sup>164</sup> Yang Y., Li N., Song H., Wang H., Chen W., Xiang S., *Chem. Mater.*, **19(8)**, 1889, 2007.

<sup>165</sup> Bonavia G., DeBord J., Haushalter R. C., Rose D., Zubieta J., *Chem. Mater.*, **7(11)**, 1995, 1995.

inducir, como en la fase  $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]_2[\text{V}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HPO}_3)_4(\text{HPO}_4)_3]$ <sup>166</sup>, la oxidación de los grupos fosfito a fosfato, estabilizando la carga eléctrica del compuesto (ver Tabla 3).

**Tabla 3.** Fosfitos de vanadio con la molécula orgánica y su dimensionalidad estructural.

Compuesto	Molécula Orgánica	Estructura	Ref.
$[\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{14}][\text{VF}(\text{HPO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ $[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5]_2[\text{V}_4(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HPO}_3)_4(\text{HPO}_4)_3]$	1,4-DAB imidazol	1D 3D	<b>166</b>
$(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{V}_2\text{O}_2(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2]$ $(\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3)[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{V}^{\text{III}}\text{O}_2\text{F}_2(\text{HPO}_3)_4]$	4,4'-bipiridina dietilenetriamina	3D 3D	<b>167</b>
$(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)[\text{V}^{\text{III}}(\text{OH})_2(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_2(\text{HPO}_3)_4]\cdot\text{H}_3\text{O}$	N,N'-dimetilpiperazina	2D	<b>168</b>
$[\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_{10}][(\text{VO})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	etilendiamina	3D	<b>169</b>
$(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_4)_{0.5}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{H}_3)[\text{V}_4(\text{HPO}_3)_7(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	piperazina	3D	<b>170</b>
$(\text{CN}_3\text{H}_6)_2(\text{VO})_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HPO}_3)_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	guanidinio	3D	<b>171</b>
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{V}(\text{HPO}_3)_3\text{F}_3]$	etilendiamina	1D	<b>172</b>
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)_{0.5}[\text{V}(\text{HPO}_3)_2]$	etilendiamina	3D	<b>173</b>

1,4-DAB = 1,4-diaminobutano.

A pesar de la buena actividad catalítica del vanadio, ya observada en otro tipo de materiales, como pueden ser los vanadatos, tanto híbridos como inorgánicos, donde algunos de ellos se han aplicado en procesos de catálisis oxidativa<sup>174-176</sup>, no se conoce la existencia de estudios de actividad catalítica en fosfitos de vanadio con molécula orgánica.

Así como los fosfatos de hierro conforman uno de los grupos más importantes dentro de los materiales con estructuras abiertas, los fosfitos de este metal no son tan abundantes.

- 
- <sup>166</sup> Ramaswamy P., Mandal S., Hegde N. N., Prabhu R., Banerjee D., Bhat S. V., Natarajan S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (12), 1829, 2010.
- <sup>167</sup> Jing X., Zhang L., Gong S., Li G., Bi M., Huo Q., Liu Y., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 116(1-3), 101, 2008.
- <sup>168</sup> Fu W., Liang G., Sun Y., *Polyhedron*, 25(13), 2571, 2006.
- <sup>169</sup> Zhang D., Yue H., Shi Z., Guo M., Feng S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, 82(1-2), 209, 2005.
- <sup>170</sup> Shi S., Wang L., Yuan H., Li G., Xu J., Zhu G., Song T., Qiu S., *J. Solid State Chem.*, 177(11), 4183, 2004.
- <sup>171</sup> Harrison W. T. A., *Solid State Sci.*, 5(2), 297, 2003.
- <sup>172</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Chem. Mater.*, 15(5), 1204, 2003.
- <sup>173</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Chem. Mater.*, 14(5), 2300, 2002.
- <sup>174</sup> Khan M. I., Tabussum S., Marshall C. L., Neylon M. K., *Catal. Letters*, 112, 1, 2006.
- <sup>175</sup> Vejux A., Coutine P., *J. Solid State Chem.*, 63, 179, 1986.
- <sup>176</sup> Dong B., Peng J., Tian A., Sha J., Li L., Liu H., *Electrochim. Acta*, 52, 3804, 2007.

Sin embargo, el *Método de los Fluoruros* ha propiciado el logro de cierto número de fases (ver Tabla 4).

**Tabla 4.** Fosfitos de hierro con la molécula orgánica y su dimensionalidad estructural.

<b>Compuesto</b>	<b>Molécula Orgánica</b>	<b>Estructura</b>	<b>Ref.</b>
$[C_4N_2H_{12}][Fe_4(H_2O)_3(HPO_3)_7] \cdot x(H_2O)$ ( $x = 0.6$ )	piperazina	3D	<b>177</b>
$(C_5H_{18}N_3)[Fe_3(HPO_3)_6] \cdot 3H_2O$	n-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina	3D	<b>178</b>
$(C_2H_{10}N_2)[Fe_3(HPO_3)_4]$	etilendiamina	2D	<b>179</b>
$(C_2H_{10}N_2)_{0.5}[Fe(HPO_3)_2]$	etilendiamina	3D	<b>180</b>
<b>Fluorofosfitos</b>			
$(C_4N_3H_{14})[Fe_3(HPO_3)_4F_2(H_2O)_2]$	DETA	3D	<b>181</b>
$(C_2N_2H_{10})[Fe(HPO_3)F_3]$	etilendiamina	1D	<b>182</b>
$(C_6H_{16}N_2)_{0.5}[Fe(HPO_3)F]$	trans-1,4-diaminociclohexano	2D	<b>183</b>
$(C_4H_{12}N_2)[Fe^{II}Fe^{III}(HPO_3)_2F_3]$	piperazina	1D	<b>184</b>
$(C_4N_2H_{12})[Fe^{II}_{0.86}Fe^{III}_{1.14} - (HPO_3)_{1.39}(HPO_4)_{0.47}(PO_4)_{0.14}F_3]$	piperazina	1D	<b>185</b>

DETA = dietilentriammina

Aunque no es una norma estricta, el uso de moléculas multidentadas, así como, la presencia de enlaces metálicos “*bloqueados*” de tipo M-H, M-OH, M-F o M-N, reducen la conectividad entre poliedros, favoreciendo la formación de estructuras de baja dimensionalidad. A este respecto, los fosfitos de fórmula  $(C_2N_2H_{10})[M(HPO_3)F_3]$

<sup>177</sup> Mandal S., Banerjee D., Bhat S. V., Pati S. K., Natarajan S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (9), 1386, 2008.

<sup>178</sup> Chung U-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Rodríguez Fernández J., Sánchez Marcos J., Garitaonandia J. S., Arriortua M. I., Rojo T., *Inorg. Chem.*, **45(22)**, 8965, 2006.

<sup>179</sup> Chung U-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Garitaonandia J. S., Chapman J. P., Arriortua M. I., *J. Solid State Chem.*, **177(8)**, 2705, 2004.

<sup>180</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Chem. Mater.*, **14(5)**, 2300, 2002.

<sup>181</sup> Qiao J., Zhang L., Yu Y., Li G., Jiang T., Huo Q., Liu Y., *J. Solid State Chem.*, **182(7)**, 1929, 2009.

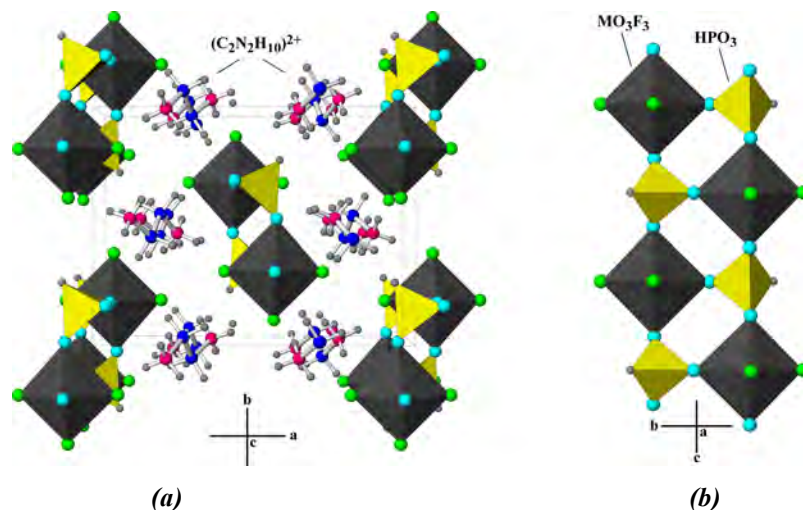
<sup>182</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Clemente-Juan J. M., Coronado E., Arriortua M. I., Rojo T., *Inorg. Chem.*, **45(8)**, 3240, 2006.

<sup>183</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Chung U-C., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **178(11)**, 3554, 2005.

<sup>184</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T., *Mater. Res. Bull.*, **42(3)**, 544, 2007.

<sup>185</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Garitaonandia J. S., Arriortua M. I., Rojo T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 977, 2004.

(M<sup>III</sup> = Fe, V, Cr) <sup>186</sup> presentan una estructura monodimensional, constituida por cadenas aniónicas [M(HPO<sub>3</sub>)F<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, formadas por la alternancia de octaedros MO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> y grupos (HPO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>, que se extienden a lo largo de la dirección [001]. Cada octaedro comparte un oxígeno con la cadena paralela, de tal manera que la ausencia de enlaces covalentes de tipo M-(O,F)-M da lugar a una estructura en escalera (Figura 6).



**Figura 6.** (a) Vista de la estructura cristalina del compuesto  $(C_2N_2H_{10})[M(HPO_3)F_3]$ . (b) Vista de las cadenas de cuatro miembros con estructura en escalera que se extienden a lo largo del eje *c*.

El compuesto  $(C_4N_2H_{12})[Fe^{II}_{0.86}Fe^{III}_{1.14}(HPO_3)_{1.39}(HPO_4)_{0.47}(PO_4)_{0.14}F_3]$  <sup>187</sup> representa el primer ejemplo conocido de una estructura monodimensional albergando tres especies diferentes de fósforo. La síntesis del mismo requiere el uso, conjunto, de ácido fosforoso y de ácido fósforico. La utilización de la misma plantilla, piperazina, pero en ausencia de ácido fosfórico, tiene como resultado la obtención de un compuesto análogo de hierro con valencia mixta,  $(C_4H_{12}N_2)[Fe^{II}Fe^{III}(HPO_3)_2F_3]$  <sup>188</sup>.

El compuesto  $(C_5H_{18}N_3)[Fe_3(HPO_3)_6] \cdot 3H_2O$  <sup>189</sup> representa uno de los casos de estructuras abiertas magnéticamente ordenadas. Su estructura tridimensional puede

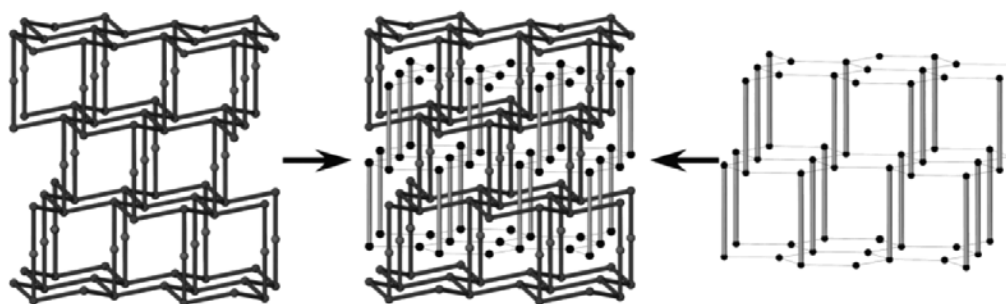
<sup>186</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Clemente-Juan J. M., Coronado E., Arriortua M. I., Rojo T., *Inorg. Chem.*, **45**(8), 3240, 2006.

<sup>187</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Garitaonandia J. S., Arriortua M. I., Rojo T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 977, 2004.

<sup>188</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T., *Mater. Res. Bull.*, **42**(3), 544, 2007.

<sup>189</sup> Chung U-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Rodríguez Fernández J., Sánchez Marcos J., Garitaonandia J. S., Arriortua M. I., Rojo T., *Inorg. Chem.*, **45**(22), 8965, 2006.

describirse como la interpenetración de dos subredes, inorgánica y orgánica, con un fuerte parecido a la estructura NASICON <sup>190</sup>. La subred inorgánica,  $[\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_6]^{3-}$ , se compone de unidades triméricas de octaedros  $\text{FeO}_6$  interconectadas por grupos fosfito. Cada una de las unidades se une a otros tres trómeros (tres en cada extremo) dando lugar a una estructura abierta con niveles de Fe en “panal de abeja”. Los cationes protonados juegan un papel estructural equivalente al de los trómeros de hierro, donde cada plantilla se une a otras seis a través de moléculas de agua formando la subred de fórmula  $[(\text{C}_5\text{N}_3\text{H}_{18}\cdot 3\text{H}_2\text{O})]^{3+}$  (Figura 7).



**Figura 7.** Representación esquemática de la interpenetración de las subredes inorgánica (izquierda) y orgánica (derecha), observadas en el compuesto  $(\text{C}_5\text{H}_{18}\text{N}_3)[\text{Fe}_3(\text{HPO}_3)_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

A pesar de que en la mayoría de los fosfitos de hierro con estructura abierta las plantillas interactúan con los edificios inorgánicos mediante enlaces de hidrógeno, existen dos fosfitos monodimensionales de hierro(III) con las moléculas orgánicas 2,2'-bipiridina <sup>191</sup> y 1,10-fenantrolina <sup>192</sup> coordinadas a los centros metálicos. La introducción del grupo oxalato en los fosfitos de hierro, junto con la utilización de las moléculas orgánicas 1,4-diazobiciclooctano, tris(2-aminoetil)amina, etilendiamina y piperazina han dado lugar a una serie de compuestos con dimensionalidad variable <sup>193, 194</sup>.

<sup>190</sup> Chakir N., Jazouli A. E., de Waal D., *Mater. Res. Bull.*, **38**, 1773, 2003.

<sup>191</sup> Mandal S., Pati S. K., Green M. A., Natarajan S., *Chem. Mater.*, **17**(3), 638, 2005.

<sup>192</sup> Mandal S., Green M. A., Natarajan S., *Curr. Sci. India*, **89**(11), 1899, 2005.

<sup>193</sup> Mandal S., Natarajan S., *Chem. Eur. J.*, **13**(3), 968, 2007.

<sup>194</sup> Mandal S., Pati S. K., Green M. A., Natarajan S., *Chem. Mater.* **17**(11), 2912, 2005.

En cuanto a los sistemas de fosfitos de manganeso con moléculas orgánicas, son pocos los trabajos realizados al respecto. Las síntesis llevadas a cabo con este metal han propiciado el logro de fosfitos laminares con etilendiamina <sup>195</sup>, <sup>196</sup> y otras diaminas orgánicas <sup>197</sup>, además de algunos oxalatofosfitos <sup>198-200</sup>, recientemente publicados. Respecto a los sistemas de manganeso puramente inorgánicos <sup>201-203</sup>, también son pocos los compuestos sintetizados.

Las fases  $(C_nH_{2n+6}N_2)[Mn(HPO_3)_4]$  ( $n=2-8$ ) <sup>197</sup> representan un ejemplo claro de “polimerización” de centros metálicos, de tal manera que los octaedros  $MnO_6$  comparten caras dando lugar a unidades triméricas  $Mn_3O_{12}$  que se extienden a lo largo del eje  $c$ . Cada unidad se une a otros seis trímeros vecinos a través de grupos  $HPO_3$  para formar capas infinitas de fórmula  $[Mn_3(HPO_3)_4]^{2-}$  situadas en el plano  $ab$ . Las alquildiaminas se sitúan en la región interplanar, de tal manera que los grupos  $NH_3^+$  establecen enlaces de hidrógeno con los oxígenos de los grupos fosfito (Figura 8(a)). El recuadro interior de la Figura 8(b) muestra el desplazamiento de la reflexión (001) hacia ángulos  $2\theta$  menores, señalando un aumento del espaciado interlaminar directamente relacionado con el incremento de la longitud de la cadena de carbonos de la amina ( $n$ ).

---

<sup>195</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Peña A., Chapman J. P., Arriortua M. I., *Mater. Res. Bull.*, **39(11)**, 1779, 2004.

<sup>196</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Olazcuaga R., Rojo T., *Chem. Mater.*, **12(8)**, 2092, 2000.

<sup>197</sup> Fernández-Armas S., Pizarro J. L., Mesa J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Olazcuaga R., Rojo T., *Inorg. Chem.*, **40(14)**, 3476, 2001.

<sup>198</sup> Mandal S., Green M. A., Pati S. K., Natarajan S., *J. Mater. Chem.*, **17(10)**, 980, 2007.

<sup>199</sup> Ramaswamy P., Mandal S., Natarajan S., *J. Solid State Chem.*, **182(9)**, 2491, 2009.

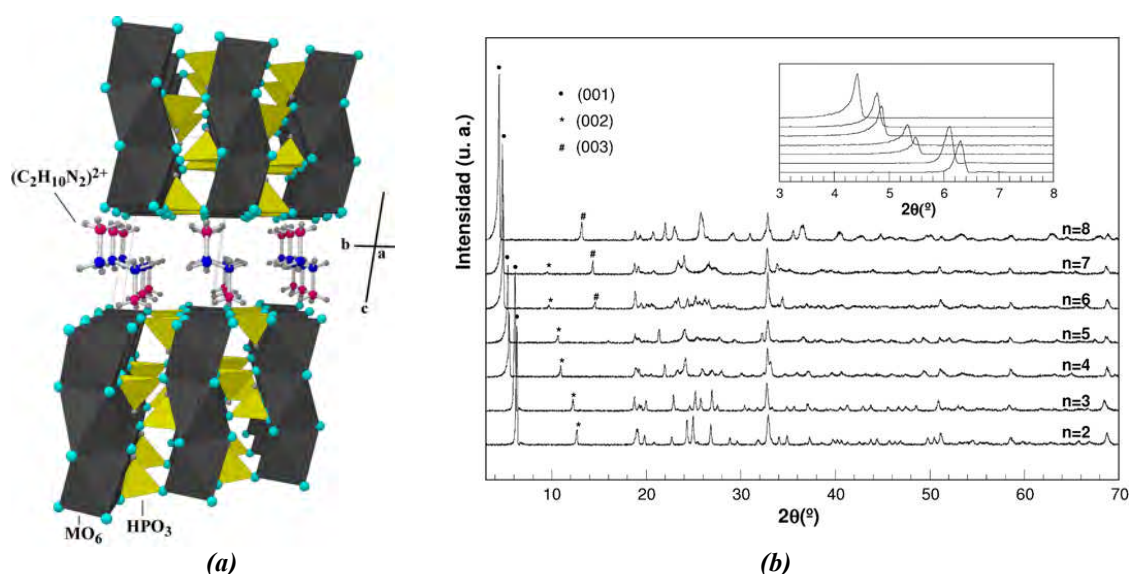
<sup>200</sup> Lin Z., Nayek H. P., Dehnen S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **126(1-2)**, 95, 2009.

<sup>201</sup> Atfield M. P., Morris R. E., Cheetham A. K., *Acta Crystallogr.*, **C50(7)**, 981, 1994.

<sup>202</sup> Chung U.-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Jubera V., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **178(9)**, 2913, 2005.

<sup>203</sup> Hamchaoui F., Alonzo V., Roisnel T., Rebbah H., Le Fur E., *Acta Crystallogr.*, **C65**, i33, 2009.





**Figura 8.** (a) Vista de la estructura cristalina del compuesto  $(C_2H_{10}N_2)[Mn(HPO_3)_4]$ . (b) Diagramas de difracción en los que se muestra el desplazamiento de la reflexión (001) con el aumento de la longitud de cadena de las alquildiaminas.

Por último, en la Tabla 5 se recogen algunos fosfitos de cobalto “*orgánicamente templados*” encontrados en la bibliografía. Además de estos compuestos, en los que la molécula orgánica no forma parte de la red inorgánica, también existen fosfitos híbridos inorgánico-orgánicos de cobalto (II), como el compuesto monodimensional  $Co(HPO_3)(py)$ <sup>204</sup> que presenta las piridinas enlazadas a los centros metálicos o la serie de híbridos con diferentes ligandos bifuncionales, que dan lugar a una gran variedad de dimensiones estructurales<sup>205</sup>. En cuanto a oxalatofosfitos de cobalto, sólo se conoce la existencia de único compuesto, tridimensional, con piperazina,  $[C_4N_2H_{12}][Co_4(HPO_3)_2(C_2O_4)_3]$ <sup>206</sup>.

Se debe destacar el compuesto  $[C_6N_2H_{14}][Co(HPO_3)_2]$ <sup>207</sup>, con estructura quiral y canales helicoidales, el cual fue sintetizado solvotermalmente en presencia de una amina aquiral. El espectro de dicroísmo circular del compuesto, sugiere que los cristales no son racémicos a pesar de la ausencia de precursores quirales en la síntesis, de tal manera que muestran actividad óptica. Además, las medidas magnéticas del compuesto muestran que

<sup>204</sup> Li G., Xing Y., Song S., *J. Solid State Chem.*, **181**(4), 943, 2008.

<sup>205</sup> Fan J., Yee G. T., Wang G., Hanson B. E., *Inorg. Chem.*, **45**(2), 599, 2006.

<sup>206</sup> Mandal S., Natarajan S., *J. Solid State Chem.*, **178**(7), 2376, 2005.

<sup>207</sup> Liu X., Xing Y., Wang X., Xu H., Liu X., Shao K., Su Z., *Chem. Comm.*, **46**(15), 2614, 2010.

es un ferromagneto débil basado en interacciones antiferromagnéticas y en un fenómeno de espín-canting.

**Tabla 5.** Fosfitos de cobalto con la molécula orgánica y su dimensionalidad estructural.

Compuesto	Molécula Orgánica	Estructura	Ref.
[C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ][Co(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	piperazina	1D	<b>208</b>
[C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> ][Co(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1,4-DAB	1D	
[C <sub>6</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub> ][Co(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	DABCO	3D	<b>209</b>
[C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ][Co(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	piperazina	1D	<b>210</b>
[(C <sub>4</sub> N <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>0.5</sub> (C <sub>2</sub> NH <sub>8</sub> )] [Co <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]		2D	
[C <sub>2</sub> NH <sub>8</sub> ] <sub>2</sub> [Co <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]		3D	
(H <sub>3</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> )Co(HPO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	trans-1,4-diaminociclohexano	1D	<b>211</b>
(C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>0.5</sub> [Co(HPO <sub>3</sub> )F]	trans-1,4-diaminociclohexano	2D	<b>212</b>
(C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> )[Co <sub>3</sub> (HPO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	etilendiamina	2D	<b>213</b>

DABCO = 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano; 1,4-DAB = 1,4-diaminobutano.

Los fosfitos y las sustancias que contienen este grupo aniónico, tienen aplicaciones muy diversas hoy en día. Se pueden encontrar aplicaciones en agricultura como fertilizantes para las plantas<sup>214, 215</sup>, ya que son una buena fuente de fósforo. También se utilizan en la industria como estabilizante para plásticos<sup>216, 217</sup>, polímeros<sup>218</sup> y resinas<sup>219</sup>. Al igual que los fosfatos y las zeolitas, los fosfitos también tienen utilidad en

<sup>208</sup> Ramaswamy P., Mandal S., Hegde N. N., Prabhu R., Banerjee D., Bhat S. V., Natarajan S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **(12)**, 1829, **2010**.

<sup>209</sup> Liu X., Xing Y., Wang X., Xu H., Liu X., Shao K., Su Z., *Chem. Comm.*, **46(15)**, 2614, **2010**.

<sup>210</sup> Liu X., Xing Y., Liu X., *CrystEngComm.*, **12(2)**, 383, **2010**.

<sup>211</sup> Cheng C-C., Chang W-K., Chiang R-K., Wang S-L., *J. Solid State Chem.*, **183(2)**, 304., **2010**.

<sup>212</sup> Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Chung U-C., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **178(11)**, 3554, **2005**.

<sup>213</sup> Fernández-Armas S., Pizarro J. L., Mesa J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Int. Inorg. Mat.*, **3(4-5)**, 331, **2001**.

<sup>214</sup> McDonald A. E., Grant B. R., Plaxton W. C., *Recent Research Developments in Plant Physiology*, **2**, 49, **2001**.

<sup>215</sup> MacIntire W. H., Winterberg S. H., Hardin L. J., Sterges A. J., Clements L. B., *Agronomy Journal*, **42**, 543, **1950**.

<sup>216</sup> Wedl P., Claman J-D, Daute P., Fleder T., *PCT Int. Appl.*, PIXXD2 WO 20022012382 A1 20020214, 55 pp., **2002**.

<sup>217</sup> Rosenthal M., Reith W., Forster S., *Eur. Pat. Appl.*, EPXXDW EP 838495 A1 19980429, 10 pp., **1998**.

<sup>218</sup> Razvan C., Beck R., Kuerzinger A., Puerzer A. W., Rosenthal M., *Ger.*, GWXXAW DE 4106411 C1 19920709, 7 pp., **1992**.

<sup>219</sup> Kani Y., Kanai H., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 08217911 A2 19960827, 5 pp., **1996**.

catálisis<sup>220-223</sup>, procesos de intercambio iónico<sup>224, 225</sup> y como parte de tamices moleculares y catalizadores morfoselectivos<sup>226</sup>.

Una de las grandes ventajas del fósforo es su carácter no tóxico, por lo que los compuestos obtenidos con este elemento no son contaminantes, ni nocivos para la salud, a no ser, que incluyan otros elementos, moléculas o centros activos que sí lo sean. Por esta razón, se pueden utilizar estos materiales en medicina y en campos relacionados con la salud. De hecho, se ha estudiado un fosfito de aluminio como posible material dental<sup>227</sup>.

Otro campo de aplicación de fosfitos es la metalurgia, en donde estos compuestos se han utilizado como aditivos para los lubricantes en la formación de acero en frío<sup>228</sup> y para procesos de electrogalvanizado<sup>229</sup>. También, se abren camino en el campo de las fuentes de energía fósiles como parte de aditivos para reducir la superficie de ignición en gasolinas que contienen PbEt4<sup>230</sup>, empleándose algunas sales de fosfito en la conversión de hidrocarburos<sup>231</sup>.

En cualquier caso, parece que la aplicación de los fosfitos más común hasta hoy era su utilización como pigmentos no contaminantes<sup>232</sup> para pinturas y recubrimientos. Estas

---

<sup>220</sup> Wan B. Z., Cheng S., Anthony R. G., Clearfield A., *Faraday Trans.*, **87(9)**, 1419, **1991**.

<sup>221</sup> Cheng S., Clearfield A., *Appl. Catal.*, **26(1-2)**, 91, **1986**.

<sup>222</sup> Alberti G., Vivani R., Antonini V. C., Zappelli P., Riocci M., *Eur. Pat. Appl.*, EPXXDW EP 736539 A2 19961009, 23 pp., **1996**.

<sup>223</sup> Cheng S., Shih R.-J., *U. S.*, USXXAM US 5616749 A 19970401, 19 pp., **1997**.

<sup>224</sup> Constantino U., Marmottini F., Vivani R., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **8(4-5)**, 713, **1990**.

<sup>225</sup> Alberti G., Constantino U., Giulietti R., *Gazzetta Chimica Italiana*, **113(9-10)**, 547, **1983**.

<sup>226</sup> Alberti G., Constantino U., Vivani R., Zappelli P., Rossodivita A., Bassignani L., *Eur. Pat. Appl.*, EPXXDW EP 469682 A1 19920205, 16 pp., **1992**.

<sup>227</sup> Gyotoku T., Kamemizu H., Watanabe T., Park K., Hayashi K., Lijima M., Wakamatsu N., Adachi M., Goto T., Doi Y., Moriwaki Y., Kubo F., *Shika Zairyo Kikai*, **20(3)**, 165, **2001**.

<sup>228</sup> Komatsuzaki S., Uematsu T., Narahara T., *Lubrication Engineering*, **52(3)**, 259, **1996**.

<sup>229</sup> Mochizuki K., Ishikawa C., Kimura H., Ichida T., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 01149974 A2 19890613, 4 pp., **1989**.

<sup>230</sup> McCoy F. C., Eckert G. W., Knowles E. C., *U. S.*, USXXAM US 3305330 19670221, 3 pp., **1967**.

<sup>231</sup> *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 09020507, 12 pp., **1997**.

<sup>232</sup> Nagayama T., Fukuchi M., Yokohama M., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXAF JP 08041375 A2 19960213, 5 pp., **1996**.

pinturas y recubrimientos tienen propiedades de tipo anticorrosivo <sup>233 - 236</sup>, antioxidante <sup>237</sup> e incluso la adición de fosfito parece actuar como retardante a la combustión <sup>238, 239</sup>.

Recientemente <sup>240</sup>, se ha patentado el método de manufacturación de los oxalatofosfitos de fórmula  $(A)_{1.2x}(B)_x[M_2(HPO_3)_2(C_2O_4)(OH)(H_2O)]_y(H_2O)$ , ( $0 < x < 0.5$ ;  $0 < y < 2$ ; A = colina; B = amina orgánica, M = Al, Ga). Con la molécula orgánica 4,4'-trimetilendipiridina en la posición B, la estructura se comporta como un fósforo emisor de luz, sin la adición de un activador, debido a sus propiedades luminiscentes intrínsecas, de tal manera que se ha diseñado un dispositivo de iluminación recubierto con el fósforo poroso en cuestión.

Nuestro grupo de investigación se ha centrado en los últimos años en la síntesis y el estudio de fosfatos <sup>241</sup> de metales de transición, arseniatos-fluoroarseniatos <sup>242, 243</sup>, selenitos <sup>244</sup>, vanadatos <sup>245, 246</sup> y fosfitos-fluorofosfitos <sup>247, 248</sup>.

El avance de la investigación utilizando el anión fosfito junto con diferentes metales de transición y aminas orgánicas ha permitido la síntesis y el estudio de las fases contenidas en la presente memoria, y que a continuación se describen.

---

<sup>233</sup> *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 58084109 A2 19830520, 10 pp., 1983.

<sup>234</sup> Morikawa T., Yokoi M., Kozai E., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 05078882 A2 19930330, 11 pp., 1993.

<sup>235</sup> Giudice C. A., del Amo B., *CONICET, Argent. Anales-CIDEPINT*, 61, 1993.

<sup>236</sup> Giudice C. A., del Amo B., *Eur. Coat. J.*, 7-8, 492 1994.

<sup>237</sup> Asai N., Mouri Y., Kani Y., *Bosei Kanri*, 42(2), 49, 1998.

<sup>238</sup> Giudice C. A., del Amo B., *Corros. Rev.*, 14(1-2), 35, 1996.

<sup>239</sup> Kani Y., Kato C., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 08198609 A2 19960806, 7 pp., 1996.

<sup>240</sup> Wang S-L., Jhang P-C., *U.S.*, USXXCO US 20100314992 A1 20101216, 18 pp., 2010.

<sup>241</sup> Escobal J., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2002.

<sup>242</sup> Bazán B., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2003.

<sup>243</sup> Berrocal T., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2008.

<sup>244</sup> Larrañaga A., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2004.

<sup>245</sup> Fernández R., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2009.

<sup>246</sup> Serrano E., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2009.

<sup>247</sup> Fernández-Armas S., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2003.

<sup>248</sup> Chung U-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2005.

---

---

***INTERÉS Y OBJETO DEL TRABAJO***

---

---



La *síntesis hidrotermal* en presencia de aminas orgánicas puede dar lugar a dos tipos de compuestos de naturaleza distinta, por una parte, fases “*orgánicamente templadas*”, las cuales son susceptibles de presentar cavidades porosas en sus estructuras y, por otra parte, fases inorgánicas condensadas.

Las *fases inorgánicas condensadas* presentan aplicaciones en campos tan importantes como la óptica, basando gran parte de sus propiedades en los cationes metálicos que incorporan en sus estructuras. La importancia de las fases inorgánicas condensadas reside, principalmente, en la proximidad existente entre los átomos metálicos y la consecuente conectividad entre poliedros, mediante vértices, aristas o, incluso, caras. Esta particularidad estructural tiene como consecuencia la existencia de propiedades físicas de interés, que pueden conducir al desarrollo de nuevas tecnologías, tales como materiales con propiedades luminiscentes (fabricación de láseres), cerámicos, conductores, intercambiadores iónicos, materiales ópticos no lineales, materiales magnetorresistentes, piezoeléctricos, etc.

Las *fases con estructura abierta* que incluyen plantillas suscitan un gran interés, dada la alta potencialidad que presentan para obtener sólidos microporosos con propiedades catalíticas y/o de intercambio iónico. Otro aspecto a tener en cuenta con este tipo de materiales, es el hecho de que la molécula orgánica que se incorpora en su estructura pueda tener cierto control sobre su porosidad. Aunque las propiedades, de las especies orgánicas a considerar, son múltiples, como pueden ser la carga, la hidrofobicidad, la flexibilidad y las dinámicas rotacionales, el tamaño y la forma son especialmente importantes en el proceso de selección inicial con el objeto de desarrollar estrategias de síntesis dirigidas a la aplicación final de los compuestos.

El presente trabajo ha consistido en realizar el estudio de fases de interés fisico-químico, basadas en el anión fosfito,  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ . Las características de los enlaces y su orientación son muy similares a las del oxoanión fosfato. Sin embargo, la topología del anión fosfito es de pirámide trigonal (pseudotetraédrica) mientras que la del fosfato es tetraédrica. Por esta razón, el anión fosfito presenta una gran versatilidad para formar nuevas estructuras, tanto abiertas como condensadas, convirtiéndole en un candidato idóneo para la obtención de nuevas fases. Los sistemas con el grupo fosfito han ido suscitando cada vez más interés. De hecho, hoy en día se conocen un gran número de

compuestos con este grupo aniónico, como se ha evidenciado en la Introducción de este trabajo.

Dada la estrategia de síntesis adoptada para el logro de los compuestos presentados en esta memoria, la misma se ha estructurado en cinco capítulos, de tal manera que en los Capítulos I y II se incluyen los *Fluorofosfitos Inorgánicos con Estructura Condensada* y en los Capítulos III, IV y V están descritos los *Fosfitos “Orgánicamente Templados” con Estructura Abierta*.

En el Capítulo I se ha realizado un exhaustivo estudio de las propiedades luminescentes de la fase  $Mn_2(HPO_3)F_2$ , optimizándolas mediante la sustitución parcial de manganeso por zinc. Además, se ha profundizado en el estudio de las propiedades magnéticas de las fases  $M_2(HPO_3)F_2$  ( $M = Mn(II), Fe(II)$ ). En el Capítulo II se recogen tres nuevos fluorofosfitos de  $(Fe(II), Fe(III)), Co(II)$  y  $Ni(II)$ , los cuales se han utilizado como precursores cristalinos en síntesis hidrotermal en condiciones de alta presión y temperatura, para obtener dos miembros de la familia  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  con altos grados de densidad catiónica.

En el Capítulo III, se muestran dos fosfito-fosfatos de V(III) “templados” con las plantillas ciclohexilamina y ciclopentilamina, con estructuras tridimensionales y canales delimitados por 16 miembros poliédricos. En el Capítulo IV, se presenta un fosfito de V(III) con los cationes 2-metilpiperazonio situados en el espaciado interlaminar de la fase. Se han medido las propiedades catalíticas de esta fase laminar y de las fases tridimensionales, descritas en el Capítulo III. En el Capítulo V, se recoge el estudio de un nuevo fluorofosfito-fosfato, de hierro con valencia mixta, con estructura tridimensional y canales en los que se sitúan los cationes orgánicos lineales, de tal manera que inducen a una modulación estructural. Se discuten las medidas magnéticas y de calor específico pudiéndose establecer cierta relación con la modulación estructural.

El objetivo de este trabajo de investigación ha consistido en la síntesis, la caracterización, el estudio estructural mediante difracción de rayos X y el estudio de las propiedades físicas, tales como, térmicas, espectroscópicas, luminiscentes, magnéticas y catalíticas, de nuevas fases con el anión fosfito.



# ***CAPÍTULO I***

---

---

***Fluorofosfitos Condensados de Mn(II) y Fe(II).***

***Solución Sólida Finita  $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2$***

---

---



El desarrollo de diodos emisores de luz blanca (*WLEDs*) responde a la búsqueda de nuevos mecanismos luminiscentes, en estado sólido, que satisfagan ciertas características como, un brillo alto, un volumen pequeño, ahorro energético, alta durabilidad y el empleo en aplicaciones medioambientales <sup>1</sup>.

Los mecanismos de *WLED* más utilizados en el mercado, combinan la emisión azul de un *LED* con la emisión amarilla del clásico fósforo YAG/Ce <sup>2</sup>. La luz resultante emitida presenta un cierto matiz azulado, lo que da una sensación de ser una luz fría, debido a la ausencia de un fósforo emisor rojo, el cual juega un papel importante en la optimización del índice de reproducción del color (*CRI: color rendering index*), de una fuente de luz blanca. En los *WLEDs* basados en chips que emiten en el rango del ultravioleta próximo, se utilizan materiales basados en sulfuros como el compuesto  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ , a modo de fósforos de emisión en el color rojo. Sin embargo, este tipo de materiales, debido a su inestabilidad, acortan la vida de los *WLEDs*.

Los fósforos basados en fosfatos inorgánicos, generalmente, presentan una excelente estabilidad térmica y estabilización de la carga iónica en la red <sup>3, 4</sup>. Entre ellos, la familia de fluoroapatitos (*FAPs*) dopados con tierras raras o metales de transición, como el halofosfato  $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl):Sb^{3+}, Mn^{2+}$  <sup>5</sup>, han sido investigados debido a sus interesantes propiedades espectroscópicas <sup>6-10</sup>. De hecho, se ha probado que los *FAPs* presentan matrices excelentes para ser utilizados como materiales luminiscentes o como láseres <sup>11-13</sup>.

---

<sup>1</sup> Schubert E. F., Kim J. K., *Science*, **308**, 1274, 2005.

<sup>2</sup> Höpfe H. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3572, 2009.

<sup>3</sup> Tang Y-S., Hu S-F., Lin C. C., Bagkar N. C., Liu R-S., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 151108, 2007.

<sup>4</sup> Kwon K. H., Im W. B., Jang H. S., Yoo H. S., Jeon D. Y., *Inorg. Chem.*, **48**, 11525, 2009.

<sup>5</sup> Zeng Q. H., Pei Z. W., Wang S. B., Su Q., *Chin. J. Chem.*, **17**, 454, 1999.

<sup>6</sup> Blasse G., *J. Solid State Chem.*, **14**, 181, 1975.

<sup>7</sup> Pappalardo R. G., Walsh J., Hunt R., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2087, 1983.

<sup>8</sup> Kottaisamy M., Jagannathan R., Jeyagopal P., Rao R. P., Narayanan R. L., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 2210, 1994.

<sup>9</sup> Gaft M., Panczer G., Reifeld R., Uspensky E., *Phys. Chem. Miner.*, **28**, 347, 2001.

<sup>10</sup> Yang P., Yao G-Q., Lin J-H., *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 302, 2004.

<sup>11</sup> Sahoo R., Bhattacharya S. K., Debnath R., *J. Solid State Chem.*, **175**, 218, 2003.

<sup>12</sup> Zeng Q., Liang H., Zhang G., Birowosuto M. D., Tian Z., Lin H., Fu Y., Dorenbos P., Su Q., *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 9549, 2006.

<sup>13</sup> Zhang C., Huang S., Yang D., Kang X., Shang M., Peng C., Lin J., *J. Mater. Chem.*, **20**, 6674, 2010.

La sustitución de los grupos  $(\text{PO}_4)^{3-}$  por las unidades piramidales  $\text{HPO}_3^{2-}$ , junto con la incorporación de los aniones  $\text{F}^-$  a la estructura cristalina, han llevado a la obtención de un compuesto inorgánico nuevo de fórmula  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ <sup>14</sup>.

Las propiedades luminiscentes de los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  con coordinación octaédrica, en esta fase, muestran una emisión en el rojo, con un máximo centrado en 615 nm, asociado a la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ . Con objeto de reducir el *quenching* térmico por concentración, de la emisión del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $1.875 \cdot 10^{22}$  iones  $\text{Mn}^{2+}/\text{cm}^3$ ), se han realizado sustituciones parciales de iones  $\text{Mn}^{2+}$  por iones  $\text{Zn}^{2+}$ . Como resultado, se han obtenido diferentes miembros de composición intermedia de la solución sólida finita de fórmula  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , la cual mantiene la estructura cristalina del compuesto concentrado. De esta manera, se han preparado tres muestras en las que se ha conseguido disminuir la densidad iónica de los cationes  $\text{Mn}^{2+}$ : *MnZn1* ( $\sim 1.10 \cdot 10^{22}$  iones  $\text{Mn}^{2+}/\text{cm}^3$ ), *MnZn2* ( $\sim 0.68 \cdot 10^{22}$  iones  $\text{Mn}^{2+}/\text{cm}^3$ ) y *MnZn3* ( $\sim 0.45 \cdot 10^{22}$  iones  $\text{Mn}^{2+}/\text{cm}^3$ ).

Por lo tanto, debido a la eliminación parcial de los procesos no radiativos como consecuencia de la dilución de manganeso en el compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , las muestras menos concentradas, *MnZn2* y *MnZn3*, presentan luminiscencia a temperatura ambiente, siendo esta última la más eficiente. A pesar de las limitaciones sustitucionales Mn-Zn del sistema  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , la muestra menos concentrada, *MnZn3* ( $\sim 22\%$  Mn), presenta un alto valor de tiempo de vida de la emisión, a temperatura ambiente.

Además, las medidas magnéticas de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y del compuesto isoestructural  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , son consistentes con la existencia de interacciones, mayoritariamente, antiferromagnéticas, junto con una componente ferromagnética, detectada a unos 30 K de temperatura, debido a un fenómeno de espín *canting*.

---

<sup>14</sup> Orive J., Mesa J. L., Pizarro J. L., Rojo T., Arriortua M. I., “*XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino: Cristalografía. Aplicaciones Industriales*”, Torremolinos, Málaga, 2008.

## 1.1. SÍNTESIS

La síntesis hidrotermal se asocia a un medio acuoso en condiciones de presión y temperatura variables. En condiciones de presión y temperatura moderadas, la solubilidad de muchos materiales aumenta pudiéndose alcanzar la sobresaturación y posterior nucleación<sup>15</sup>. La técnica experimental más empleada es la que utiliza recipientes de politetrafluoroetileno (teflón) con capacidad máxima, en este caso, de 50 ml (Fig I.1(a)). Con un grado de llenado del 60% (30 ml) y temperaturas de hasta 200 °C (Fig I.1(b)) pueden generarse condiciones hidrotermales de temperaturas y presiones moderadas, potencialmente favorecedoras en el logro de materiales cristalinos.

En este apartado, se describe el método de síntesis utilizado para la obtención de los fluorofosfitos de Mn(II) y Fe(II) así como de los diferentes miembros intermedios, de la solución sólida finita de fórmula  $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2$ , en los que se producen diferentes grados de sustitución de cationes Mn(II) por Zn(II). Además, se comentarán algunas características concernientes a la metodología utilizada en los diferentes ensayos de síntesis hidrotermal realizados.



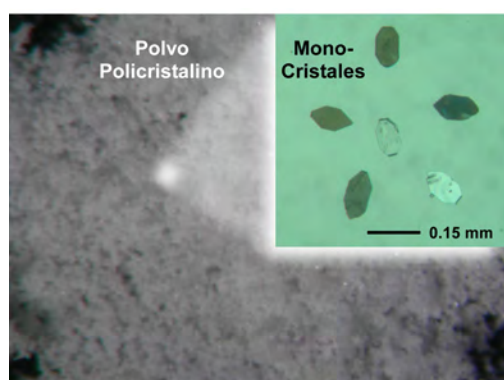
**Figura I.1.** (a) Recipiente de teflón de 50 ml y carcasa de acero empleados en la síntesis.  
(b) Estufa utilizada para calentar los recipientes de reacción.

<sup>15</sup> Byrappa K., Yoshimura M., “*Handbook of Hydrothermal Technology*”, Hard Cover, New York, 2001.

### I.1.1. Fase $Mn_2(HPO_3)F_2$

Para la obtención del compuesto  $Mn_2(HPO_3)F_2$ <sup>16</sup> se han utilizado 7.5 mmol de ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ) y 2.25 mmol de cloruro de manganeso (II) tetrahidratado ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ). Después de disolver las cantidades correspondientes en 30 ml de  $H_2O$ , se acidifica con 1 ml (27.8 mmol) de HF y, posteriormente, se aumenta el pH de la disolución hasta un valor de 4 con 1.66 gr. (16.6 mmol) de la molécula orgánica 2-metilpiperazina ( $C_5N_2H_{12}$ ) (acrónimo *2-mpip*). La mezcla de reacción se ha introducido en el recipiente de teflón alojándolo en la carcasa metálica, la cual se ha colocado en una estufa a 170 °C durante 3 días. Tras el tiempo de reacción, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. El producto obtenido, en forma de polvo policristalino de color rosáceo, se ha lavado con  $H_2O$  y acetona y se ha dejado secar al aire.

Debido a la gran estabilidad de esta fase, una vez acidificada la disolución de partida con HF, ésta puede sintetizarse utilizando un amplio intervalo de cantidades de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ . Se han realizado diferentes pruebas utilizando desde 0.375 mmol hasta 2.25 mmol, obteniéndose, en todos los casos, el compuesto  $Mn_2(HPO_3)F_2$ . Ya que, posteriormente, hay que realizar la caracterización y la medida de las propiedades físicas de la fase, se ha elegido la mayor cantidad de la fuente de manganeso para la síntesis.



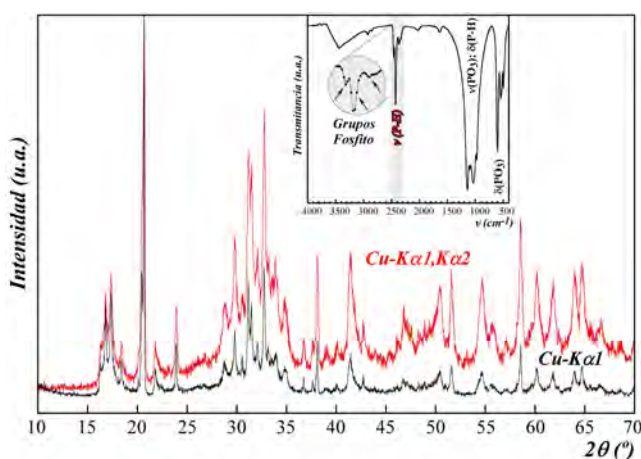
**Figura I.2.** Fotografía del polvo policristalino y de unos monocristales seleccionados del compuesto  $Mn_2(HPO_3)F_2$ , tras añadir el reactivo  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$  a la reacción.

Se ha observado que la utilización de butanol como codisolvente aumenta, ligeramente, el tamaño de la fracción cristalina pero sin llegar a obtenerse un monocristal adecuado. Con el objeto de lograr monocristales de calidad para realizar el estudio de difracción de RX, se añadieron 2.25 mmol de  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ , a la síntesis arriba descrita, el cual parece actuar, únicamente, como mineralizador en la reacción (Figura I.2).

<sup>16</sup> Orive J., Mesa J. L., Pizarro J. L., Rojo T., Arriortua M. I., “XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino: Cristalografía. Aplicaciones Industriales”, Torremolinos, Málaga, 2008.

### I.1.2. Solución Sólida Finita $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$

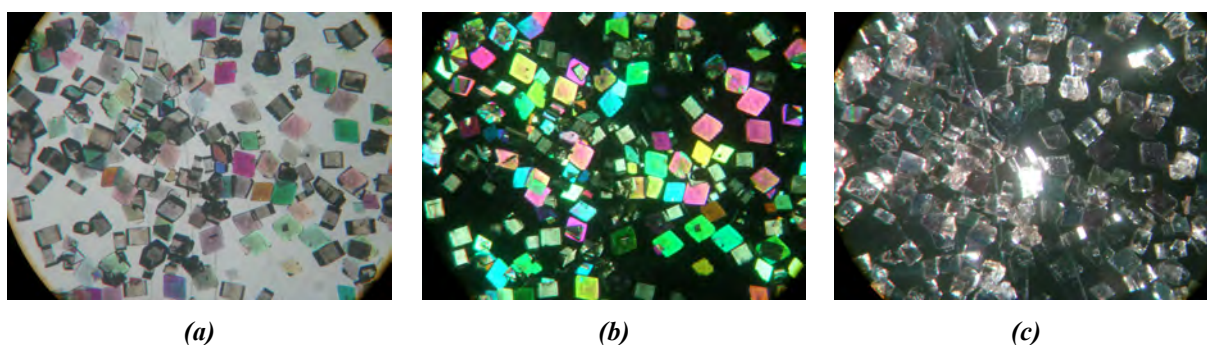
Las muestras  $\text{MnZn1}$ ,  $\text{MnZn2}$  y  $\text{MnZn3}$ , cada una de ellas compuesta por dos miembros intermedios de la solución sólida  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , se han sintetizado usando la metodología propuesta para la obtención de la fase de manganeso pura como fase policristalina. Las relaciones molares  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{ZnCl}_2$  (mmol) utilizadas, han sido 1.125:1.125 (50%:50%), 0.45:1.8 (20%:80%), 0.225:2.025 (10%:90%) para las muestras  $\text{MnZn1}$ ,  $\text{MnZn2}$  y  $\text{MnZn3}$ , respectivamente. La adición de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , como mineralizador, no tiene ningún efecto en la síntesis, obteniéndose polvo policristalino de grano muy fino, en todos los casos. Al intentar introducir más zinc en el sistema, la estructura de tipo  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , isoestructural a la de manganeso pura como ya veremos en el Apartado I.3.3, se vuelve inestable y aparece otra fase de baja cristalinidad (Z4), en polvo policristalino (Figura I.3). Esta fase se ha caracterizado mediante espectroscopia infrarroja, determinándose que se trata de un fosfito inorgánico de zinc. Debido a la baja cristalinidad del compuesto no ha sido posible indexar su difractograma, por lo que desconocemos si la fase es conocida. La determinación de su estructura puede ser de interés ya que la misma parece que puede ser dopada con pequeños porcentajes de  $\text{Mn}^{2+}$ , alrededor de un 1% (observado mediante fluorescencia de rayos X), lo que a efectos de luminiscencia, a priori, puede dar muy buenos resultados.



**Figura I.3.** Difractogramas de la fase Z4 registrados con Cu-K $\alpha$ 1, K $\alpha$ 2 (rojo) y Cu-K $\alpha$ 1 (negro). Obsérvese que la medida no mejora con monocromador, lo que evidencia la baja cristalinidad de la muestra. En el recuadro interior se muestra el espectro infrarrojo de la fase, donde se observa la existencia de grupos fosfito cristalográficamente independientes.

### I.1.3. Fase $Fe_2(HPO_3)F_2$

El compuesto  $Fe_2(HPO_3)F_2$ <sup>17, 18</sup> se ha sintetizado en condiciones hidrotermales suaves, utilizando 7.5 mmol de ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ) y 0.75 mmol de sulfato de hierro (III) pentahidratado ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ). Tras disolver las cantidades correspondientes en 30 ml de  $H_2O$ , se ha acidificado con 1 ml (27.8 mmol) de HF y, posteriormente, se ha aumentado el pH de la disolución hasta un valor de 4 añadiendo 1.66 gr. (16.6 mmol) de 2-mpip. La mezcla de reacción se ha introducido en un recipiente de teflón alojándolo en una carcasa metálica de acero inoxidable, la cual se ha colocado en una estufa a 170 °C durante 5 días. Tras el tiempo de reacción, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. El producto obtenido, en forma de monocristales pseudorómbicos incoloros, se ha lavado con  $H_2O$  y acetona y se ha dejado secar al aire (Figura I.4).



**Figura I.4.** Monocristales de la fase  $Fe_2(HPO_3)F_2$ , observados en diferentes condiciones: (a) Luz polarizada sin nicoles cruzados, (b) Luz polarizada con nicoles cruzados y (c) Luz reflejada.

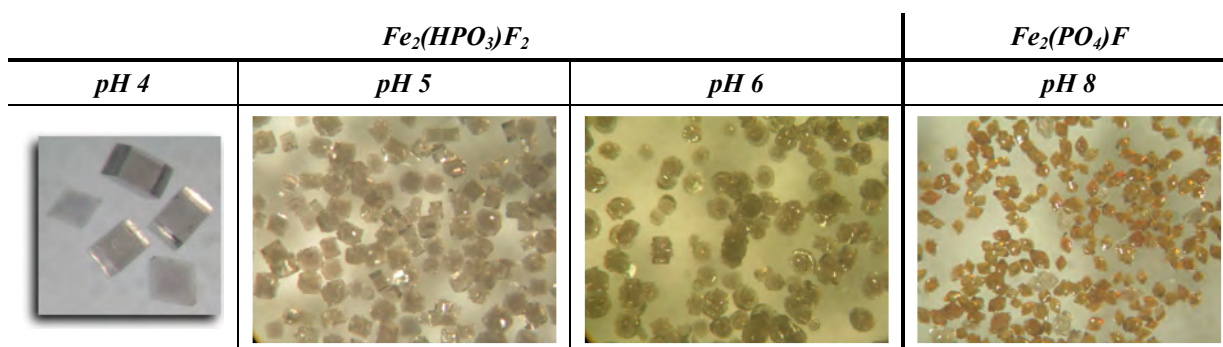
La síntesis hidrotermal es un método de prueba-error por lo que se han realizado barridos sistemáticos de las variables que afectan al sistema hasta conseguir las condiciones óptimas. Se ha observado que el compuesto  $Fe_2(HPO_3)F_2$  es estable en un intervalo de pH de 3 a 6, sintetizándose a pH 4, ya que se obtiene la mejor relación calidad de cristal-cantidad de muestra. En la Figura I.5 se muestran fotografías de los monocristales del fluorofosfito de hierro obtenidos a pH 4, 5 y 6, así como una fotografía

<sup>17</sup> Orive J., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., “V Encuentro Franco-Español de *Química y Física del Estado Sólido*”, Clermont-Ferrand. Francia, 2008.

<sup>18</sup> Liu L., Wang X., Xu L., Liu X., Liu L., Bi B., Pang W., *Inorg. Chim. Acta*, 362, 3881, 2009.



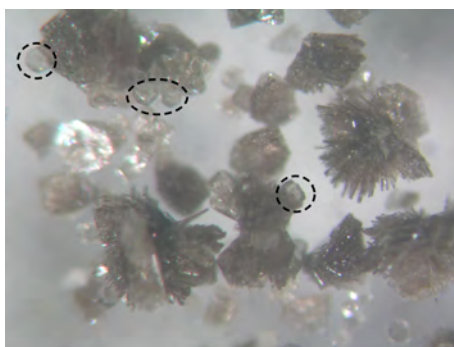
de un fluorofosfato de hierro conocido, de fórmula  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ <sup>19</sup>, sintetizado a pH 8. Se puede apreciar cómo el compuesto en estudio, a pH 4, presenta un hábito pseudorómbico con caras bien definidas y aspecto limpio, mientras que a medida que se aumenta el pH de la disolución de partida, los cristales muestran crecimientos esferulíticos en sus bordes así como algunas maclas, además de un aspecto sucio. Finalmente, si en la síntesis se llega a un pH de 8, el grupo fosfito,  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ , se oxida a fosfato,  $(\text{PO}_4)^{3-}$  y cristaliza el ya mencionado compuesto,  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ <sup>19</sup>.



**Figura I.5.** Fotografías de los monocristales de  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  obtenidos a pH 4, 5 y 6 y, una fotografía de los cristales de  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ , los cuales se obtienen a pH 8. Las fotografías se han realizado en una lupa binocular con luz polarizada y sin nicoles cruzados.

El volumen de ácido fluorhídrico utilizado en la acidificación de la disolución de partida tiene una gran importancia, observándose que con volúmenes de 0.4 ml a 0.8 ml, cristaliza un compuesto más, junto con la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . Este compuesto adicional, de morfología laminar, aparece habitualmente formando crecimientos de cristales a modo de ramilletes, tal y como se observa en la Figura I.6. Con el objeto de establecer la estrategia de síntesis, se ha caracterizado esta fase laminar mediante espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X en muestra policristalina, llegando a la conclusión de que es un fosfito inorgánico con unos parámetros de celda desconocidos (ver capítulo II). Con volúmenes superiores a 1 ml de ácido fluorhídrico sigue cristalizando únicamente el compuesto  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  pero aparecen menos individuos monocristalinos.

<sup>19</sup> Yakubovich O. V., Simonov M. A., Matvienko E. N., Belov N. V., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **238**, 576, 1978.

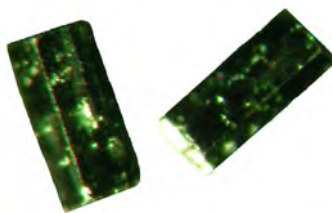


**Figura I.6.** Fotografía de los compuestos obtenidos en una síntesis realizada con un volumen de HF comprendido entre 0.4 y 0.8 ml. Se observan monocristales con formas más prismáticas (círculos punteados) pertenecientes a la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , junto con el compuesto laminar que crece en ramilletes. Luz reflejada.

En este barrido de variables, también se han empleado otras fuentes de hierro, en lugar del sulfato de hierro (III) pentahidratado,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Utilizando un nitrato de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , se ha observado que no cristaliza ninguna fase, recogándose únicamente la disolución, mientras que el empleo de los reactivos  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , provoca la cristalización de pequeños núcleos del fluorofosfito de hierro(II), de tamaño insuficiente para someterlos a difracción de rayos X en monocristal.

Como se ha comentado al inicio del apartado de síntesis, la amina *2-mpip* se añade al sistema como modificadora del pH de la disolución, no llegando a formar parte de la estructura tal y como se ha observado en los análisis elementales. Se puede decir que la especie orgánica juega un papel de directora de la estructura en la formación del compuesto ya que al sustituirla en la síntesis por otros basificantes, no se conseguía el mismo. De este modo, al basificar la disolución con NaOH, no se obtiene ningún producto, mientras que con etilendiamina, *En*, se recoge una fase policristalina de color negro no identificada. También, se ha probado a basificar con  $\text{NH}_3$ , observándose que cristalizan conjuntamente el compuesto  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y una fase ya conocida, que pertenece a una familia de compuestos de fórmula general  $(\text{R})_n[\text{Fe}_{5x}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{HPO}_3)_6]^{20}$ , donde  $\text{R} = \text{NH}_4^+$ . Como se puede observar en la Figura I.7, los cristales de este último compuesto presentan una morfología de prisma hexagonal de color negro, similar a la turmalina.

<sup>20</sup> Chung U-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2005.



**Figura I.7.** Fotografía de dos cristales del compuesto  $(R)_n[Fe_{5x}^{II}Fe_{1-x}^{III}(HPO_3)_6]$  <sup>21</sup> con hábito de prisma hexagonal. Luz reflejada.

Las variables temperatura y tiempo también se han modificado en las diferentes síntesis, llegándose a la conclusión de que las realizadas a 170 °C, durante 5 días, tienen como resultado una relación óptima entre la calidad de los cristales y la cantidad de muestra obtenida.

L. Liu et al. <sup>22</sup>, proponen el sistema de reacción  $FeCl_2 \cdot 2H_2O - H_3PO_3 - Imidazol - HF - H_2O$  con una relación molar 1:3:4:4:280 a 160 °C durante 7 días, para la formación del compuesto  $Fe_2(HPO_3)F_2$ .

La metodología de síntesis usada para obtener los compuestos de hierro y manganeso que se estudian en este capítulo es la misma que la utilizada para obtener los fluorofosfitos isoestructurales de hierro, cobalto y níquel <sup>23</sup> que se describen en el Capítulo II. Por ejemplo, en relación a las fases de hierro, se puede observar que usando la sal de hierro (III),  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ , como fuente inicial de hierro, modificando el volumen de HF y fijando el pH a 4 con la molécula 2-metilpiperazina, se obtienen diferentes fases. Si se usan 0.5 ml (13.9 mmol) de HF, se obtiene el fluorofosfito-fosfato  $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HP^{III}O_3)_{1.58}(P^V O_4)_{0.42}F$  <sup>23</sup>, con valencia mixta. Si se aumenta el volumen de ácido a 1ml (27.8 mmol), todo el  $Fe^{3+}$  inicial se reduce a  $Fe^{2+}$  dando lugar a la aparición del compuesto  $Fe_2(HPO_3)F_2$  (Figura I.8).

<sup>21</sup> Chung U-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2005.

<sup>22</sup> Liu L., Wang X., Xu L., Liu X., Liu L., Bi B., Pang W., *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3881, 2009.

<sup>23</sup> Orive J., Mesa J. L., Legarra E., Plazaola F., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **182**, 2191, 2009.

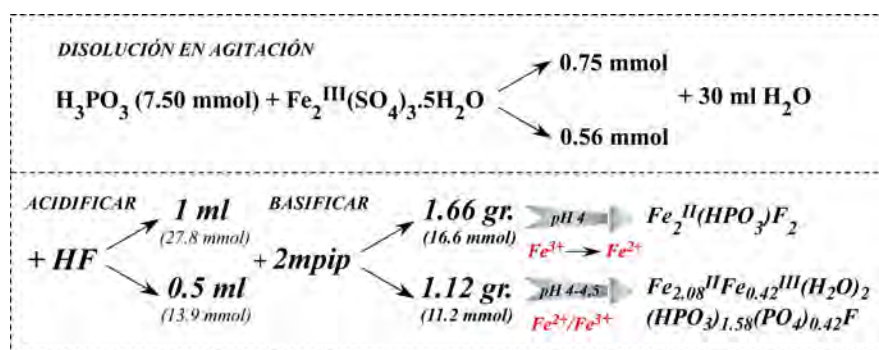


Figura I.8. Esquema de la metodología de síntesis utilizada para la obtención de los dos compuestos inorgánicos de hierro.

## I.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA

Una vez detallada la síntesis de los compuestos de fórmula  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , se procede a describir la caracterización de las fases de manganeso (II) y hierro (II) mediante: medida de densidad, análisis químico y difracción de rayos X en muestra policristalina. Las muestras *MnZn1*, *MnZn2* y *MnZn3*, no se han caracterizado mediante las técnicas aquí descritas debido a que cada una de ellas está constituida por dos miembros de composición intermedia de la solución sólida finita  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . El estudio estructural de las mismas se abordará más adelante mediante afinamiento Rietveld.

### I.2.1. Densidad de los Materiales

La medida de la densidad de los fluorofosfitos de Mn(II) y Fe(II) se ha llevado a cabo por picnometría, (basada en la evaluación de la relación entre la masa de la muestra problema y la del mismo volumen de un fluido conocido). El picnómetro (Figura I.9) es un recipiente de vidrio provisto de un tapón esmerilado con un tubo capilar marcado con una señal. El fluido utilizado ha sido el queroseno (densidad  $0.8 \text{ g/cm}^3$ ) y la temperatura se ha mantenido estable en  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  durante la realización de las medidas, mediante el uso de un baño termostático. El procedimiento ha consistido en la medida de pesadas del picnómetro con y sin queroseno y/o muestra. (ver ecuación [I.1]).



$$G = \frac{M - P}{W + (M - P) - S} \rho \quad [I.1]$$

$G$  = densidad de la muestra  
 $\rho$  = densidad del queroseno  
 $M$  = peso de (picnómetro + muestra)  
 $P$  = peso del picnómetro  
 $W$  = peso de (picnómetro + queroseno)  
 $S$  = peso de (picnómetro + muestra + queroseno)

**Figura I.9.** Fotografía de un picnómetro. Se muestra, a la izquierda, el tapón esmerilado y, a la derecha, el recipiente de vidrio.

Las medidas realizadas en pastilla compactada y en monocristal de las muestras de manganeso y hierro, respectivamente, han dado como resultado las densidades de 3.51(2) y 3.71(2) g/cm<sup>3</sup>, para las fases Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>, en buen acuerdo con las densidades calculadas a partir del estudio estructural (Apartado I.3.1).

### I.2.2. Análisis Químico

Se han realizado medidas de Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) que han permitido determinar las cantidades de manganeso y de hierro de los compuestos Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>, respectivamente (Tabla I.1.). El contenido en flúor se ha deducido a partir de la medición, con electrodo selectivo de iones, de la concentración de iones F<sup>-</sup> en disoluciones controladas de los compuestos.

Estos resultados han permitido proponer las siguientes fórmulas para los compuestos estudiados: Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>. Es de resaltar que la fórmula propuesta para el fluorofosfito de hierro contempla un estado de oxidación 2+ para el hierro aún habiendo empleado el sulfato de hierro (III) pentahidratado como reactivo de partida. Esta reducción del hierro tiene que verse acompañada de una oxidación, ya sea del grupo (HPO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup> o de la molécula orgánica 2-mpip, presentes en exceso en el medio de reacción.

**Tabla I.1.** Datos de análisis químico de ICP y de electrodo selectivo de iones F<sup>-</sup> de las fases M<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub> ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ).

	Mn <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> )F <sub>2</sub>		Fe <sub>2</sub> (HPO <sub>3</sub> )F <sub>2</sub>	
	Mn (%)	F (%)	Fe (%)	F (%)
<b>Experimental</b>	47.9	15.1	48.3	15.2
<b>Calculado</b>	48.2	16.7	48.7	16.5

### ***1.2.3. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina***

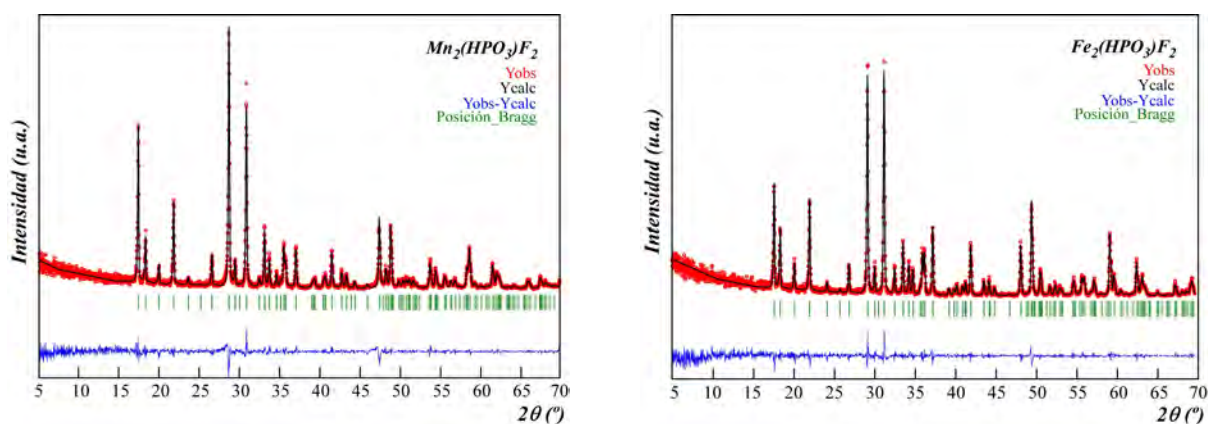
La técnica de caracterización por difracción de rayos X ha sido la más recurrida para el estudio de las fases cristalinas. Después de realizar cada una de las síntesis, se caracteriza el producto obtenido, determinándose la pureza de las fases cristalizadas.

Se han realizado difractogramas de rayos X en muestra policristalina de los compuestos  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , en un difractómetro Philips PW1710, equipado con anticátodo de cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Los diagramas de difracción obtenidos, a los cuales se les ha realizado una corrección de la ventana variable del instrumento, se han indexado mediante el programa TREOR<sup>24</sup>, obteniéndose los parámetros, preliminares, de celda  $a = 10.189(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.00(2) \text{ \AA}$  y  $c = 5.494(4) \text{ \AA}$  y  $a = 10.034(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.342(3) \text{ \AA}$  y  $c = 5.487(2) \text{ \AA}$  (Laue 2/m 2/m 2/m), para los compuestos  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , respectivamente. Como se puede observar, el parámetro  $b$  del fluorofosfito de manganeso es aproximadamente el doble del parámetro  $b$  del fluorofosfito de hierro, pero se apreció que el primer máximo de difracción del diagrama del compuesto de manganeso no se indexaba con esta celda. Por lo tanto, considerando que la celda correcta, y como confirmaremos posteriormente en el estudio estructural de monocristal, es la obtenida para el compuesto  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , y teniendo en cuenta, a su vez, la posible isoestructuralidad entre los dos compuestos, realizamos el afinamiento de perfil completo sin modelo estructural (*Pattern Matching*<sup>25</sup>) con la celda del compuesto de hierro para ambos, utilizando el grupo de Laue 2/m 2/m 2/m. Se han afinado las variables del desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro, los parámetros de celda, la forma, anchura a media altura (U, V, W, X) y los parámetros de asimetría de los máximos de difracción, llegando a un buen acuerdo entre los difractogramas observado y calculado, tal y como se puede apreciar en la Figura I.10.

---

<sup>24</sup> Werner P., Eriksson L., Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367, 1985.

<sup>25</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns", 1994.



**Figura I.10.** Análisis de perfil completo, sin modelo estructural, de los difractogramas de las fases  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . Nótese la gran similitud entre los dos diagramas.

### I.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL

La resolución, en monocristal, de una estructura cristalina se puede resumir en los siguientes pasos generales que se describen a continuación (Figura I.11):

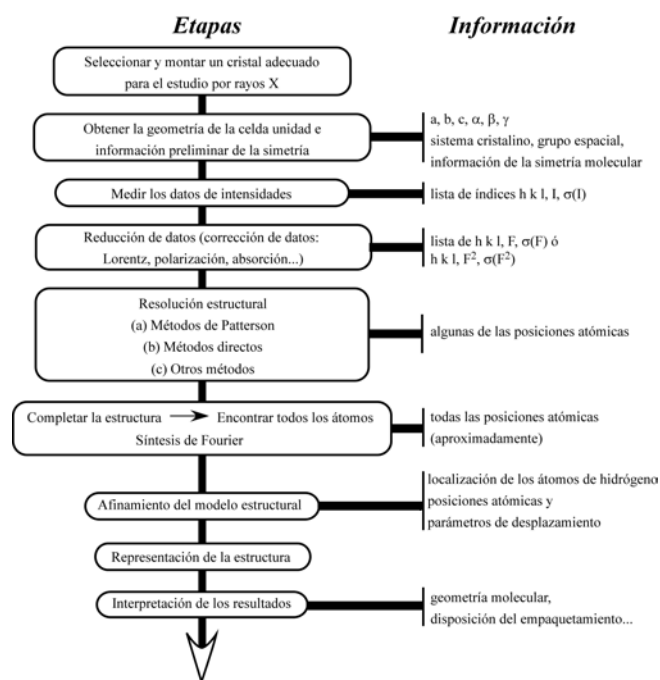
- 1.- Selección y montaje en el difractómetro de un cristal adecuado. Determinación de la calidad del mismo mediante una toma de datos de corta duración.
- 2.- Realización de una toma de datos de larga duración y obtención de los parámetros de celda, así como de información preliminar de la simetría.
- 3.- Medición de los datos de intensidades y obtención de un listado de índices  $h, k, l$ , e intensidades de los máximos de difracción junto con sus desviaciones.
- 4.- Reducción de datos mediante el correspondiente software (CRYSTALIS170<sup>26</sup> o X-AREA<sup>27</sup>), realizándose las correcciones de Lorentz y polarización, así como la corrección de absorción, teniendo en cuenta el tamaño y la forma del cristal.
- 5.- Resolución estructural empleando métodos directos ó indirectos (Patterson). Este proceso puede realizarse mediante los programas de cálculo incluidos en el

<sup>26</sup> Oxford Diffraction Ltd., **CRYSTALIS** (vers. 1.170.32), 2003.

<sup>27</sup> STOE, **X-AREA** (vers.139), 2006.

paquete de programas WINGX<sup>28</sup> (SHELXS 97<sup>29</sup> y SIR92<sup>30</sup>). En esta etapa, se localizan los átomos más pesados, completando el modelo estructural (a excepción de los átomos de hidrógeno) con diferentes síntesis de Fourier.

6.- Finalmente, se procede al afinamiento estructural<sup>31</sup> por mínimos cuadrados de matriz completa mediante el programa SHELXL97<sup>32</sup>. En esta etapa, se anisotropizan todos los átomos, si es posible, excepto los de hidrógeno; se afinan las posiciones atómicas y se obtienen los parámetros de desplazamiento finales. Pueden llegar a localizarse, en el mapa de densidades de Fourier, las posiciones atómicas de los hidrógenos y, si no es así, se calculan sus posiciones de forma geométrica.



**Figura I.11.** Esquema del proceso de determinación de estructuras cristalinas<sup>33</sup> a partir de datos de difracción de rayos X en monocristal.

<sup>28</sup> Farrugia L. J., *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 837, 1999.

<sup>29</sup> Sheldrick G.M., *SHELXS 97: "Program for the Solution of Crystal Structures"*, University of Göttingen, Germany, 1997.

<sup>30</sup> Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Guagliardi A., *J. Appl. Crystallogr.*, **26(3)**, 343, 1993.

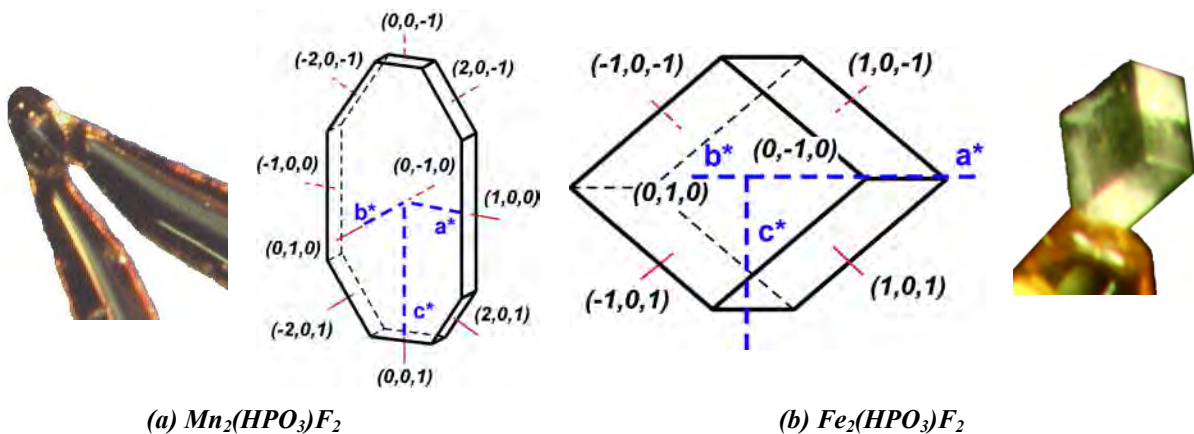
<sup>31</sup> Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Scheneider T.R., Sawaya M.R., *"Crystal Structure Refinement"*, Oxford University Press Inc., New York, 2006.

<sup>32</sup> Sheldrick G.M., *SHELXL 97: "Program for the Refinement of Crystal Structures"*, University of Göttingen, Germany, 1997.

<sup>33</sup> Clegg W., *"Crystal Structure Determination"*, Oxford Chemistry Primers, New York, 1998.



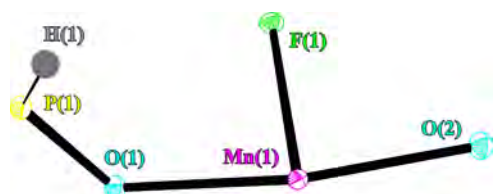
Para realizar el estudio estructural mediante difracción de rayos X sobre muestra monocristalina se ha seleccionado un monocristal con hábito laminar de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y, otro, con hábito pseudorómbico de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , utilizando una lupa binocular. Los cristales seleccionados presentan un hábito bien definido, tamaños adecuados para la difracción en monocristal y la ausencia de grietas ó inclusiones en su interior. La extinción completa de los cristales bajo luz polarizada es otro de los criterios importantes para la elección del monocristal ya que, de esta manera, podemos evitar la presencia de maclas ú otros posibles defectos cristalinos, que dificultarán el análisis estructural. Una vez seleccionado el individuo adecuado, en el caso de la fase de manganeso, debido a su morfología laminar fue preciso colocarlo en un *loop*, mientras que la fase de hierro fue adherida a una fibra de vidrio, mediante un pegamento, la cual se introdujo en un cilindro metálico. El conjunto se sitúa sobre la cabeza del goniómetro del difractómetro automático de monocristal. En la Figura I.12, pueden observarse las diferencias en el crecimiento de los cristales de las dos fases. En la fase de hierro la familia de planos  $\{101\}$  se ha desarrollado hasta el punto de que no han dado cabida al crecimiento de las caras de tipo  $\{001\}$  y  $\{100\}$  observadas en el monocristal de  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .



**Figura I.12.** Fotografías de los monocristales y geometrías de los mismos con las caras indexadas, de la fase (a)  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $0.134 \times 0.072 \times 0.014$  mm) y de la fase (b)  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $0.139 \times 0.103 \times 0.073$  mm), sometidos a difracción de rayos X.

### I.3.1 Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural

Se ha realizado una toma de datos para las fases de manganeso y hierro, en un difractor automático STOE IPDS (Imaging Plate Diffraction System) dotado de un tubo de rayos X con anticátodo de molibdeno ( $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) y equipado con un detector de áreas CCD, a 100 K para la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y, a temperatura ambiente, para la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . Los parámetros de celda de los compuestos se han obtenido a partir de una toma de datos de corta duración, 5 minutos, en la que se ha evaluado la calidad del cristal y se han optimizado los tiempos de exposición en el programa de toma de datos final. A continuación se detallará únicamente la resolución y afinamiento estructural del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ya que la estructura de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  fue publicada por Liu et al.<sup>34</sup>



**Figura I.13.** Unidad asimétrica del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , obtenida a partir de la toma de difracción recogida a 100 K.

La resolución estructural se ha llevado a cabo a partir de los datos de intensidades difractadas (Tabla I.2), mediante métodos directos (SHELXS 97), seguido de síntesis de Fourier, lo que ha proporcionado el modelo estructural con todas las coordenadas atómicas, a excepción de las de hidrógeno (Figura I.13).

El manganeso presente en la estructura, en estado de oxidación 2+, ocupa una única posición general, el fósforo ocupa una posición especial y existen dos posiciones para los oxígenos, una en general y otra en especial. La única posición que ocupa el fósforo es concordante con el estudio espectroscópico (ver página 78). Seguidamente, se ha procedido al afinamiento estructural (SHELXL 97) de dicho modelo en el grupo espacial  $\text{Pbnm}$  por el método de mínimos cuadrados de la matriz completa, con el empleo de parámetros de desplazamiento anisotrópicos para todos los átomos. Durante este último proceso, se ha logrado diferenciar el único átomo de flúor de uno de los átomos de oxígeno situado en posición general, en base a la inexistencia de enlaces con átomos de fósforo, y a que presentaba unos parámetros de desplazamiento ligeramente menores. El átomo de hidrógeno perteneciente al grupo fosfito se ha localizado en el mapa de Fourier de

<sup>34</sup> Liu L., Wang X., Xu L., Liu X., Liu L., Bi B., Pang W., *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3881, 2009.

diferencia, ciclándose, posteriormente, sus coordenadas atómicas durante el proceso de afinamiento. Finalmente, se ha procedido a realizar un cambio de *setting* del grupo espacial Pbnm al grupo espacial estándar Pnma, utilizando la herramienta cristalográfica PLATON del paquete de programas WINGX (versión 1.70.01). En la Tabla I.2 se muestran los parámetros cristalográficos, así como algunas características del afinamiento estructural de las fases  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

**Tabla I.2.** Parámetros cristalográficos, condiciones de medida y afinamiento estructural obtenidos para las fases  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

### Datos Cristalográficos

Fórmula	$\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$	$\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$
Sistema Cristalino	Rómbico	
Grupo Espacial, N°	Pnma (n° 62)	
Unidades Fórmula, Z	4	
Masa Molecular (g/mol)	227.860	229.664
a (Å)	7.5607(8)	7.3763(12)
b (Å)	10.2342(7)	10.0853(14)
c (Å)	5.5156(4)	5.5157(9)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	426.78(6)	410.33(11)
F(000)	432	440
$\rho$ (obs), $\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	3.51(2) (pastilla), 3.546	3.71(2) (monocristal), 3.718

### Medidas

Radiación ( $\lambda$ (Å))	0.71073	
Temperatura (K)	100(2)	293(2)
Corrección de Absorción (T <sub>mín</sub> /T <sub>máx</sub> )	Integración: 0.5304 / 0.9125	Integración: 0.5399 / 0.6467
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	6.234	7.390
Tamaño del Cristal (mm)	0.134 x 0.072 x 0.014	0.139 x 0.103 x 0.073
Intervalo de 2 $\theta$ (°), Completitud (%)	3.98 $\leq$ $\theta$ $\leq$ 29.59, 99.9	4.04 $\leq$ $\theta$ $\leq$ 32.03, 99.3
Intervalo $h k l$	$h \pm 10, k \pm 14, l \pm 7$	-11 $\leq h \leq$ 11, -12 $\leq k \leq$ 15, -8 $\leq l \leq$ 8
N° de Reflexiones Medidas	5888	8986
N° de Reflexiones Independientes	600	744
R (int) / R(sigma)	0.0511 / 0.0239	0.0326 / 0.0146
N° de Reflexiones Observadas [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	476	604

### Afinamiento estructural

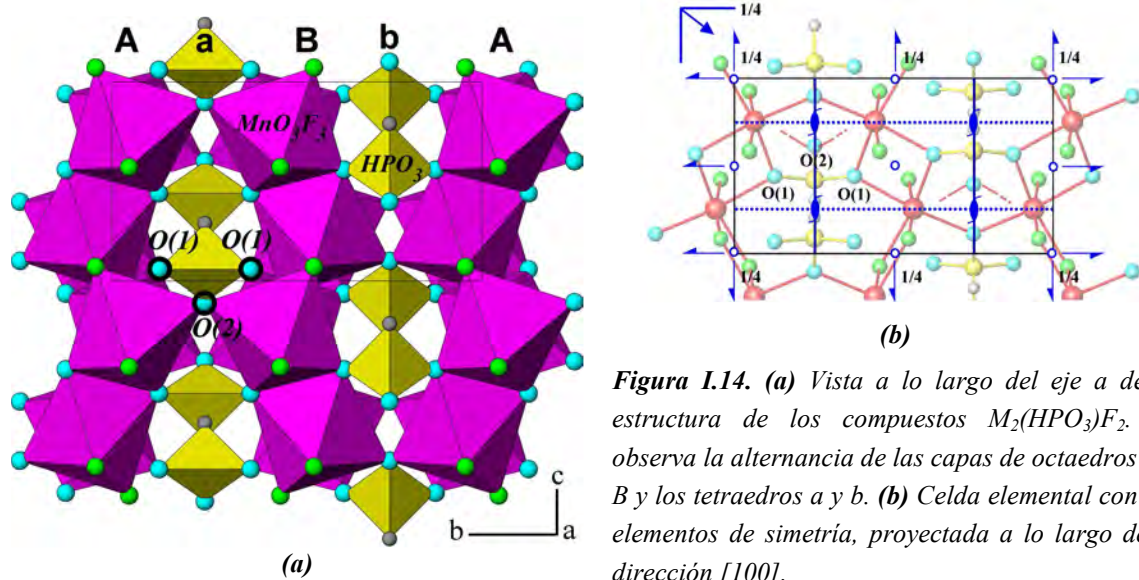
Datos / Parámetros / Restricciones	600 / 43 / 0	744 / 42 / 0
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0191, wR2 = 0.0401	R1 = 0.0243, wR2 = 0.0483
R [todos los datos]	R1 = 0.0300, wR2 = 0.0424	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0520
Factor de Pesada (x)	0.0272	0.0310
Bondad del Ajuste (GOOF)	0.927	1.086
Máx. y Mín. Dif. Mapa Fourier (e.Å <sup>-3</sup> )	0.355, -0.612	0.787, -1.015

$$R1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}} \quad w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|^2) + (xp)^2 + yp} \quad p = \frac{|F_o|^2 + 2|F_c|^2}{3}$$

En las tablas cristalográficas de los Anexos A.I.1 y A.I.2 se recogen las coordenadas atómicas y los factores térmicos equivalentes,  $U(\text{eq})$  ( $\text{\AA}^2$ ), y las distancias y ángulos de enlace de las fases  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

### I.3.2. Descripción Estructural

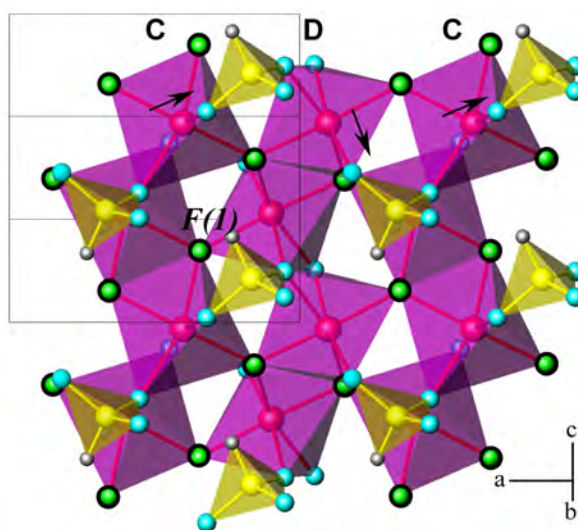
La estructura cristalina de las fases  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe}$ ) consiste en un entramado tridimensional formado por una alternancia de capas (010) de octaedros  $[\text{MO}_3\text{F}_3]$  (A y B) unidas por medio de vértices comunes (O(2)) de dichos octaedros y grupos  $\text{HPO}_3$  (a y b) (Figura I.14). Estos octaedros comparten aristas O(1)-O(1) y F(1)-F(1) para formar cadenas en zigzag, paralelas a la dirección [001]. Las cadenas comparten vértices ocupados por átomos de flúor formando las capas (Figura I.15).



**Figura I.14.** (a) Vista a lo largo del eje  $a$  de la estructura de los compuestos  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . Se observa la alternancia de las capas de octaedros A y B y los tetraedros a y b. (b) Celda elemental con sus elementos de simetría, proyectada a lo largo de la dirección [100].

En la Figura I.14(b) se aprecia cómo las capas A y B de octaedros se relacionan por planos de simetría  $m$  mientras que las unidades  $[\text{HPO}_3]$  se relacionan mediante centros de inversión y los elementos de traslación característicos del grupo espacial Pnma.

En la Figura I.15 se muestra el detalle de la conectividad entre las capas de octaedros y de tetraedros, con flechas que indican el sentido de enlace existente en las cadenas alternas de tipo C y D.



**Figura I.15.** Detalle de la conectividad entre las capas de octaedros y de tetraedros. Las flechas indican el sentido de enlace en las cadenas alternas de tipo C y D.

L. Liu et al.<sup>35</sup> describieron, en la estructura del compuesto  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , las cadenas de octaedros  $[\text{FeO}_3\text{F}_3]$  como resultado de una cadena infinita de enlaces de tipo  $-\text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}-$  a lo largo del eje  $c$ . Ellos también observaron la existencia de capas de tipo  $-\text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}-$  cuando se omiten todos los átomos de oxígeno.

En los poliedros de coordinación de los cationes de manganeso (II), las distancias metal-oxígeno son de 2.149(1) y 2.224(1) Å para el O(1) y 2.185(1) Å para el O(2), mientras que las distancias manganeso(II)-flúor presentan valores de 2.114(1), 2.156(1) y 2.134(1) Å. Los ángulos O-Mn-O *cis* de los octaedros tienen los valores de 100.17(6) y 78.95(6)° y el ángulo *trans* 171.09(7)°; los ángulos F-Mn-F *cis* presentan los valores de 75.38(5) y 100.06(3)° y el ángulo *trans* 170.74(7)°, y los ángulos F-Mn-O *cis* varían entre 81.41(5) y 98.81(6)°, mientras que el ángulo *trans* alcanza un valor mínimo de 157.88(5)°. Se observa que los octaedros presentan una mayor distorsión a partir del ángulo  $\text{F}(1)^y-\text{Mn}(1)-\text{O}(1)^i$  *trans* ( $i = -x, -y+1, -z; v = -x+1/2, -y+1, z+1/2$ ) (Figura I.20(b)), ya que el resto de los ángulos *cis* del octaedro no experimentan variaciones tan pronunciadas. Teniendo en cuenta la disposición geométrica de los átomos de flúor y de oxígeno en los octaedros  $[\text{MnO}_3\text{F}_3]$ , es posible representarlos mediante dos planos ideales perpendiculares entre sí (ver Figura I.20(b)).

<sup>35</sup> Liu L., Wang X., Xu L., Liu X., Liu L., Bi B., Pang W., *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3881, 2009.

Las distancias de enlace P-O son 1.532(1) Å para el O(1) y 1.554(2) Å para el O(2) y la distancia de enlace P-H es 1.25(3) Å. El ángulo O(1)-P-O(1) es igual a 111.2(1)° y el ángulo O(2)-P-O(1) es 111.24(7)°. Los ángulos O(1)-P-H y O(2)-P-H son 108(1) y 107(2)°, respectivamente. Los valores de distancias y ángulos de los grupos fosfito se encuentran en el intervalo habitual para este tipo de compuestos <sup>36</sup>.

Las distancias y ángulos interatómicos pueden dar lugar a una representación geométrica precisa de las estructuras cristalinas, pero no nos da información clara de las condiciones de enlace químico. Por lo tanto, el concepto de “*bond valence*” es importante para entender los entornos de coordinación dentro de las estructuras. Se ha realizado el balance de cargas para los iones Mn<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup> y F<sup>1-</sup>, pertenecientes al poliedro de coordinación [Mn(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>] y, para el conjunto (PH)<sup>4+</sup> y los iones O<sup>2-</sup> pertenecientes al poliedro [HP(1)O<sub>3</sub>], según el método de Brown y Altermatt <sup>37</sup>, en el que se calcula la valencia de un ión en función de la distancia de enlace del mismo a sus ligandos.

$$s = \exp[(r_0 - r)/B]$$

$r_0$  = distancia de enlace teórica

$r$  = distancia de enlace real

$B$  = valor empírico

Los valores de  $r_0$  empleados para el enlace Mn(1)<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> y Mn(1)<sup>2+</sup>-F<sup>1-</sup> han sido 1.790 y 1.698 Å <sup>38</sup>, respectivamente. Dado que para el catión P<sup>3+</sup> no hay registradas unas distancias de enlace, se consideran los parámetros del conjunto (PH)<sup>4+</sup>, calculándose la distancia  $r_0[(\text{PH})^{4+} - \text{O}^{2-}]$  por un método de mínimos cuadrados, obteniéndose un valor de  $r_0 = 1.626(5)$  Å <sup>36</sup>. El valor de  $B$  utilizado para los enlaces Mn<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>, Mn<sup>2+</sup>-F<sup>1-</sup> y (PH)<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup>, ha sido 0.37. Los resultados recogidos en la Tabla A.I.1.3 (Anexo A) muestran que los estados de oxidación del manganeso y del conjunto fósforo-hidrógeno, en los poliedros de coordinación [Mn(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>] y [HP(1)O<sub>3</sub>] presentan valores de +2 y +4, respectivamente. A su vez, en la misma tabla se registran las valencias de enlace para los átomos O(1), O(2) y F(1), siendo éstas -2 para los átomos de oxígeno y -1 para el átomo de flúor.

<sup>36</sup> Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(4)**, 468, 1991.

<sup>37</sup> Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, 1985.

<sup>38</sup> Brese, N.E., O'Keeffe, M., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 192, 1991.

### 1.3.3. Afinamientos Rietveld de las fases $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2$

Las medidas de los difractogramas de rayos X en muestra policristalina de las muestras  $MnZn1$ ,  $MnZn2$  y  $MnZn3$  se han llevado a cabo en un difractómetro Brucker D8 Advance Vario con geometría  $\theta$ - $2\theta$ , el cual dispone de un monocromador primario Vario ( $CuK_{\alpha 1}$ ) y un detector de estado sólido SolX, con una ventana de discriminación de energías optimizada para dicha radiación. El intervalo angular medido en todas las muestras es de  $15^\circ$  a  $100^\circ$  en  $2\theta$ , con un tamaño de paso y un tiempo por paso de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) y 30 segundos, respectivamente.

Se ha utilizado el programa FULLPROF para realizar, en un primer paso, un afinamiento de perfil completo de los diagramas de difracción sin modelo estructural (Pattern Matching). En una segunda etapa, se ha introducido el modelo estructural (método de Rietveld<sup>39, 40</sup>) del compuesto  $Mn_2(HPO_3)F_2$ , obtenido a partir de datos de difracción de rayos X en monocristal. Teniendo en cuenta la similitud entre los radios iónicos del  $Mn^{2+}$  ( $0.80 \text{ \AA}$ ) y el  $Zn^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) en un entorno octaédrico, se ha considerado la misma posición atómica para los dos cationes. Después de un afinamiento de las tres muestras, con el modelo estructural preliminar, se observó la existencia de fases minoritarias con parámetros de celda similares a los de las fases mayoritarias. Por esta razón, se añadió, a cada una de las muestras, una segunda fase con el mismo modelo estructural inicial que la fase mayoritaria. Las fases mayoritarias están nombradas con el nombre de la muestra seguido de  $-F1$  y las minoritarias de  $-F2$ . En el análisis Rietveld multifásico inicial se han afinado las siguientes variables: el desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro, la forma de los máximos de difracción y su anchura a media altura (U, V, W, X), los parámetros de celda del compuesto, así como los parámetros de asimetría de los máximos y los puntos de *background*. En una segunda etapa, se han afinado, los factores de ocupación de los átomos Mn(1) y Zn(1) como variables dependientes, las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento. Las coordenadas del fósforo se han acoplado a las del átomo de hidrógeno, para fijar la distancia de enlace P-H. En todas las fases se ha considerado un factor isotrópico común para los átomos de manganeso y zinc, otro, para el

<sup>39</sup> McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D. E., Louër D., Scardic P., *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 36, 1999.

<sup>40</sup> Young R.A., *"The Rietveld Method"*, IUCr, Oxford Science Publications, 1995.

de fósforo y, uno común, para los átomos más ligeros, O(1), O(2), F(1) y H(1). Ha sido necesario utilizar restricciones para el enlace P(1)-H(1) con un valor de 1.30(5) Å para la fase *MnZn1-F1* y 1.30(2) Å para las fases *MnZn3-F1* y *MnZn3-F2*. A su vez, en esta última fase, ha sido preciso colocar restricciones para los enlaces Mn(1)-O(1) y P(1)-O(2) con valores de 1.55(1) y 2.10(3) Å. En el caso de las muestras *MnZn2* y *MnZn3*, se tuvieron que afinar los parámetros de orientación preferente de las reflexiones (020). Finalmente, todos los parámetros (estructurales y de perfil) fueron afinados simultáneamente para obtener unas desviaciones estándar, estimadas correctamente. Este proceso se ha llevado a cabo en el orden descrito para cada una de las dos fases en las tres muestras, obteniendo un buen acuerdo entre los difractogramas calculados y experimentales (Figura I.16). La calidad de los ajustes ha permitido el afinamiento de los factores de ocupación acoplados de los átomos de manganeso y zinc y, el cálculo de los porcentajes de cada una de las fases para cada muestra, modificando el parámetro ATZ (Tabla 1.3).

Dados los porcentajes en peso obtenidos tras los afinamientos, se observa que las desviaciones de los parámetros de las fases minoritarias, *MnZn1-F2* (18.8 % en peso) y *MnZn3-F2* (19.8 %), son bastante mayores que las de las de las fases mayoritarias, lo que es concordante con una menor cantidad de datos para las mismas. En la Figura I.17 se ha representado la variación de los parámetros de celda y de las distancias M-O y M-F de las fases mayoritarias, de la solución sólida, *MnZn1-F1* (81.2 %), *MnZn2-F1* (58.1 %), *MnZn2-F2* (41.9 %) y *MnZn3-F1* (80.2 %) y, de la fase de manganeso pura respecto al porcentaje de manganeso presente en las mismas. Los términos *MnZn2-F1* y *MnZn2-F2* pertenecientes a la muestra *MnZn2*, están en proporciones muy similares, por lo que se han considerado ambos.



**Tabla I.3.** Datos cristalográficos y parámetros del afinamiento Rietveld de las muestras MnZn1, MnZn2 y MnZn3.

Muestra	MnZn1		MnZn2		MnZn3	
	MnZn1-F1	MnZn1-F2	MnZn2-F1	MnZn2-F2	MnZn3-F1	MnZn3-F2
Fases						
Fórmula	$Mn_{1.26}Zn_{0.74}(HPO_3)F_2$	$Mn_{0.6}Zn_{1.4}(HPO_3)F_2$	$Mn_{0.6}Zn_{1.4}(HPO_3)F_2$	$Mn_{0.78}Zn_{1.22}(HPO_3)F_2$	$Mn_{0.5}Zn_{1.7}(HPO_3)F_2$	$MnZn(HPO_3)F_2$
F.O. Metal	<b>Mn:0.63(4)</b> <b>Zn:0.37(4)</b>	<b>Mn:0.29(5)</b> <b>Zn:0.71(5)</b>	<b>Mn:0.30(6)</b> <b>Zn:0.70(6)</b>	<b>Mn:0.39(7)</b> <b>Zn:0.61(7)</b>	<b>Mn:0.15(4)</b> <b>Zn:0.85(4)</b>	<b>Mn:0.50(9)</b> <b>Zn:0.50(9)</b>
* P.M.	235.587	242.485	242.485	240.604	238.304	245.621
ATZ	942.349	969.942	969.942	962.416	953.219	982.484
% Peso	~ <b>81.2</b>	~ <b>18.8</b>	~ <b>58.1</b>	~ <b>41.9</b>	~ <b>80.2</b>	~ <b>19.8</b>
Mn/celda	5.04	2.4	2.4	3.12	1.2	4
Densidad Iónica (iones/cm <sup>3</sup> )	1.220.10 <sup>22</sup>	0.593.10 <sup>22</sup>	0.613.10 <sup>22</sup>	0.774.10 <sup>22</sup>	0.308.10 <sup>22</sup>	1.008.10 <sup>22</sup>
	~ <b>1.10.10<sup>22</sup></b>		~ <b>0.68.10<sup>22</sup></b>		~ <b>0.45.10<sup>22</sup></b>	
% Mn Bulk	~ <b>56.8</b>		~ <b>33.8</b>		~ <b>21.9</b>	
a, Å	7.4688(3)	7.420(1)	7.3443(4)	7.4112(5)	7.3350(2)	7.3748(9)
b, Å	10.1538(4)	10.109(1)	10.0276(4)	10.0955(5)	10.0195(1)	10.065(1)
c, Å	5.4459(2)	5.3883(8)	5.3149(3)	5.3883(4)	5.3049(1)	5.3447(7)
V, Å <sup>3</sup>	413.00(3)	404.6(1)	391.41(3)	403.15(4)	389.87(1)	396.73(8)
Z	4	4	4	4	4	4
* R.I.	272	294	271	276	249	296
* P.E.	18	18	18	18	18	18
* P.P.	28	27	37	37	40	38
R <sub>Bragg</sub>	2.30	2.71	2.71	2.74	2.97	7.03
R <sub>f</sub>	1.84	2.41	2.19	2.28	3.54	4.63
R <sub>p</sub>	11.3		12.3		11.2	
R <sub>wp</sub>	15.4		16.1		14.5	
R <sub>exp</sub>	14.75		11.99		10.43	
χ <sup>2</sup>	1.08		1.79		1.94	

\* P.M. = Peso Molecular (g.mol<sup>-1</sup>) / R.I. = Reflexiones Independientes / P.E. = Parámetros Estructurales / P.P. = Parámetros de Perfil.

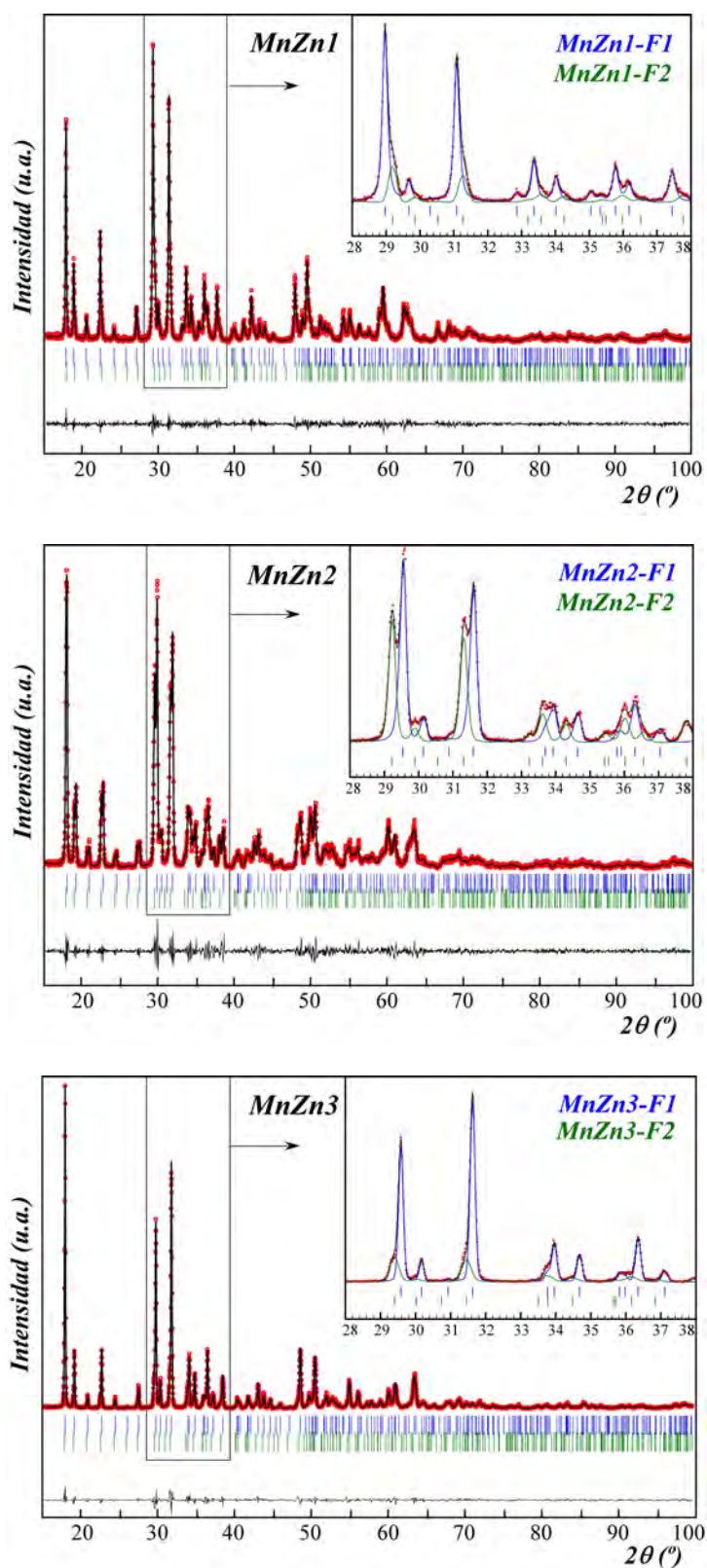
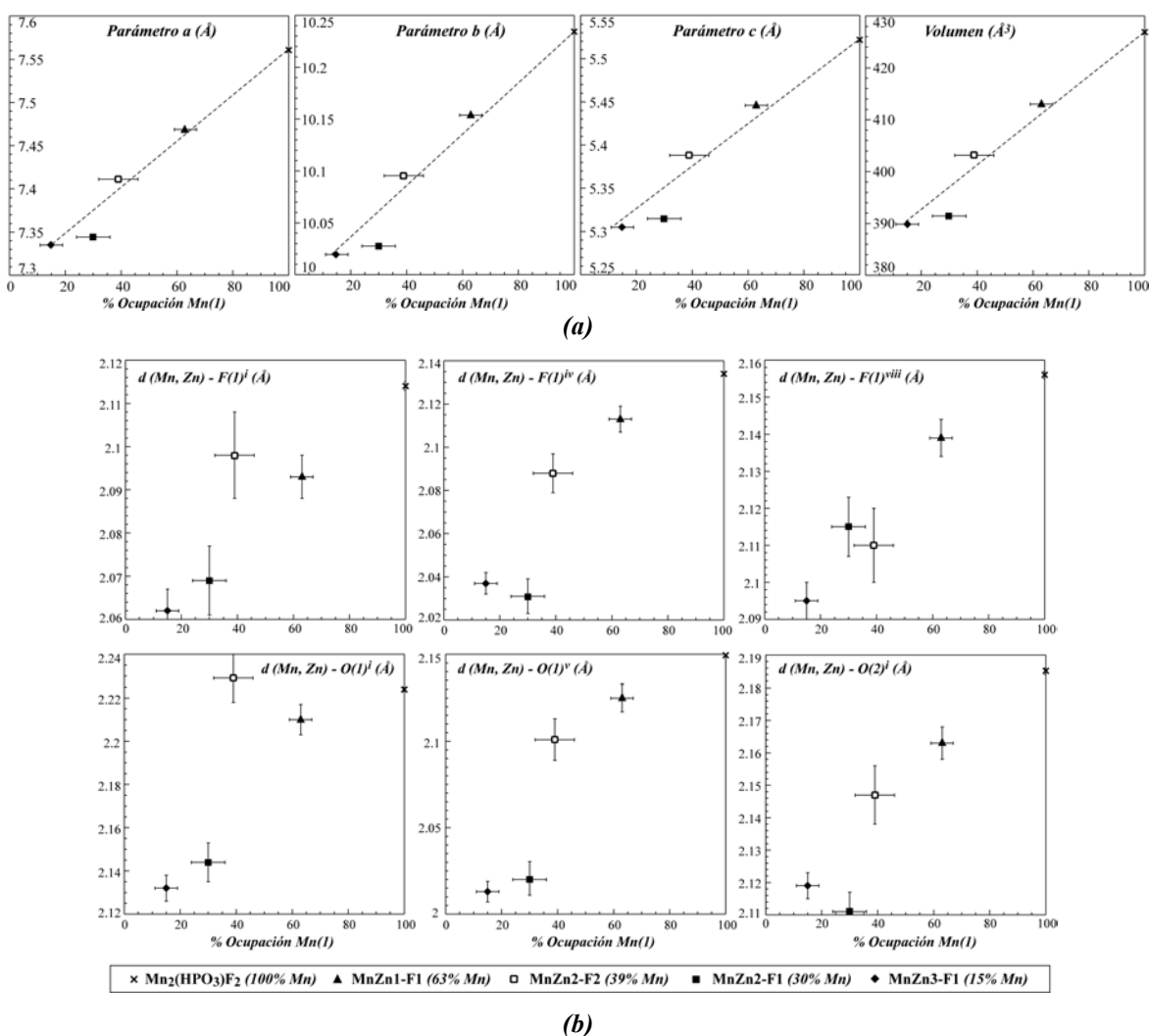


Figura I.16. Afinamiento por el método de Rietveld de las muestras MnZn1, MnZn2 y MnZn3. El intervalo de medida abarca desde los  $15^\circ$  a los  $100^\circ$  en  $2\theta$ .

En la Figura I.17(a) se puede observar un descenso lineal de los valores de los parámetros de celda a medida que existe menos porcentaje de manganeso en la posición cristalográfica M(1) ( $M = \text{Mn}$  y/o  $\text{Zn}$ ), en buen acuerdo con los radios iónicos de los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  (0.80 Å) y  $\text{Zn}^{2+}$  (0.74 Å), en un entorno octaédrico. Esta disminución en los parámetros de celda, ligada a la sustitución de cationes  $\text{Mn}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$ , da lugar a una estadística promedio de enlaces M-O y M-F, con valores menores en las fases con un contenido mayor en zinc (Figura I.17(b)). ( $\langle \text{Zn-O} \rangle = 1.981$  Å;  $\langle \text{Zn-F} \rangle = 1.972$  Å;  $\langle \text{Mn-O} \rangle = 2.100$  Å <sup>41</sup>).



**Figura I.17.** Variación de (a) los parámetros de celda y de (b) las distancias M-O y M-F ( $M = \text{Mn}, \text{Zn}$ ) en función del porcentaje de ocupación de los átomos de manganeso en la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y, en las fases con mayor porcentaje en peso presentes en las muestras  $\text{MnZn1}$ ,  $\text{MnZn2}$  y  $\text{MnZn3}$ .

<sup>41</sup> Bergerhoff G., Brandenburg K., *International Tables for Crystallography*, Vol. C, **9.4**, 778, 2006.

En las tablas cristalográficas del Anexo A I.3 se recogen las coordenadas atómicas, los factores térmicos isotrópicos,  $B_{\text{iso}}$  ( $\text{Å}^2$ ), y las distancias y ángulos de enlace de las fases presentes en las muestras *MnZn1*, *MnZn2* y *MnZn3*.

### I.3.4. Distorsión de los Poliedros de Coordinación

Se ha llevado a cabo el análisis de la distorsión de los poliedros de coordinación  $[\text{Mn}(1)\text{O}_3\text{F}_3]$  y  $[(\text{Mn},\text{Zn})(1)\text{O}_3\text{F}_3]$  y,  $[\text{HP}(1)\text{O}_3]$  de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y de los diferentes miembros intermedios de la solución sólida finita  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

El análisis se ha seguido mediante el método de Avnir y col.<sup>42, 43</sup>, basado en la medida de la simetría continua (CSM) (en física, simetría continua, hace referencia a la actuación homogénea en todas las partes y, al mismo tiempo, de una transformación continua de una serie de parámetros en un sistema físico definido<sup>44</sup>). Por definición, la CSM cuantifica la distancia mínima que deben moverse los puntos de un objeto sometido a estudio para transformarse en la forma de la simetría deseada, refiriéndose a esta operación como *transformación de simetría*. Prinsky y Avnir<sup>43</sup> utilizaron el concepto de medida continua de la simetría para evaluar el grado de poliedricidad de los poliedros distorsionados. El estudio de la simetría se basó en el hecho de que la simetría perfecta es, en la realidad, raramente alcanzable.

Dado que la simetría de una estructura es función de la mínima distancia a la que los vértices de dicha estructura deben desplazarse para alcanzar la simetría deseada, si consideramos una estructura distorsionada compuesta por  $N$  vértices, las coordenadas de los cuales vienen dadas por los vectores  $Q_k$  ( $k = 1, 2, \dots, N$ ), y la estructura ideal más cercana, cuyas coordenadas de los vértices están descritas por los vectores  $P_k$  ( $k = 1, 2, \dots, N$ ), se define la medida de simetría como:

$$S = \min \frac{\sum_{k=1}^N |Q_k - P_k|^2}{\sum_{k=1}^N |Q_k - Q_0|^2} 100$$

<sup>42</sup> Zabrodsky H., Peleg S., Avnir D., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7843, 1992.

<sup>43</sup> Pinsky M., Avnir D., *Inorg. Chem.*, **37**, 5575, 1998.

<sup>44</sup> Gross D.J., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **93**, 14256, 1993.

donde  $Q_0$  es el vector del centro del poliedro estudiado. La *CSM* definida de la ecuación anterior, es independiente de la posición, de la orientación y del tamaño del poliedro estudiado.

Para realizar la medida de la distorsión continua de la simetría, es necesario seleccionar el poliedro ideal más parecido, situando el centro de los poliedros en el mismo origen y, medir las distancias entre los vértices de uno y otro. En nuestro caso, los cálculos se han llevado a cabo utilizando el programa *SHAPE v1.1a*, desarrollado por Álvarez y col.<sup>45</sup>. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla I.4.

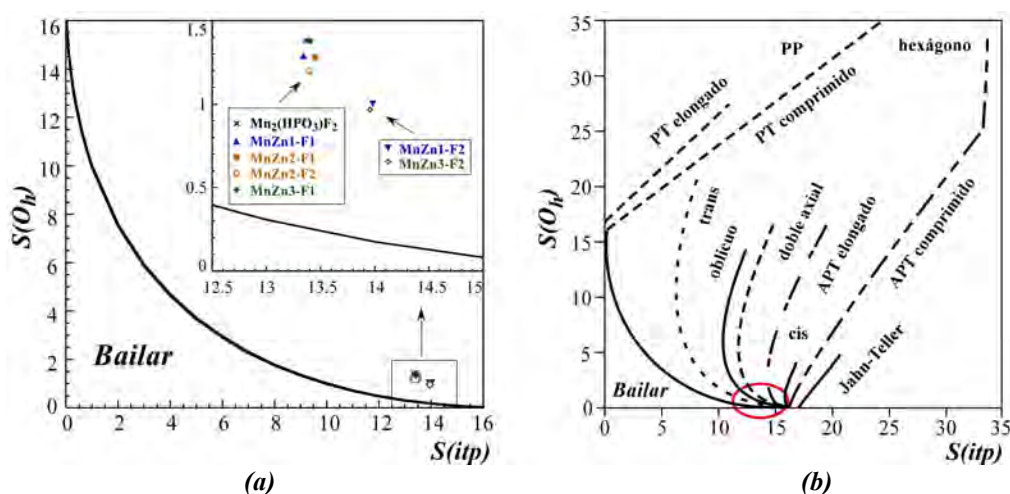
**Tabla I.4.** Valores de la distorsión para los poliedros de coordinación  $[M(1)O_3F_3]$  ( $M = Mn / Mn, Zn$ ) y  $[HP(1)O_3]$  de la fase  $Mn_2(HPO_3)F_2$  y de las fases presentes en las muestras  $MnZn1$ ,  $MnZn2$  y  $MnZn3$ .

Fases	[M(1)O <sub>3</sub> F <sub>3</sub> ]		[HP(1)O <sub>3</sub> ]	
	S(O <sub>h</sub> )	S(itp)	S(T <sub>d</sub> )	S(D <sub>4h</sub> )
<i>Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub></i>	1.380	13.373	0.780	33.394
<i>MnZn1-F1</i>	1.287	13.343	0.798	33.372
<i>MnZn1-F2</i>	1.003	13.981	1.003	31.418
<i>MnZn2-F1</i>	1.281	13.452	1.010	33.461
<i>MnZn2-F2</i>	1.199	13.399	0.904	32.435
<i>MnZn3-F1</i>	1.379	13.410	1.039	33.544
<i>MnZn3-F2</i>	0.967	13.958	1.213	31.600

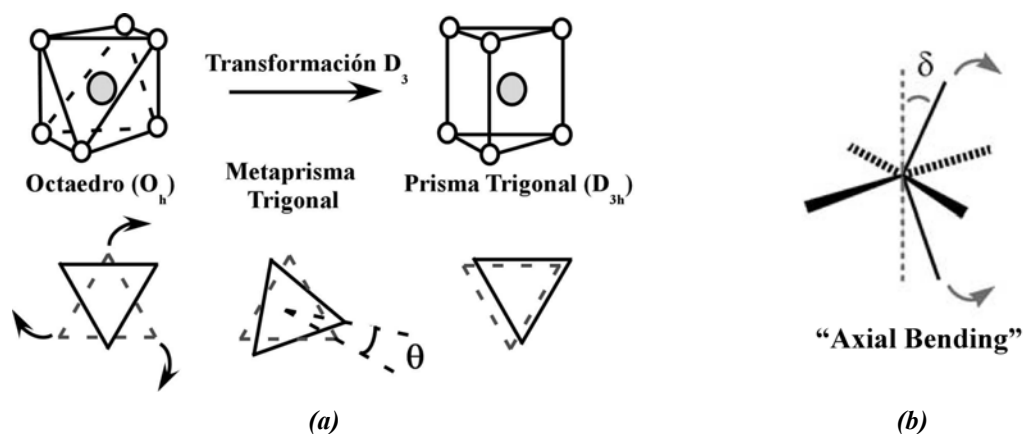
En la Figura I.18(a) se representan los valores de la distorsión (S(O<sub>h</sub>) y S(itp)). Los comportamientos de los octaedros se desvían, ligeramente, de la curva de distorsión de tipo *Bailar*<sup>46</sup>, la cual, atendiendo a la expresión  $\sqrt{S(O_h)} + \sqrt{S(itp)} - 4.16$ , varía entre una simetría octaédrica perfecta (S(O<sub>h</sub>) = 0.00) y una simetría de prisma trigonal perfecta (S(itp) = 0.00) (Figura I.19(a)).

<sup>45</sup> Llunel M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, **2003**.

<sup>46</sup> Álvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, **2002**.



**Figura I.18.** (a) Distorsión de los octaedros  $[MnO_3F_3]$  y  $[(Mn,Zn)O_3F_3]$  pertenecientes a la fase  $Mn_2(HPO_3)F_2$  y a los diferentes términos, de la solución sólida, presentes en las muestras  $MnZn1$ ,  $MnZn2$  y  $MnZn3$ . (b) Diagrama de modos de distorsión de un octaedro  $ML_6$  (APT = antiprisma trigonal, PT = prisma trigonal, PP = pirámide pentagonal).



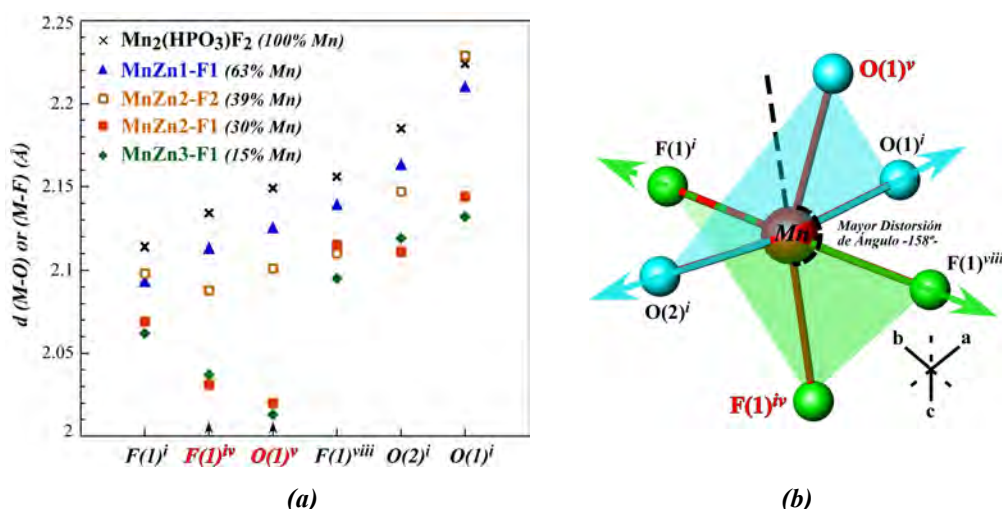
**Figura I.19.** (a) Descripción esquemática del giro trigonal de tipo Bailar para la conversión del octaedro al prisma trigonal en poliedros  $ML_6$ . (b) Distorsión axial de tipo oblicuo para un octaedro.

Esta pequeña desviación de los octaedros, de la distorsión de tipo Bailar hacia la distorsión de inclinación axial de tipo oblicuo (Figuras I.18(b) y I.19(b)) se puede explicar a través del ángulo  $F(1)^y-Mn(1)-O(1)^i$  *trans* de las estructuras de las fases de este estudio de distorsión. Este ángulo difiere bastante de  $180^\circ$ , con un valor de aproximadamente  $158^\circ$ , para la fase  $Mn_2(HPO_3)F_2$  (Figura I.20).

Las fases minoritarias  $MnZn1-F2$  (18,8 % en peso) y  $MnZn3-F2$  (19,8 % en peso) presentan valores de la distorsión de sus octaedros ligeramente diferentes a los de las fases mayoritarias y al de la fase de manganeso pura (Figura I.18(a)). Este hecho puede tener su

explicación, en la falta de estadística de datos en la resolución de los diagramas calculados de estas fases minoritarias.

Al representar en un gráfico la distribución de distancias M-O y M-F ( $M = \text{Mn}, \text{Zn}$ ) de izquierda a derecha con sentido creciente de sus valores, se puede observar que en las fases con mayor contenido en zinc,  $\text{MnZn2-F1}$  y  $\text{MnZn3-F1}$ , los octaedros sufren una redistribución de sus átomos de oxígeno y de flúor coordinados, dando lugar a una distribución diferente de distancias (Mn,Zn)-O y (Mn,Zn)-F. En particular, es de destacar el acortamiento experimentado por los enlaces (Mn,Zn)-O(1)<sup>v</sup> y (Mn,Zn)-F(1)<sup>iv</sup>, cuyas direcciones son más o menos paralelas al eje  $c$  (Fig. I.20). Esta cuestión podría ser de vital importancia en el comportamiento lumínico de las muestras.



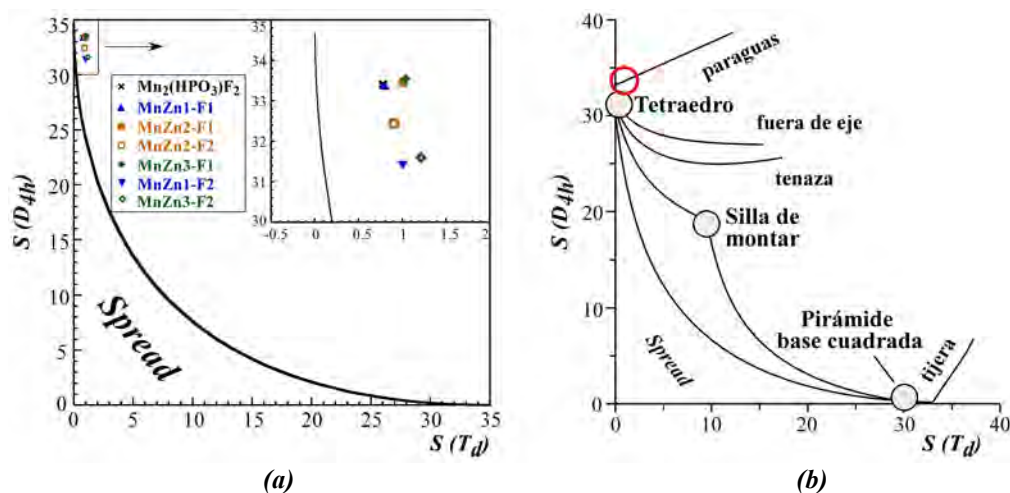
**Figura I.20.** (a) Distribución de las distancias de enlace M-O y M-F en los octaedros  $[\text{MnO}_3\text{F}_3]$  y  $[(\text{Mn,Zn})\text{O}_3\text{F}_3]$  pertenecientes a la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y a las fases mayoritarias  $\text{MnZn1-F1}$ ,  $\text{MnZn2-F1}$ ,  $\text{MnZn2-F2}$  y  $\text{MnZn3-F1}$ . (b) Detalle del octaedro de manganeso.

**Códigos de Simetría:**  $i = x, y, z$ ;  $ii = x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ;  $iii = -x, y+1/2, -z$ ;  $iv = -x+1/2, -y, z+1/2$ ;  $v = -x, -y, -z$ ;  $vi = -x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ;  $vii = x, -y+1/2, z$ ;  $viii = x+1/2, y, -z+1/2$ .

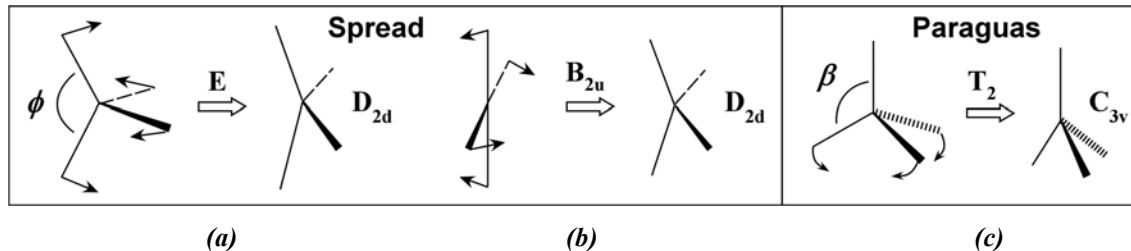
De la misma manera, en la Figura I.21(a) se representan los valores de la distorsión ( $S(D_{4h})$  y  $S(T_d)$ ) de las pirámides  $[\text{HP}(1)\text{O}_3]$  pertenecientes a la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y a los diferentes términos, de la solución sólida, de las muestras  $\text{MnZn1}$ ,  $\text{MnZn2}$  y  $\text{MnZn3}$ . Los comportamientos de las pirámides de fosfito se desvían ligeramente de la curva de distorsión de tipo *Spread*<sup>47</sup> (Figura I.22), la cual, atendiendo a la expresión

<sup>47</sup> Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, 2004.

$\sqrt{S(T_d)} + \sqrt{S(D_{4h})} - 5.92$ , varía entre una simetría tetraédrica perfecta ( $S(T_d) = 0.00$ ) y una simetría plano cuadrada perfecta ( $S(D_{4h}) = 0.00$ ).



**Figura I.21.** (a) Distorsión de las pirámides  $[HP(1)O_3]$  pertenecientes a la fase  $Mn_2(HPO_3)F_2$  y a los diferentes términos, de la solución sólida, de las muestras  $MnZn1$ ,  $MnZn2$  y  $MnZn3$ . (b) Diagrama de modos de distorsión de un poliedro  $ML_4$ .



**Figura I.22.** Descripción<sup>48</sup> esquemática del mecanismo de distorsión de tipo Spread por las operaciones de transformación de simetría (a)  $E$  y (b)  $B_{2u}$  (c) Distorsión de tipo paraguas para un tetraedro.

Esta ligera desviación, de los pseudotetraedros, de la distorsión de tipo Spread hacia la distorsión de tipo paraguas (ver Figura I.21(b)) viene representada en la Figura I.22(c) y, se debe a la diferencia entre el enlace P-H y los enlaces P-O.

<sup>48</sup> Álvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Lluell M., Avnir D., *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1693, 2005.



## I. 4. ESTUDIO TÉRMICO

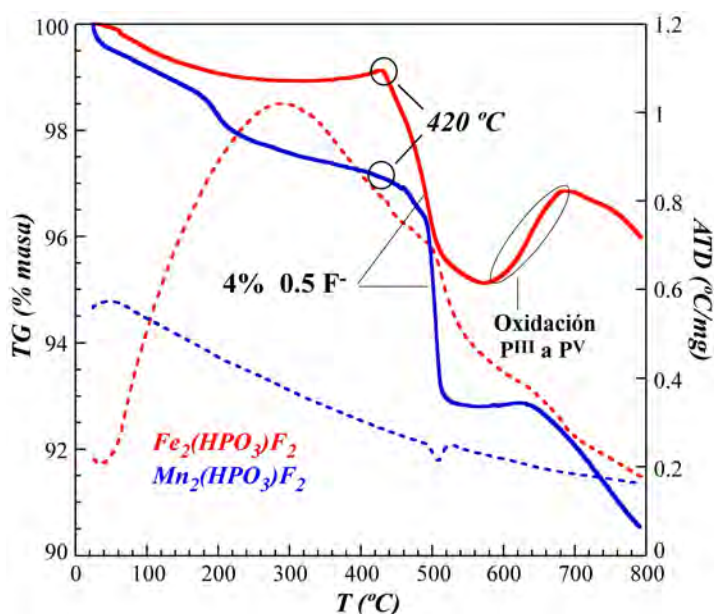
El análisis térmico permite estudiar la evolución térmica de los compuestos sintetizados. Se ha descrito la variación de masa que experimenta la muestra en función de la temperatura, dentro de una atmósfera de argón, mediante la técnica termogravimétrica. A su vez, se ha estudiado la evolución de la cristalinidad de los compuestos con la temperatura mediante termodiffractometría.

### I.4.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las dos fases isoestructurales,  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , se ha llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de argón, con el objetivo de reducir al máximo la oxidación de los compuestos a temperaturas altas.

En la Figura I.23 se muestran los termogramas con las curvas TG (Termogravimétrica) y ATD (Análisis Térmico Diferencial) de los dos fluorofosfitos sometidos a estudio. En el caso de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , se observa que hasta los 210 °C sufre una pérdida de un 2 % de masa, aumentando hasta un 3 % a los 420 °C, atribuible a la eliminación de posibles moléculas de agua adsorbidas por la misma. En el caso de la fase de hierro, se puede observar que hasta 420 °C, el compuesto sólo pierde un 1 % de su masa, asociado al mismo proceso. A continuación, se produce la eliminación del 4 % entre 420 y 525 °C para el fluorofosfito de manganeso y la misma entre 420 y 570 °C para el fluorofosfito de hierro, asignándose, en ambos casos, a la eliminación de 0.5 iones de fluoruro. Alrededor de la temperatura de 580 °C, se observa un aumento brusco de la curva termogravimétrica en la fase de hierro, atribuible a la oxidación del grupo  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  a  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Finalmente, en el fluorofosfito de manganeso, a 630 °C, se observa otra pérdida de masa, que continúa a 800 °C, recogándose como residuo un fosfato de manganeso (II),  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>49</sup> (P2<sub>1</sub>/c (14), a = 8.948(2) Å, b = 10.050(2) Å, c = 24.084(2) Å, β = 120.5°).

<sup>49</sup> Vartanov A., *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **23**, 341, 1978. (Ficha PDF n° 33-901).



**Figura I.23.** Curvas termogravimétricas (TG) y de análisis térmico diferencial (ATD) de las fases  $Mn_2(HPO_3)F_2$  y  $Fe_2(HPO_3)F_2$ , desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

En la fase de hierro, tras la oxidación se produce una pérdida de masa a 680 °C que continúa a 800 °C, temperatura a la cual finaliza el experimento. Aparece una mezcla de residuos constituida por un fosfato de hierro (III) trigonal,  $FePO_4$ <sup>50, 51</sup> ( $P3_12_1$  (152),  $a = 5.019(1)$  Å,  $c = 11.226(2)$  Å,  $\gamma = 120^\circ$ ), un trióxido fosfato de hierro (III),  $Fe_3PO_7$ <sup>52</sup> ( $R3m$  (160),  $a = 8.006(5)$  Å,  $c = 6.863(5)$  Å,  $\gamma = 120^\circ$ ) y, un óxido de hierro (III),  $Fe_2O_3$ <sup>53</sup> ( $R-3c$  (167),  $a = 5.0355(5)$  Å,  $c = 13.7471(7)$  Å,  $\gamma = 120^\circ$ ).

<sup>50</sup> *Golden Book of Phase Transitions*, 1, 1, Wroclaw, Polonia, 2002.

<sup>51</sup> Arnold H., *Z. Crystallogr.*, 177, 139, 1986. (Ficha PDF n° 29-715).

<sup>52</sup> Modaressi A., Courtois A., Gerardin R., Malaman B., Gleitzer C., *J. Solid State Chem.*, 47, 245, 1983. (Ficha PDF n° 37-61).

<sup>53</sup> Maslen E.N., Strel'tsov V.A., Strel'tsova N.R., Ishizawa N., *Acta Crystallogr. B*, 50, 435, 1994.

### ***1.4.2. Análisis Termodifractométrico***

Los termodifractogramas de las fases  $M_2(HPO_3)F_2$  ( $M = Mn, Fe$ ) y de la muestra  $MnZn3$  se han registrado en un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con cámara de alta temperatura (Paar Physica TCU2000) con placa de platino para las muestras y detector Vantec unidimensional de alta velocidad con  $3^\circ$  de apertura angular. Los diagramas de difracción de rayos X sobre muestra policristalina se han recogido, en atmósfera de aire, desde  $30^\circ C$  hasta  $800^\circ C$ , en intervalos de  $15^\circ C$ , empleando una velocidad de calentamiento de  $9^\circ C/min$ . Los difractogramas se han medido utilizando un paso de  $0.033^\circ$  en  $2\theta$  y un tiempo de conteo de 0.4s por paso.

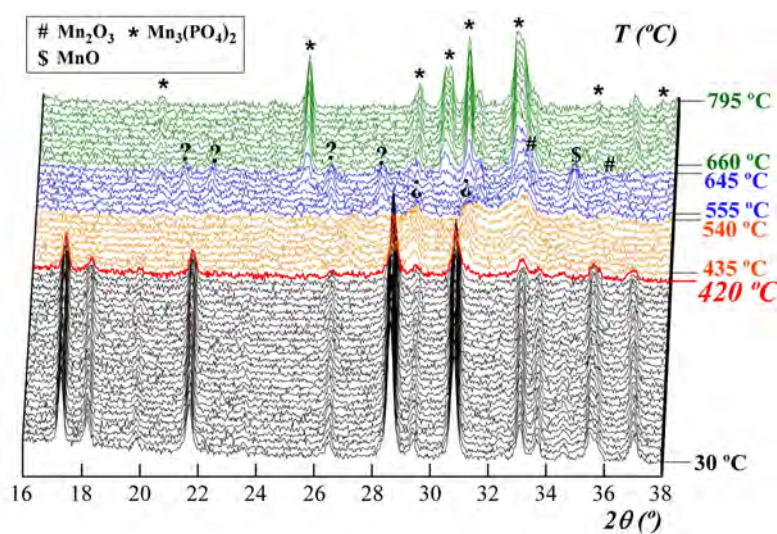
#### ***1.4.2(a). Fase $Mn_2(HPO_3)F_2$***

En el análisis termodifractométrico del fluorofosfito de manganeso (Figura I.24), se observa un límite neto a  $420^\circ C$  asociado a la destrucción térmica de la fase, coincidente, a su vez, con el límite de estabilidad térmica de la fase isoestructural de hierro, momento en el que se produce la pérdida de 0.5 iones de  $F^-$  (observada en la termogravimetría (Figura I.25)). A partir de  $435^\circ C$ , comienza a cristalizar un óxido de manganeso (III) (#),  $Mn_2O_3$ <sup>54</sup>, (I2,3 (199),  $a = 9.41 \text{ \AA}$ ) de baja cristalinidad. También, en este intervalo de temperaturas,  $435$  a  $555^\circ C$ , aparecen dos máximos de difracción ( $\zeta$ ) a  $29.0^\circ$  y  $31.0^\circ$  en  $2\theta$  que no han podido identificarse. A partir de  $555^\circ C$ , cristaliza el óxido de manganeso (II),  $MnO$ <sup>55</sup> (Fm-3m (225),  $a = 4.446(1) \text{ \AA}$ ), el cual se identifica por un solo máximo situado a  $34.6^\circ$  en  $2\theta$  ( $\$$ ) y, desaparece a  $645^\circ C$ , junto con el óxido  $Mn_2O_3$ , anteriormente mencionado. Finalmente, cristaliza un fosfato de manganeso (II) (\*),  $Mn_3(PO_4)_2$ <sup>56</sup> (P2<sub>1</sub>/c,  $a = 8.94(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.04(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.14(12) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 120.8(1)^\circ$ ), el cual permanece como residuo en el análisis termodifractométrico, desde los  $660$  hasta los  $795^\circ C$ .

<sup>54</sup> Zachariassen, W.H., *Skr. Nor. Vidensk.-Akad., Kl. 1: Mat.-Naturvidensk. Kl.*, 1928, 1, 1928. (Ficha PDF n° 1-76-150).

<sup>55</sup> (a) Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., *J. Phys. Chem. Solids*, 53, 141, 1992. (b) Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., *Phase Transition*, 38, 127, 1992. (c) Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., *Proceedings of the Japan Academy*, 55, 43, 1979. (d) Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., *Acta Crystallogr. A*, 36, 904, 1980. (Ficha PDF n° 7-230).

<sup>56</sup> Stephens J.S., Calvo C., *Can. J. Chem.*, 47, 2215, 1969. (Ficha PDF n° 31-827).



**Figura I.24.** Termodiffractometría de la fase  $Mn_2(HPO_3)F_2$  desde temperatura ambiente hasta 795 °C en el intervalo angular de 16 a 38° en  $2\theta$ .

#### I.4.2(b). Fase $Fe_2(HPO_3)F_2$

En el análisis termodiffractométrico del fluorofosfito de hierro, se observa que a partir de 420 °C, empiezan a aparecer pequeños máximos adicionales de otra fase. A la temperatura de 435 °C se produce la destrucción térmica del edificio cristalino del compuesto. El límite térmico de estabilidad del compuesto  $Fe_2(HPO_3)F_2$  es bastante difuso por lo que se ha situado entre 420 °C y 435 °C (Figura I.25.), coincidiendo con la brusca pérdida de masa (0.5 iones de  $F^-$ ) observada en la termogravimetría (Figura I.23). Entre 435 °C y 555 °C se observan dos máximos de difracción (?) a 29.5° y 31.25° en  $2\theta$ , los cuales no se han podido identificar. Entre 570 °C y 675 °C, comienzan a cristalizar los residuos de un fosfato de hierro (III) trigonal (\*),  $FePO_4$ <sup>57,58</sup> ( $P3_12_1$  (152),  $a = 5.019(1)$  Å,  $c = 11.226(2)$  Å,  $\gamma = 120^\circ$ ) y, de un óxido de hierro (III) (#),  $Fe_2O_3$ <sup>59</sup> (R-3ch (167),  $a = 5.0355(5)$  Å,  $c = 13.7471(7)$  Å,  $\gamma = 120^\circ$ ), y a su vez aparecen dos máximos de difracción (‡) a 26.8° y 27.8° en  $2\theta$ , que no han podido ser identificados. Finalmente, a 690 °C, comienza a cristalizar un trióxido fosfato de hierro (III) (\$),  $Fe_3PO_7$ <sup>60</sup> (R3m (160),

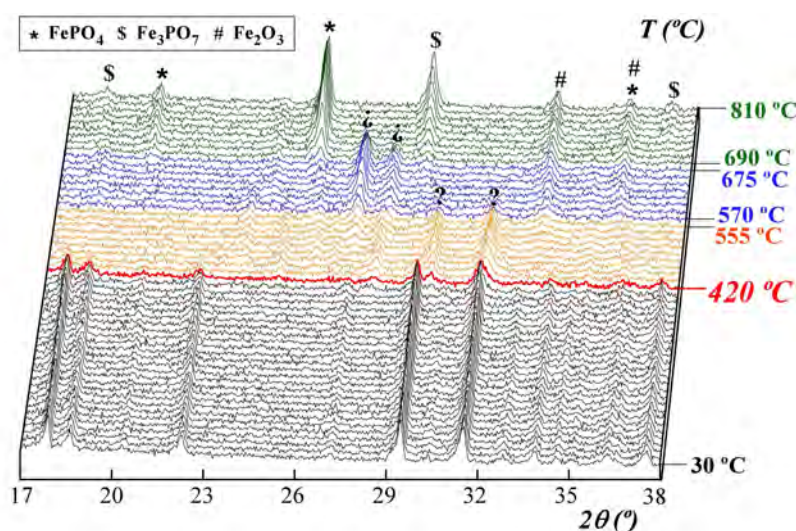
<sup>57</sup> *Golden Book of Phase Transitions*, 1, 1, Wroclaw, Polonia, 2002.

<sup>58</sup> Arnold H., *Z. Crystallogr.*, **177**, 139, 1986. (Ficha PDF n° 29-715).

<sup>59</sup> Maslen E.N., Strel'tsov V.A., Strel'tsova N.R., Ishizawa N., *Acta Crystallogr. B*, **50**, 435, 1994.

<sup>60</sup> Modaresi A., Courtois A., Gerardin R., Malaman B., Gleitzer C., *J. Solid State Chem.*, **47**, 245, 1983. (Ficha PDF n° 37-61).

$a = 8.006(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.863(5) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ), el cual coexiste junto con los residuos anteriormente mencionados,  $\text{FePO}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , hasta los  $810 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual finaliza el experimento. Debemos mencionar que la caracterización de las fases que aparecen durante el proceso térmico es complicada debido al fenómeno de fluorescencia de rayos X producido por la presencia del catión  $\text{Fe}^{2+}$  en la estructura, ya que eleva el fondo de los difractogramas y enmascara la intensidad de los máximos de difracción, dificultando su identificación.



**Figura I.25.** Termodifractometría de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  desde temperatura ambiente hasta  $810 \text{ }^\circ\text{C}$  en el intervalo angular de  $17$  a  $38^\circ$  en  $2\theta$ .

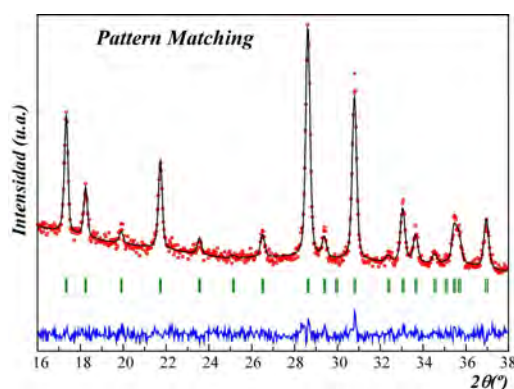
En la Tabla I.5 se recogen los residuos observados durante los análisis termodifractométricos de las fases  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ). Se aprecia que, mientras en el análisis térmico de la fase de hierro, cristaliza un fosfato de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{FePO}_4$ , por oxidación del grupo  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  a  $(\text{PO}_4)^{3-}$  en el intervalo de temperaturas de  $570$  a  $675 \text{ }^\circ\text{C}$ , en la fase de manganeso no se observa el mismo comportamiento. Finalmente, en el último intervalo térmico de los análisis de las dos fases (de  $690$  a  $810 \text{ }^\circ\text{C}$  y, de  $660$  a  $795 \text{ }^\circ\text{C}$  en la fase de hierro y de manganeso, respectivamente) podemos observar que, en la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , todos los residuos presentan el hierro en estado de oxidación  $3+$ , mientras que, en la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , el residuo final, un fosfato de manganeso, presenta el metal en estado de oxidación  $2+$ .

**Tabla I.5.** Residuos de la termodifractometría de las fases  $M_2(HPO_3)F_2$  ( $M = Mn, Fe$ ) en los intervalos de temperatura definidos.

<i>Intervalo de <math>T^a</math> / Residuos</i>	<b>435 °C – 540 °C</b>	<b>555 °C – 645 °C</b>	<b>660 °C – 795 °C</b>
<b><math>Mn_2(HPO_3)F_2</math></b>	$Mn^{III}O_3$	$Mn^{III}O_3$ $Mn^{II}O$	$Mn^{II}_3(PO_4)_2$
<i>Intervalo de <math>T^a</math> / Residuos</i>	<b>435 °C – 555 °C</b>	<b>570 °C - 675 °C</b>	<b>690 °C – 810 °C</b>
<b><math>Fe_2(HPO_3)F_2</math></b>	¿?	$Fe^{III}PO_4$ $Fe_2^{III}O_3$	$Fe_3^{III}PO_7$ $Fe^{III}PO_4$ $Fe_2^{III}O_3$

Con objeto de determinar el límite de estabilidad térmico de los compuestos se ha realizado el análisis de los diagramas de difracción mediante el programa FULLPROF<sup>61</sup>. Se han llevado a cabo afinamientos cíclicos de los parámetros de celda y, por lo tanto, del volumen de celda, desde temperatura ambiente hasta los 435 °C. En primer lugar, se han realizado los correspondientes afinamientos de perfil completo sin modelo estructural (Pattern Matching) de los diagramas de difracción recogidos a temperatura ambiente.

En la fase  $Mn_2(HPO_3)F_2$  no ha sido necesario realizar un afinamiento Rietveld del difractograma recogido a temperatura ambiente, ya que llevando a cabo el análisis de perfil completo sin modelo estructural (Pattern Matching) (Figura I.26), el diagrama calculado registra todas las reflexiones observadas.

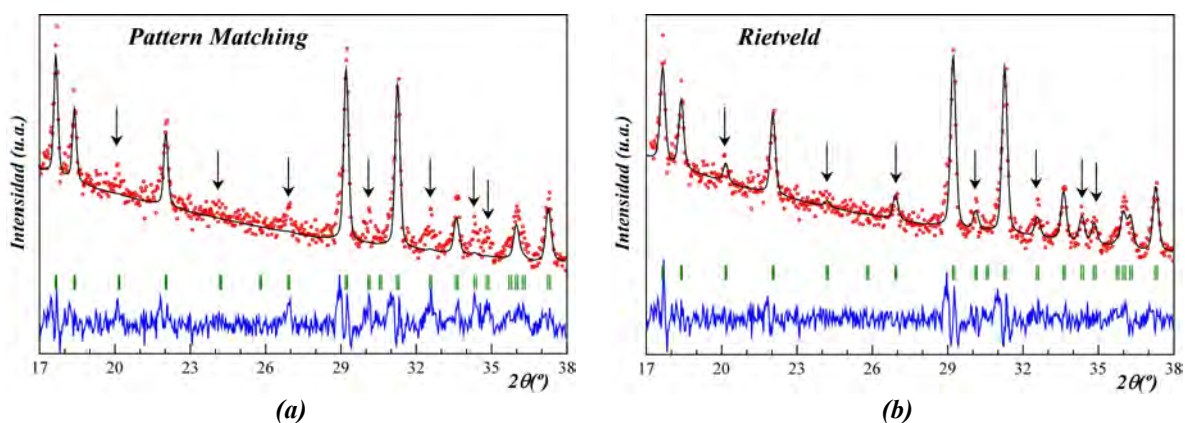


**Figura I.26.** Análisis de perfil completo sin modelo estructural (Pattern Matching) del diagrama de difracción obtenido a  $T^a$  ambiente perteneciente al análisis termodifractométrico del fosfito  $Mn_2(HPO_3)F_2$  en el intervalo angular de medida de 16 a 38° en  $2\theta$ .

<sup>61</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, “Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns”, 1994.



En el caso de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  se observa que el diagrama calculado recoge únicamente los máximos de difracción más intensos, ignorando los menos intensos del diagrama experimental (Figura I.27(a)). Por ello, se ha realizado el afinamiento del mismo diagrama, en este caso, con el modelo estructural obtenido de la toma de difracción de rayos X sobre el monocristal de la fase en cuestión. Como se observa en la Figura I.27(b), los máximos de difracción con menor intensidad del diagrama observado se calculan en el diagrama teórico, introduciendo el modelo estructural de la fase de hierro(II), siendo necesario el uso de un factor isotrópico común para todos los átomos. Cabe reseñar que el afinamiento del parámetro de orientación preferente de las reflexiones (011) mejora la diferencia entre el diagrama observado y el calculado del difractograma de partida, a temperatura ambiente.



**Figura I.27.** (a) Análisis de perfil completo sin modelo estructural (*Pattern Matching*) y (b) Afinamiento con modelo estructural (*método Rietveld*) del diagrama de difracción, obtenido a  $T^a$  ambiente, perteneciente al análisis termodifracométrico del fosfito  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  en el intervalo angular de medida de 17 a 38° en  $2\theta$ .

Durante el afinamiento cíclico se han afinado el factor de escala, los parámetros de celda y los puntos de *background*, siendo imprescindible, el afinamiento de estos últimos para la correcta finalización del mismo, para la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . Para la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , únicamente ha sido necesario afinar los parámetros de celda. En la Figura I.28 se muestran las evoluciones térmicas de los parámetros de celda y del volumen, de las dos fases, entre los 30 y los 435 °C de temperatura.

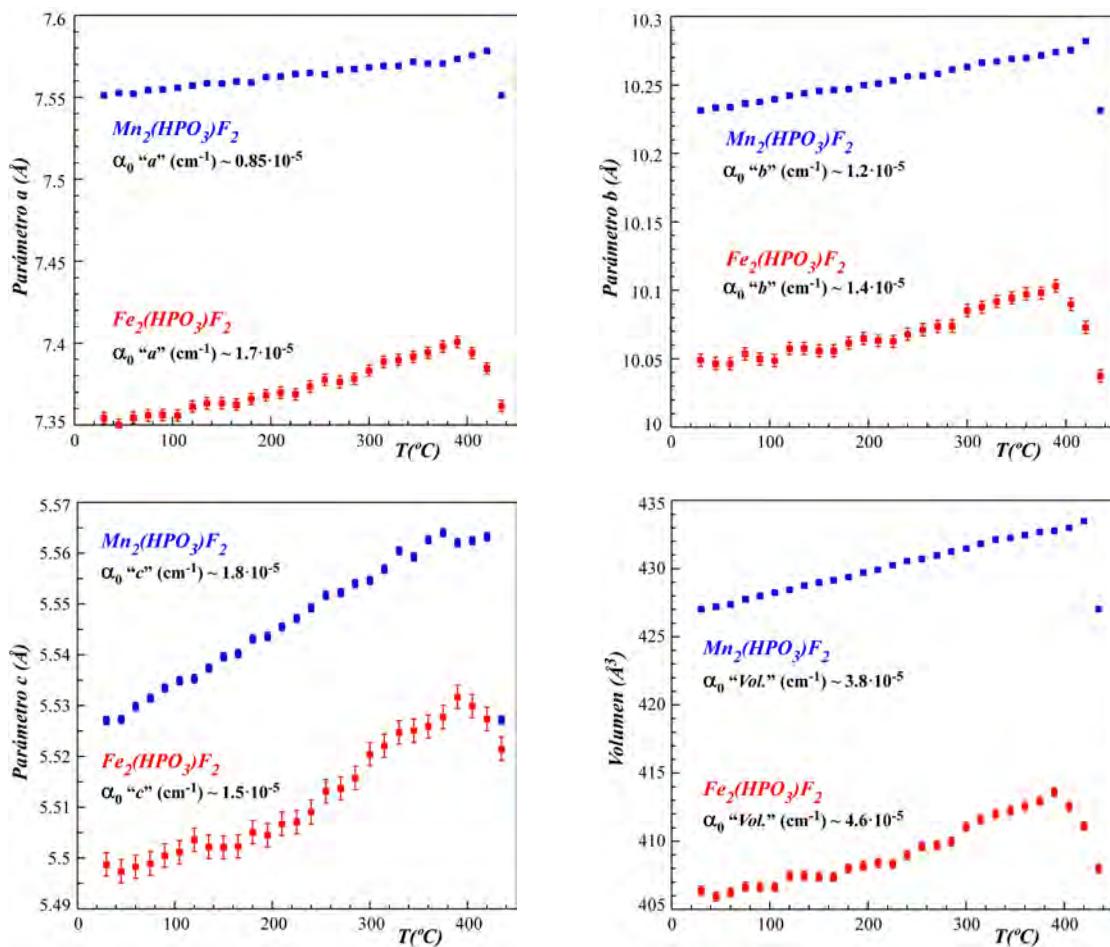


Figura I.28. Evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda, entre 30 y 435 °C.

En todos ellos, se observa una tendencia clara de aumento de sus valores con el aumento de la temperatura hasta los 420 °C en la fase de manganeso y, hasta los 390 °C en la fase de hierro, temperaturas a partir de las cuales se produce un descenso brusco de los mismos. Por lo tanto, el límite térmico de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , detectado, en el análisis termodifractométrico, a 420 °C (Figura I.24), coincide con el cambio en la evolución térmica de los parámetros. Sin embargo el análisis de la evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  marca el comienzo, a 390 °C, del colapso del edificio cristalino, cuya destrucción total no se da hasta los 420 °C, donde se observa la desaparición de sus máximos en la termodifractometría (Figura I. 25).

Se ha medido el coeficiente de expansión térmica de los parámetros de celda de los dos compuestos, con los datos obtenidos del estudio termodifractométrico. Para ello, se ha utilizado la fórmula  $V(T) = V_{\text{Tr}} \exp[\alpha_0(T-\text{Tr})]$ , en la que  $V_{\text{Tr}} = \text{Volumen}$  a la temperatura



de referencia o inicial ( $t^a$  ambiente) y  $\alpha_0$  = coeficiente de expansión térmica, propuesta por Fei <sup>62</sup>.

**Tabla I.6** Coeficientes de expansión térmica de los parámetros y del volumen de celda de los compuestos  $M_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ).

	$\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$	$\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$
$\alpha_0 a$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$0.85 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_0 b$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_0 c$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_0 V$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ )	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$

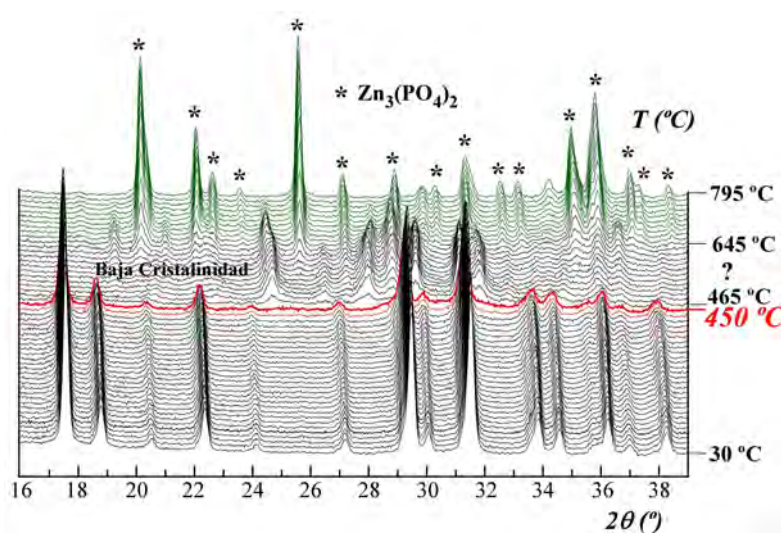
Los coeficientes de expansión térmica de los parámetros y del volumen de celda del compuesto  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , se han calculado de forma, exclusivamente, cualitativa y no cuantitativa debido a su variación no lineal, siendo más representativos los obtenidos para el compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  (ver Tabla I.6).

#### **I.4.2(c). Muestra MnZn3**

También se ha realizado una termodifracometría de la muestra con mayor contenido en zinc en el *bulk*,  $\text{MnZn3}$  (~79.1 % Zn) (Figura I.29), con el objeto de determinar el comportamiento térmico de los dos miembros intermedios de la solución sólida,  $\text{MnZn3-F1}$  y  $\text{MnZn3-F2}$ , presentes en la muestra. A simple vista, se observa que, al menos, la fase mayoritaria y con más cantidad de zinc,  $\text{MnZn3-F1}$  (85(4) % Zn), presenta una mayor cristalinidad que la fase de manganeso pura, llegando a observarse los máximos hasta los 450 °C de temperatura, límite ligeramente superior al observado en las termodifracometría de las fases de hierro y manganeso, el cuál se encuentra a 420 °C. Por lo tanto, se puede decir que la inserción de zinc en la estructura cristalina del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , mejora la cristalinidad y la estabilidad térmica de la estructura resultante. En el intervalo de temperaturas de 465 a 645 °C, entre 24 y 32° en  $2\theta$ , principalmente, se observa una serie de máximos pertenecientes a uno o varios compuestos de baja cristalinidad, cuya identificación no ha sido posible. Finalmente, se ha recogido un residuo

<sup>62</sup> Fei, Y., in: Ahrens, T. J. (Ed.), AGU Reference Shelf 2: *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, 1995.

isoestructural al fosfato de zinc (II),  $Zn_3(PO_4)_2$ <sup>63</sup> ( $P2_1/n$  (14),  $a = 7.5490$ ,  $b = 8.4990$ ,  $c = 5.0491$  Å,  $\beta = 95.03^\circ$ ).

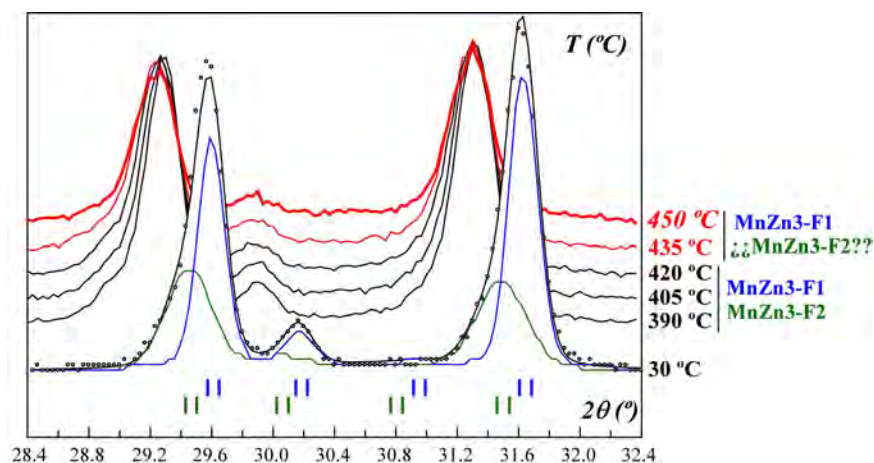


**Figura I.29.** Termodiffractometría de la muestra  $MnZn3$  desde temperatura ambiente hasta  $795$  °C en el intervalo angular de  $16$  a  $38^\circ$  en  $2\theta$ .

Se ha realizado un afinamiento Rietveld del difractograma, recogido a temperatura ambiente, de la termodiffractometría de la muestra  $MnZn3$ . Se ha utilizado el modelo estructural obtenido tras el análisis Rietveld realizado con radiación  $CuK_{\alpha 1}$  (ver Figura I.16) y únicamente se han afinado los parámetros de perfil, determinándose los diagramas calculados para las fases  $MnZn3-F1$  y  $MnZn3-F2$  presentes en la muestra. En la Figura I.30, se muestran los diagramas de difracción recogidos a temperaturas cercanas a la del límite térmico de las fases. Se puede observar que hasta los  $420$  °C, los máximos principales pertenecientes a la fase mayoritaria  $MnZn3-F1$ , situados a  $29.6$  y  $31.6^\circ$  en  $2\theta$ , siguen presentando, de forma solapada, máximos de baja intensidad y fuerte anchura a media altura, situados a ángulos  $2\theta$  menores, los cuales pertenecen a la fase minoritaria  $MnZn3-F2$  con parámetros de celda ligeramente mayores. A  $435$  y  $450$  °C se siguen observando los máximos más intensos pertenecientes a la fase mayoritaria  $MnZn3-F1$ , pero la resolución y cristalinidad de la muestra, a estas temperaturas, no permite discernir si la fase minoritaria  $MnZn3-F2$  aún está presente. Sin embargo, como aproximación, se puede

<sup>63</sup> *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, 16, 83, 1979. (Ficha PDF n° 30-1490).

decir que los dos términos de la solución sólida  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  presentes en la muestra *MnZn3*, muestran comportamientos térmicos muy similares.



**Figura I.30.** Diagramas calculados, a temperatura ambiente, de las fases *MnZn3-F1* y *MnZn3-F2*. Detalle de los difractogramas próximos al límite de estabilidad térmico de la muestra *MnZn3*.

## 1.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

El estudio espectroscópico realizado abarca las siguientes técnicas: espectroscopia infrarroja, espectroscopia en la región del ultravioleta – visible (reflectancia difusa), luminiscencia y espectroscopia Mössbauer. La espectroscopia infrarroja de los fluorofosfitos de manganeso (II) y de hierro (II), y de los diferentes miembros intermedios de la solución sólida  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , presentes en las muestras *MnZn1*, *MnZn2* y *MnZn3*, nos aporta información, principalmente, sobre los modos de vibración P-O y, muy importante, sobre la presencia del enlace P-H (grupo  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ ). La reflectancia difusa de las fases  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ), nos da información sobre los estados de oxidación de los metales, así como sobre sus entornos de coordinación. Las propiedades luminiscentes de los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  muestran emisión en el color rojo con la existencia de fenómenos de *quenching térmico* por concentración. La inserción de zinc en la estructura de este compuesto, mejora la eficiencia lumínica y aumenta los tiempos de vida de la emisión. Por último, la espectroscopia Mössbauer de la fase de hierro, revela el estado de oxidación de los átomos de hierro y hace distinciones entre átomos de hierro cristalográficamente independientes.

### I.5.1. Espectroscopia Infrarroja

Se han caracterizado las fases  $M_2(HPO_3)F_2$  ( $M = Mn, Fe$ ) mediante espectroscopia infrarroja <sup>64</sup> en un espectrómetro JASCO FT-IR 6100 con transformada de Fourier, en el intervalo de números de onda de 4000 a 400  $cm^{-1}$ . Para ello, se han utilizado pastillas de KBr con una concentración de un 1% de las fases de estudio. En la Figura I.31 se muestra el espectro infrarrojo de las dos fases, en el que se observa la presencia de las bandas correspondientes al grupo fosfito. La ausencia de bandas correspondientes a enlaces C-C, C-N, C-H ó N-H, nos indica que la molécula orgánica 2-metilpiperazina, utilizada en la síntesis, no forma parte de la estructura.

La asignación de las bandas se ha realizado a partir del trabajo de Chung y col. <sup>65, 66</sup>, en el que se contempla el estudio espectroscópico de un fosfito tridimensional de fórmula  $Mn(HPO_3)$ . La asignación de las bandas de los espectros correspondientes a las fases  $M_2(HPO_3)F_2$  ( $M = Mn, Fe$ ) se muestra en la Tabla I.7.

**Tabla I.7.** Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de las fases  $M_2(HPO_3)F_2$  ( $M = Mn, Fe$ ).

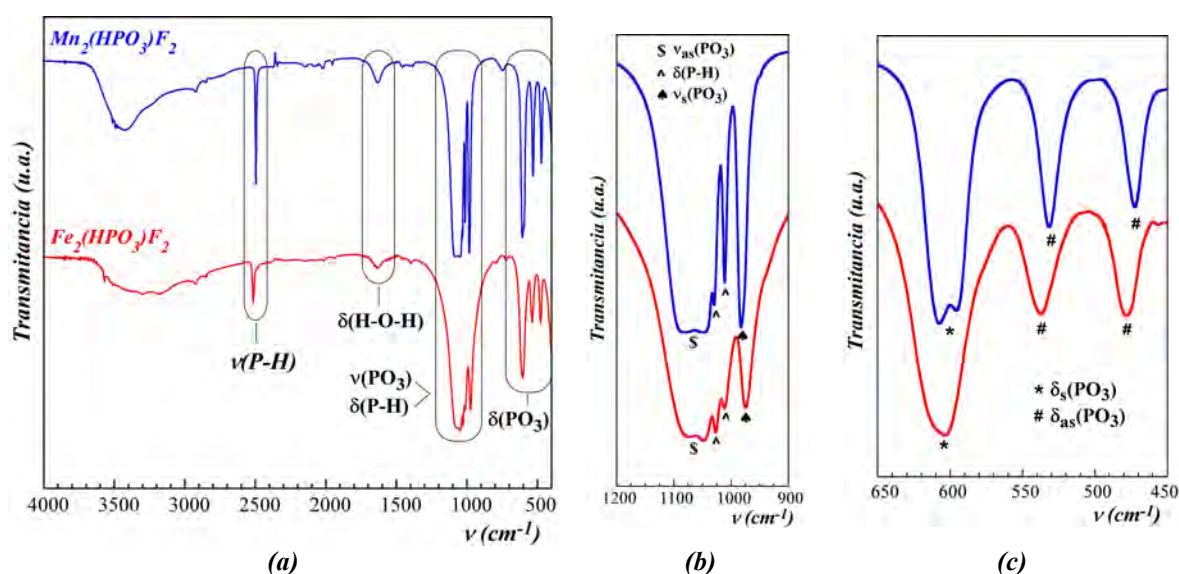
Banda ( $cm^{-1}$ )	$Mn_2(HPO_3)F_2$	$Fe_2(HPO_3)F_2$
$\nu(P-H)$	2495 <i>fs</i>	2515 <i>ds</i>
$\nu_{as}(PO_3)$	1070 <i>fa</i>	1060 <i>fa</i>
$\delta(P-H)$	1030, 1015 <i>fs</i>	1030, 1015 <i>fs</i>
$\nu_s(PO_3)$	980 <i>fs</i>	970 <i>ms</i>
$\delta_s(PO_3)$	600 <i>fs</i>	605 <i>fs</i>
$\delta_{as}(PO_3)$	530, 470 <i>ms</i>	535, 480 <i>ms</i>

Las bandas se denotan como: *f* = fuerte, *m* = media, *d* = débil, *s* = estrecha, *a* = ancha,  $\nu$  = vibración de tensión,  $\delta$  = vibración de deformación.

<sup>64</sup> Nakamoto K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Ed. John Willey & Sons, New York, 1997.

<sup>65</sup> Chung U-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Jubera V., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **178**, 2913, 2005.

<sup>66</sup> Tsuboi M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1351, 1957.



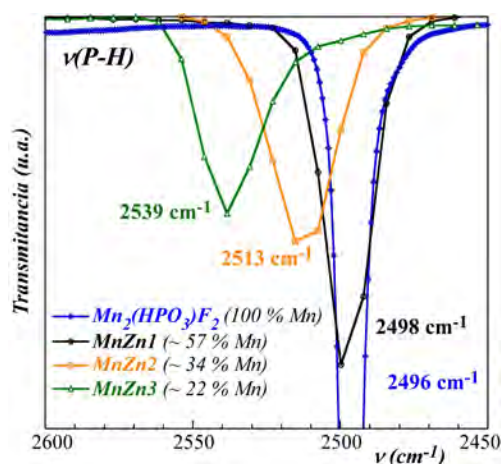
**Figura 1.31.** (a) Espectro infrarrojo correspondiente a las fases  $M_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ). Detalle de las bandas presentes en el intervalo de números de onda de (b) 900 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  y de (c) 650 a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

Las bandas anchas situadas a 3500  $\text{cm}^{-1}$  y a 1640  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los modos vibracionales de tensión y de deformación, respectivamente, del enlace O-H, cuya presencia se explica dadas las moléculas de agua adsorbidas por el compuesto, o por el KBr, el cual es muy higroscópico.

En torno a 2500  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda estrecha correspondiente al modo vibracional de tensión ( $\nu$ ) del enlace P-H del fosfito. Esta banda permite diferenciar el grupo  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  del grupo  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . Además, dado su carácter no degenerado, la presencia de una única banda en el espectro, indica la existencia de un único grupo fosfito, cristalográficamente independiente, en cada una de las estructuras. A frecuencias más bajas, aparecen las bandas correspondientes a los modos vibracionales de tensión asimétrica ( $\nu_{\text{as}}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$  ( $\sim 1065 \text{ cm}^{-1}$ ), de deformación ( $\delta$ ) del enlace P-H (1030 y 1015  $\text{cm}^{-1}$ ) y de vibración simétrica ( $\nu_{\text{s}}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$  ( $\sim 975 \text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, en la zona de menores energías, están presentes las bandas de deformación simétrica ( $\delta_{\text{s}}$ ) ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $\delta_{\text{as}}$ ) ( $\sim 530$  y 470  $\text{cm}^{-1}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$ .

A su vez, se han registrado los espectros de infrarrojo de las muestras  $\text{MnZn1}$ ,  $\text{MnZn2}$  y  $\text{MnZn3}$ , los cuales son casi idénticos al de la fase de manganeso pura. A pesar de la similitud entre ellos, se observa que las bandas correspondientes a los modos

vibracionales de tensión  $\nu(\text{P-H})$ , experimentan un ensanchamiento y desplazamiento hacia números de onda mayores a medida que aumenta el contenido de zinc en el *bulk* de las muestras. El ensanchamiento se debe al solapamiento de las bandas correspondientes a los, ligeramente, diferentes, modos vibracionales  $\nu(\text{P-H})$  de los grupos fosfito de los dos miembros de las solución sólida presentes en cada muestra. Por otra parte, se considera que el desplazamiento de las bandas se debe a la progresiva sustitución de cationes  $\text{Mn}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$ , que induce, también, a la distorsión de los grupos fosfito (Figura I.32).



**Figura I.32.** Detalle del desplazamiento de la banda correspondiente al modo vibracional de tensión ( $\nu$ ) del enlace P-H de los grupos fosfito de las muestras MnZn1, MnZn2 y MnZn3.

### ***1.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)***

Se han registrado los espectros de reflectancia difusa de las fases  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ), en los que se pueden observar las bandas de absorción de los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### ***1.5.2(a). Fase $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$***

Las medidas de reflectancia difusa del fluorofosfito  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  se han realizado en el Servicio Central de Análisis de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 (versión 1.12).

En el espectro de absorción del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , presentado en la Figura I.33, se observa una serie de bandas poco intensas del catión  $\text{Mn}^{2+}$  en un entorno de

coordinación octaédrico, asignables a las transiciones electrónicas  $d-d$ <sup>67</sup> desde el nivel fundamental  ${}^6\text{A}_{1g}({}^6\text{S})$  a los niveles excitados  ${}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{G})$  ( $19385 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{G})$  ( $23300 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4\text{A}_{1g}$ ,  ${}^4\text{E}_g$  ( ${}^4\text{G}$ ) ( $24950 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{D})$  ( $28450 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4\text{E}_g({}^4\text{D})$  ( $29700 \text{ cm}^{-1}$ ). Todas estas transiciones son prohibidas de espín siendo las responsables de las absorciones, poco intensas, que confieren una ligera tonalidad rosa a este compuesto.

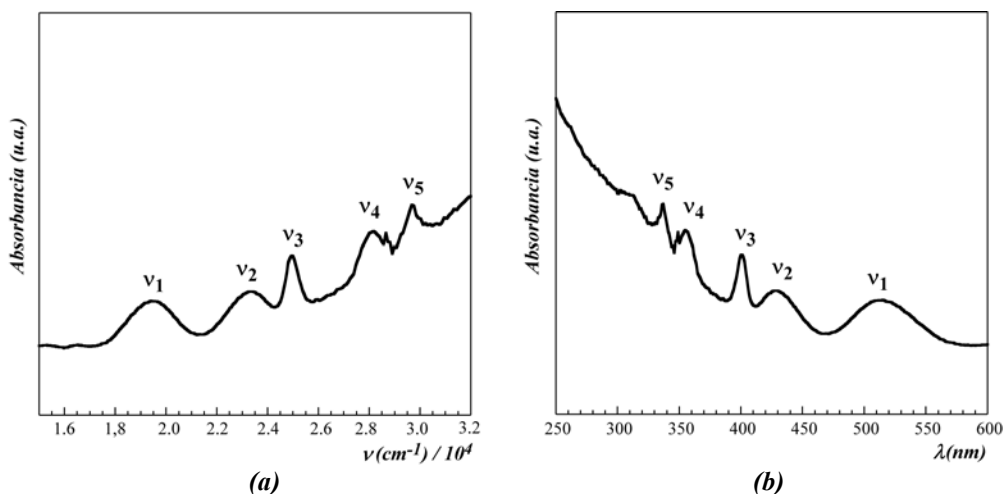


Figura I.33. Espectros de reflectancia difusa de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  en función (a) del nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y (b) de la longitud de onda (nm).

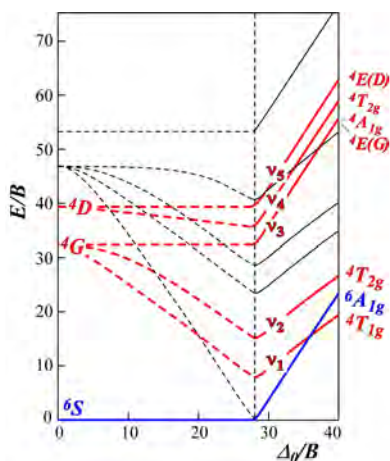


Figura I.34. Diagrama de niveles de energía para un sistema con configuración  $d^5$  y coordinación octaédrica.

La asignación de estas bandas, recogida en la Tabla I.8, se ha realizado según el diagrama de niveles de energía de Tanabe-Sugano (Figura I.34) para un sistema con configuración  $d^5$  de alto espín<sup>68</sup>. Las transiciones marcadas en rojo corresponden a las prohibidas observadas en el espectro de excitación.

<sup>67</sup> Lever A.B.P., “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, 1984.

<sup>68</sup> Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, 766, 1954.



En la Tabla I.8 se recogen las posiciones de las bandas observadas, asignadas a las transiciones electrónicas correspondientes, junto con las ecuaciones utilizadas para determinar los parámetros de *Racah*, *B* y *C* y, el valor de  $\langle Dq \rangle$  de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

**Tabla I.8.** Asignación de las bandas de reflectancia difusa junto con las ecuaciones correspondientes a las transiciones electrónicas observadas en la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

Banda	Transición	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ecuación
$\nu_1$	${}^4T_{1g}({}^4G) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$	515	19385	$-10Dq + 10B + 6C - (26B^2/10Dq)$
$\nu_2$	${}^4T_{2g}({}^4G) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$	430	23300	$-10Dq + 18B + 6C - (38B^2/10Dq)$
$\nu_3$	${}^4A_{1g}, {}^4E_g({}^4G) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$	400	24950	$10B + 5C$
$\nu_4$	${}^4T_{2g}({}^4D) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$	350	28450	$13B + 5C$
$\nu_5$	${}^4E_g({}^4D) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$	340	29700	$17B + 5C$

Los valores del parámetro de desdoblamiento del campo cristalino  $Dq$  y de los parámetros de *Racah*,  $B$  y  $C$ , se han calculado a partir de las ecuaciones correspondientes a las transiciones  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_3$ , ya que utilizando cualquier otra combinación de ecuaciones se obtienen valores de  $B$  erróneos. Los valores de *Racah* obtenidos son  $B = 680 \text{ cm}^{-1}$  y  $C = 3635 \text{ cm}^{-1}$ , con un parámetro  $Dq = 760 \text{ cm}^{-1}$ . El cociente  $Dq/B > 1$  está de acuerdo con una coordinación octaédrica del catión  $\text{Mn}^{2+}$ . El valor de  $B$  es, aproximadamente, el 70 % del correspondiente al del ión libre ( $960 \text{ cm}^{-1}$ ), lo cual indica un grado de covalencia notable para los enlaces Mn-O.

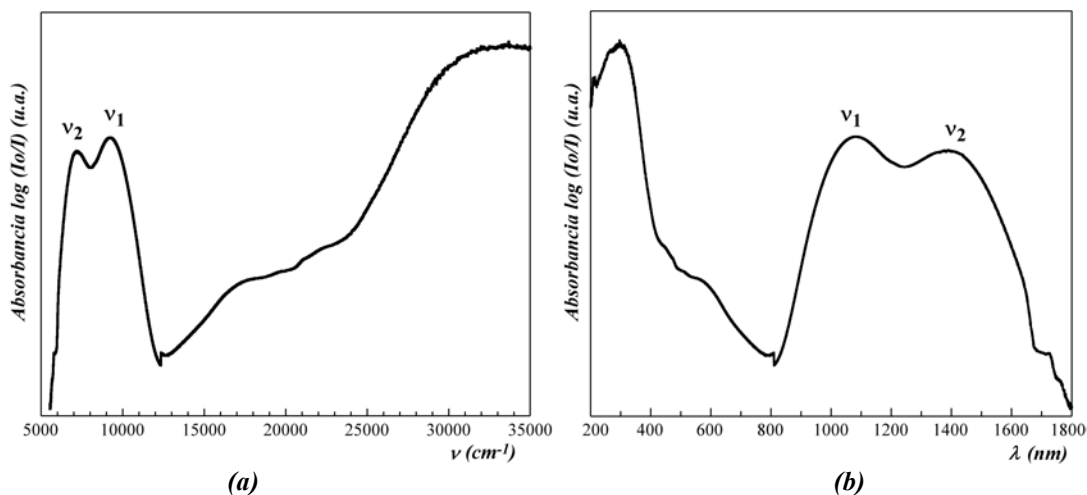
Es de destacar que la anchura de las bandas espectrales, debidas a las transiciones  $d-d$ , es proporcional a la pendiente del estado excitado respecto al estado fundamental. La comparación entre el espectro de absorción (Fig. I.33) y el diagrama de niveles de energía de un sistema  $d^5$  (Fig. I.34) satisface dicha expectativa. De hecho, de acuerdo con los resultados experimentales, las bandas más estrechas se corresponden con las transiciones  ${}^6A_1({}^6S) \rightarrow ({}^4E({}^4D), {}^4E({}^4G))$ , con pendiente cero (frecuencias  $\nu_3$  y  $\nu_5$  en la Fig. I.33).

### I.5.2(b). Fase $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$

Las medidas de reflectancia difusa del fluorofosfito  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  se han realizado en el Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada (CITIMAC), en la Universidad de Cantabria, Santander, en un espectrofotómetro Cary 600i.

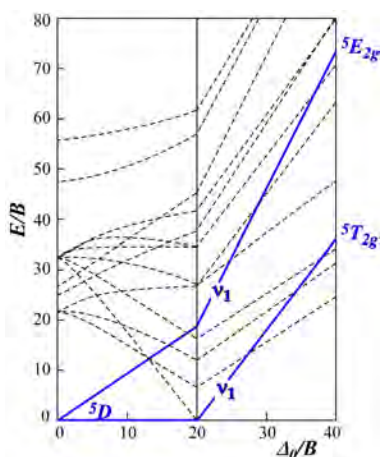


En el espectro de absorción del compuesto  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , se observan dos bandas características del catión  $\text{Fe}^{2+}$  en un entorno octaédrico con números de onda  $\nu_1 = 9240 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_2 = 7190 \text{ cm}^{-1}$  (Figura I.35(a) y (b)).



**Figura I.35.** Espectros de reflectancia difusa de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  en función (a) del n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y (b) de la longitud de onda (nm).

Dichas bandas corresponden a la transición electrónica permitida de espín entre el estado fundamental  ${}^5\text{T}_{2g}(\text{5D})$  y el estado excitado  ${}^5\text{E}_{2g}(\text{5D})$ , según el diagrama de niveles de energía para un sistema con configuración electrónica  $d^6$  de alto espín <sup>69</sup> (Figura I.36).



**Figura I.36.** Diagrama de niveles de energía para un sistema con configuración  $d^6$  y coordinación octaédrica. En color azul, se muestran los niveles en los que se dan las transiciones electrónicas permitidas de espín.

<sup>69</sup> Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, 766, 1954.

La aparición de estas dos bandas en el espectro es el resultado del desdoblamiento del estado fundamental  ${}^5T_{2g}(5D)$  causado por la distorsión del octaedro metálico.

El diagrama de niveles de energía correspondiente al catión  $Fe^{2+}$  indica que la transición electrónica observada entre el estado fundamental  ${}^5T_{2g}(5D)$  y el estado excitado  ${}^5E_{2g}(5D)$ , es la única permitida de espín, y su energía corresponde, directamente, al desdoblamiento por el campo cristalino,  $Dq$ . Por lo tanto, la media de las energías de estas dos bandas ha permitido calcular el valor medio del parámetro de desdoblamiento cristalino ( $Dq$ ), siendo éste de  $820\text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla I.9 se recogen las posiciones de las bandas observadas, asignadas a la transición electrónica correspondiente, junto con la ecuación utilizada para determinar el valor de  $\langle Dq \rangle$  de la fase  $Fe_2(HPO_3)F_2$ .

**Tabla I.9.** Asignación de las bandas de reflectancia difusa, con la ecuación utilizada para la transición electrónica y el valor de  $Dq$  para la fase  $Fe_2(HPO_3)F_2$ .

Banda	Transición	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Ecuación	$Dq$ ( $cm^{-1}$ )	$\langle Dq \rangle$ ( $cm^{-1}$ )
$\nu_1$	${}^5E_{2g}(5D) \leftarrow {}^5T_{2g}(5D)$	1080	9240	$6Dq - (-4Dq)$	925	820
$\nu_2$		1390	7190		719	

Este resultado se encuentra dentro del intervalo habitual de valores para compuestos de hierro (II) en una simetría octaédrica distorsionada de alto espín <sup>70</sup>.

<sup>70</sup> Goldman D.S., Rossman G., *Am. Mineral.*, **62**, 151, 1977.

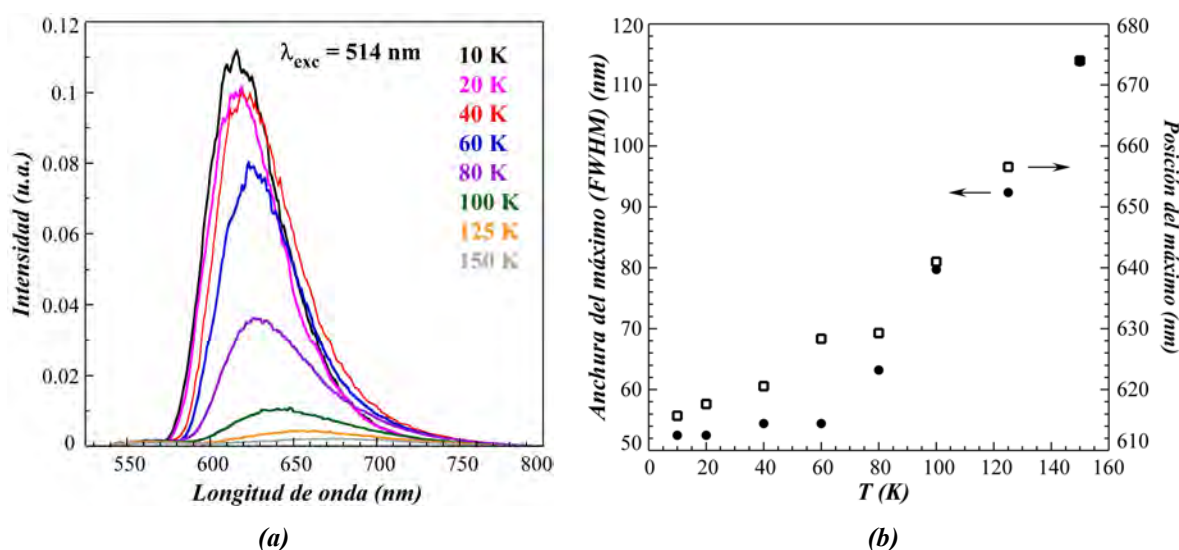
### ***1.5.3. Luminiscencia***

Se ha realizado el estudio de la luminiscencia del catión  $\text{Mn}^{2+}$  en la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)_2$  y en las muestras *MnZn1*, *MnZn2* y *MnZn3*, las cuales se componen de diferentes miembros de composición intermedia de la solución sólida finita de fórmula  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)_2$ .

#### ***1.5.3(a). Fase $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)_2$***

El estudio de la luminiscencia del  $\text{Mn}^{2+}$  en el compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)_2$  se ha realizado a diferentes temperaturas entre 10 y 150 K utilizando un criostato de flujo continuo. Los espectros de emisión se han obtenido excitando la muestra en la banda de absorción  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  del catión  $\text{Mn}^{2+}$ , utilizando como radiación de excitación la línea de 514 nm de un láser de argón. El haz emitido por el láser se ha modulado con un “chopper” mecánico a 13 Hz. La fluorescencia se ha analizado con un monocromador de 0.25 m de focal y la señal detectada utilizando un fotomultiplicador Hamamatsu R636. Para las medidas de fluorescencia dinámica se usó un osciloscopio digital para registrar las señales de decaimiento temporal.

En la Figura I.37(a) se muestran los espectros de emisión del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)_2$  en función de la temperatura. El espectro a 10 K está caracterizado por una banda ancha centrada a alrededor de 615 nm, la cual se corresponde con la transición  ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}$ , característica del ión  $\text{Mn}(\text{II})-d^5$  en un entorno octaédrico. Como se puede observar, a medida que aumenta la temperatura se produce una disminución de la intensidad de la emisión debido al incremento de los procesos no-radiativos. Además, la anchura aumenta y la posición del pico de emisión se desplaza hacia longitudes de onda largas (Figura I.37(b)).



**Figura I.37.** (a) Espectros de emisión en función de la temperatura de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . (b) Dependencia con la temperatura de la anchura a media altura (FWHM) y del desplazamiento hacia el rojo de la banda de emisión del  $\text{Mn}^{2+}$  respecto a la temperatura.

La anchura a media altura de las bandas (FWHM) aumenta desde 52 a 113 nm a medida que la temperatura aumenta de 10 a 150 K. A temperaturas superiores a 150 K la luminiscencia es prácticamente nula. La disminución de la intensidad de la emisión así como el ensanchamiento de la banda de emisión pueden explicarse mediante el diagrama de coordenada configuracional<sup>71</sup>. En el diagrama de coordenada configuracional, cuando las curvas del estado excitado y del fundamental intersectan entre sí, un electrón en el estado excitado puede atravesar el punto de cruce asistido por la energía térmica y alcanzar el estado fundamental de forma no-radiativa, extinguiendo la luminiscencia. Este proceso se puede describir como una probabilidad de transición por unidad de tiempo a través de la expresión  $w = se^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$ , donde  $s$  es una constante,  $\Delta E$  es la energía de activación,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura<sup>72</sup>. Al aumentar la temperatura, las probabilidades de transición no-radiativas aumentan lo que produce una disminución de la luminiscencia. Las interacciones electrón-fonón cobran importancia a altas temperaturas,

<sup>71</sup> Di Bartolo B., "Optical Interactions in Solids", Wiley, New York, 1968.

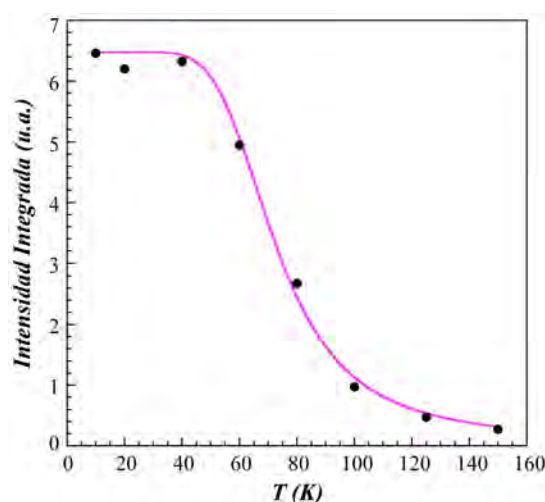
<sup>72</sup> Yen W. M., Shionoya S., Yamamoto H., "Phosphor Handbook", CRC Press Boca Raton FL, 2007.

debido al aumento de la densidad de población de fonones, el cual da lugar a un ensanchamiento de las bandas de emisión<sup>73, 74</sup>.

La Figura I.38 muestra las intensidades integradas de las emisiones en función de la temperatura, junto con el ajuste a la ecuación de Arrhenius:

$$I(T) \approx \frac{I_0}{1 + se^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}} \quad [\text{I.2}]$$

donde  $I(T)$  es la intensidad a una temperatura dada,  $I_0$  es la intensidad inicial,  $s$  es una constante,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $\Delta E$  es la energía de activación. El mejor ajuste a la ecuación [I.2], da como resultado un valor de  $290 \text{ cm}^{-1}$  para  $\Delta E$ .

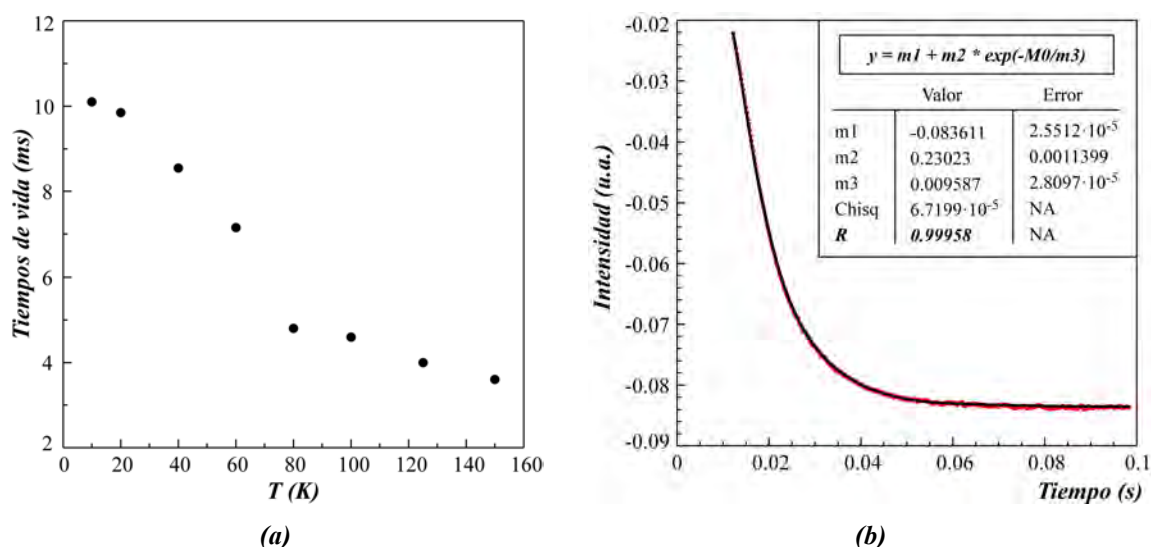


**Figura I.38.** Intensidad integrada (símbolos) y ajuste mediante la ecuación de Arrhenius (línea continua), en función de la temperatura para la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

Los decaimientos de la emisión  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  se han obtenido entre 10 K y 150 K excitando a 514 nm y recogiendo la luminiscencia en el máximo de la banda de emisión. Los valores de los tiempos de vida se obtuvieron ajustando los decaimientos experimentales a una función exponencial (Figura I.39).

<sup>73</sup> Di Bartolo B., *“Optical Interactions in Solids”*, Wiley, New York, 1968.

<sup>74</sup> Xie R-J., Hirotsaki N., Kimura N., Sakuma K., Mitomo M., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 191101, 2007.



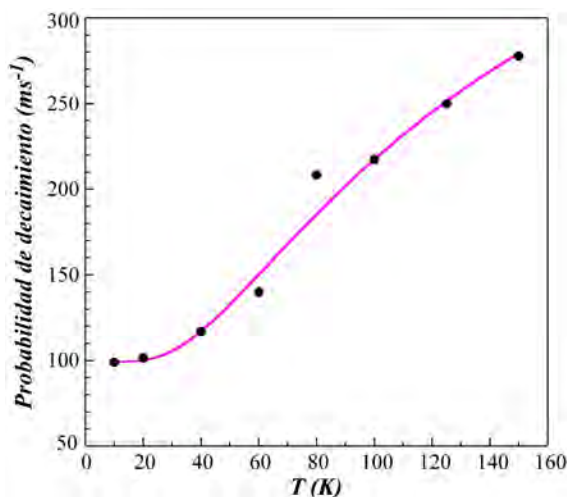
**Figura I.39.** (a) Tiempos de vida de la emisión en función de la temperatura de la fase  $Mn_2(HPO_3)F_2$ . (b) Ajuste del decaimiento experimental a una función exponencial.

Como puede observarse en la Figura I.39(a) los tiempos de vida se reducen, significativamente, con el aumento de la temperatura de 10 a 150 K, siguiendo una tendencia cualitativa similar a la mostrada, en la Fig I.38, por las intensidades integradas de la emisión, lo que sugiere que la disminución de los tiempos de vida esta causada por el “*quenching térmico*”. El tiempo de vida de un ión  $Mn^{2+}$  se puede expresar como  $\tau = (W_R + W_{NR})^{-1}$ , donde  $W_R$  y  $W_{NR}$  son las probabilidades de que ocurran transiciones radiativas y no-radiativas, respectivamente. Como se ha visto anteriormente, la probabilidad de que se produzca una transición, de forma no-radiativa, desde el estado excitado al estado fundamental, depende de la energía de activación térmica,  $\Delta E$ , necesaria para que el electrón atraviese el punto de intersección y alcance el estado fundamental. Por lo tanto,  $W_{NR}$  vendrá dado por la expresión  $W_{NR} = se^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$  y el tiempo de vida puede expresarse por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + s \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad [I.3]$$

donde  $\tau_R = (W_R)^{-1}$  y  $s$  es una constante. En la Figura I.40 los símbolos muestran la probabilidad de emisión en función de la temperatura y la curva continua el ajuste a la ecuación [I.3]. El ajuste da como resultado un valor de  $130 \text{ cm}^{-1}$  para la energía de activación  $\Delta E$ . Sin embargo, este valor es menor que el que se obtiene del comportamiento

con la temperatura de las intensidades integradas ( $290 \text{ cm}^{-1}$ ). Este resultado podría estar relacionado con la existencia de algún mecanismo adicional que involucre procesos de transferencia de energía no-radiativos dependientes de la temperatura y asociados con la alta concentración de iones  $\text{Mn}^{2+}$ .



**Figura I.40.** Probabilidad de decaimiento en función de la temperatura (puntos) y ajuste a la ecuación [I.3].

### I.5.3(a). Solución sólida $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$

Las propiedades ópticas del manganeso son muy sensibles a la coordinación y a la intensidad del campo cristalino de la matriz ya que los electrones 3d no están aislados del entorno y, en general, presentan un fuerte acoplamiento electrón-fonón. Desde un punto de vista práctico, estas características podrían ayudar en el diseño de aplicaciones específicas. Por ejemplo, si buscamos aplicaciones en iluminación, se precisan eficiencias de emisión altas y tiempos de vida largos. Sin embargo, para aplicaciones en reproductores de imagen, los tiempos de vida largos podrían generar rescoldos de luminiscencia indeseados.

Como se ha visto antes, la luminiscencia del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  exhibe un fuerte *quenching térmico* que impide su aplicación práctica. Esta situación, encontrada en la mayoría de los sistemas con altas concentraciones de iones activos, puede controlarse mediante una sustitución parcial de los centros luminiscentes por otros iones isoelectrónicos, con un radio iónico similar, para, de esta forma, mantener las propiedades básicas del ión sin cambios. Por ejemplo, en el caso del ión  $\text{Mn}^{2+}$ , el  $\text{Zn}^{2+}$  es un sustituto apropiado, ya que permite mantener la estructura cristalina del compuesto y, en algunos

casos, mejorar las propiedades luminiscentes del ión  $Mn^{2+}$  por procesos de transferencia de energía, cuando se bombea en el rango UV.

En la bibliografía, hay muchos ejemplos de compuestos, con zinc en su matriz, dopados con  $Mn^{2+}$ . Como ejemplos, mencionamos los fósforos que emiten en el verde:  $Zn_2SiO_4:Mn$ <sup>75</sup>,  $Zn_2GeO_4:Mn$ <sup>76</sup>,  $ZnAl_2O_4:Mn$ <sup>76</sup>,  $Li_2ZnGe_3O_8:Mn$ <sup>76</sup>,  $ZnGa_2O_4:Mn$ <sup>77</sup>,  $LiZn(PO_4):Mn$ <sup>78</sup> y, los sistemas que emiten en el naranja-rojo:  $ZnF_2:Mn$ <sup>79</sup>,  $ZnS:Mn$ <sup>79</sup>,  $Ba_2ZnS_3$ <sup>80</sup>,  $\beta-Zn_3(PO_4)_2:Mn$ <sup>81, 82</sup>,  $CaZnGe_2O_6:Mn$ <sup>83</sup>. En la mayoría de los casos, el dopaje de manganeso no supera el 5 % molar. Sin embargo, otros compuestos como  $Zn_{2-x}Mn_xP_2O_7 \cdot 5H_2O$  ( $0 \leq x \leq 2.0$ )<sup>84</sup> y  $Zn_{1-x}Mn_x(O_3PC_6H_5) \cdot H_2O$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ )<sup>85</sup> forman soluciones sólidas completas entre los miembros extremos de zinc y manganeso.

Con objeto de explorar la posibilidad de mejorar las propiedades luminiscentes del catión  $Mn^{2+}$  en el compuesto  $Mn_2(HPO_3)F_2$ , se han reemplazado parcialmente los iones  $Mn^{2+}$  por  $Zn^{2+}$  obteniendo compuestos intermedios de la solución sólida, de fórmula general  $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2$  con concentraciones de  $Mn^{2+} \sim 57$  (*MnZn1*),  $\sim 34$  (*MnZn2*) y  $\sim 22$  % (*MnZn3*) referidos al compuesto estequiométrico (100%).

Como ejemplo, en la Figura I.41 se muestra el espectro de excitación y de emisión de la muestra menos concentrada, *MnZn3*, con la asignación de sus correspondientes niveles de energía. Es importante reseñar que las energías de las bandas de absorción corresponden a la configuración  $d^5$  de un ión en coordinación octaédrica.

<sup>75</sup> Barthou C., Benoit J., Benalloul, P., Morell, A., *J. Electrochem. Soc.*, **141(2)**, 524, 1994.

<sup>76</sup> Palumbo D. T., Brown Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **117(9)**, 1184, 1970.

<sup>77</sup> Poort S. H. M., Cetin D., Meijerink A., Blasse G., *J. Electrochem. Soc.*, **144(6)**, 2179, 1997.

<sup>78</sup> Chan T-S., Liu R-S., Baginskiy I., *Chem. Mater.*, **20**, 1215, 2008.

<sup>79</sup> Palumbo D. T., Brown Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **118(7)**, 1159, 1971.

<sup>80</sup> Thiyagarajan P., Kottaisamy M., Ramachandra Rao M. S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 2701, 2006.

<sup>81</sup> Song Y-H., Zou H-F., Gan S-C., Deng Y-F., Hong G-Y., Meng J., *J. Mater. Sci.*, **42**, 4899, 2007.

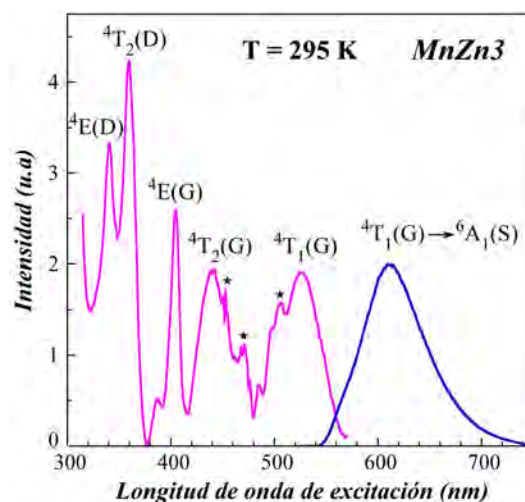
<sup>82</sup> Wang J., Wang S., Su Q., *J. Solid State Chem.*, **177**, 895, 2004.

<sup>83</sup> Che G., Liu C., Li X., Xu Z., Liu Y., Wang H., *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 2091, 2008.

<sup>84</sup> Gaïdideï G. I., Gomenyuk O. V., Nedelko S. G., Sleptsov A. A., Anraptseva N. M., Boïko V. V., Tkachova N. V., *Phys. Solid State*, **47(8)**, 1544, 2005.

<sup>85</sup> Singleton R., Bye J., Dyson J., Baker G., Ranson R. M., Hix G. B., *Dalton T.*, **39**, 6024, 2010.





**Figura I.41.** Espectros de excitación y emisión de la muestra  $\text{MnZn3}$ . Las estrellas muestran artefactos en el espectro debidos a correcciones de la energía de la lámpara.

En estos compuestos, se ha realizado un estudio de las propiedades luminiscentes, similar al realizado en el compuesto de manganeso puro, en función de la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$ . Las muestras  $\text{MnZn2}$  y  $\text{MnZn3}$  presentan luminiscencia a temperatura ambiente, sin embargo, la emisión de la muestra  $\text{MnZn1}$  es prácticamente nula a 225 K. En las tres muestras, el espectro de emisión, medido excitando a 514 nm entre 77 y 295 K, muestra una banda ancha centrada a alrededor de 629 nm. En la Figura I.42 se ha representado el espectro de emisión en función de la temperatura de las muestras  $\text{MnZn3}$ ,  $\text{MnZn2}$  y  $\text{MnZn1}$ .

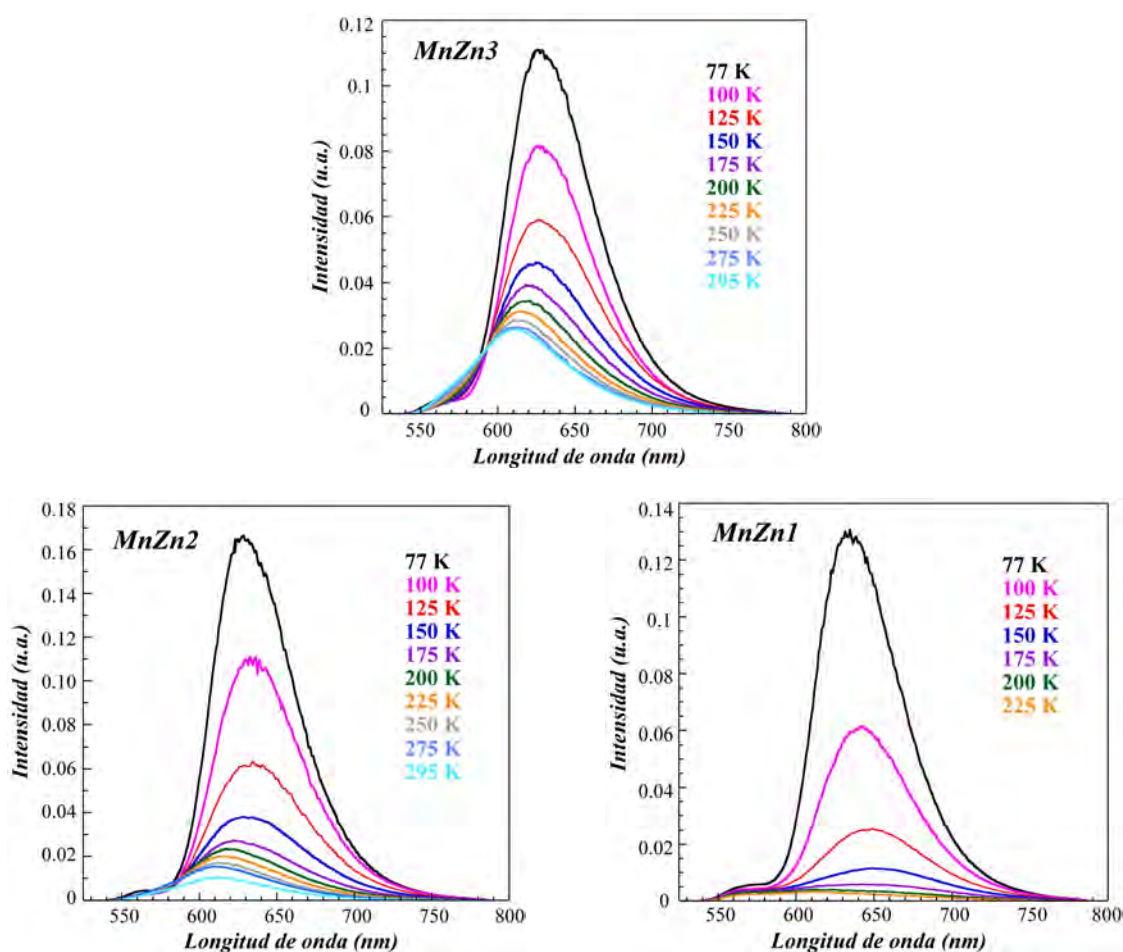


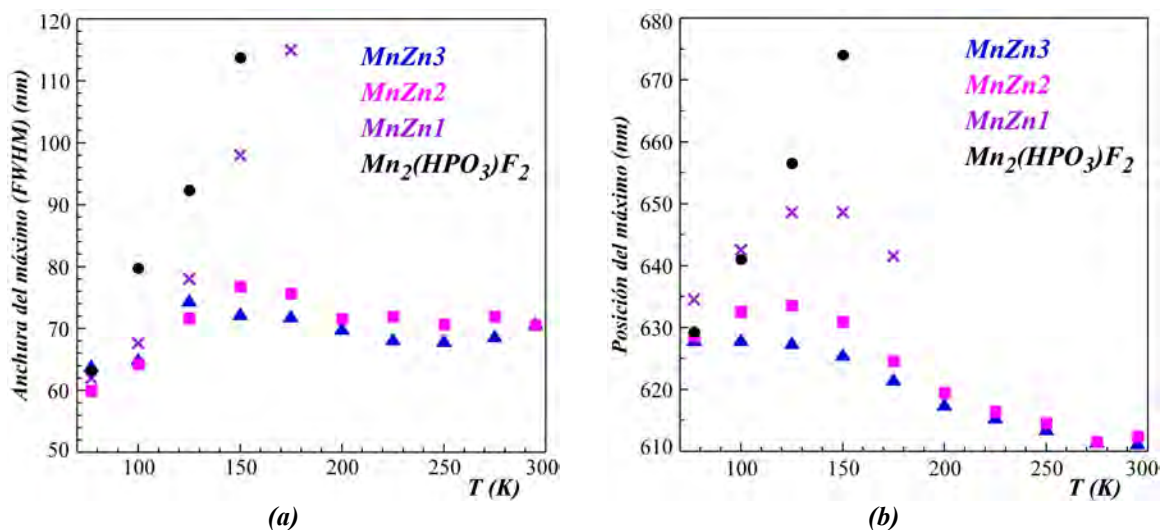
Figura I.42. Espectros de emisión en función de la temperatura de las muestras *MnZn3*, *MnZn2* y *MnZn1*.

La anchura a media altura del máximo de emisión (FWHM) de las tres muestras, es de unos 63 nm a 77 K, aumentando débilmente hasta 71 nm a 295 K para las muestras *MnZn3* y *MnZn2* (Figura I.43(a)). Cuando la temperatura aumenta desde 77 a 295 K, las bandas de emisión, de estas dos últimas muestras, experimentan un desplazamiento global hacia el azul de alrededor de 16 nm (Figura I.43(b)). Sin embargo, en el intervalo de temperaturas de 77 a 130 K, las muestras *MnZn1* y *MnZn2* muestran un ligero desplazamiento hacia el rojo, siguiendo la tendencia de la fase, con 100 % de manganeso,  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}_2$ . El desplazamiento hacia el rojo se puede atribuir al acoplamiento entre iones  $\text{Mn}^{2+}$  adyacentes que da lugar a una rápida transferencia de energía entre iones, poblando los sitios del  $\text{Mn}^{2+}$  con menor energía. De hecho, la coordinación octaédrica del ión manganeso muestra cambios en las distancias para los enlaces Mn-F y Mn-O de alrededor del 5% para un compuesto dado. Esta variación se puede ver en la Figura I.20

donde se muestra la coordinación del  $Mn^{2+}$  junto con las distancias de los enlaces para todos los compuestos estudiados. Por otra parte, el desplazamiento hacia el azul observado en las bandas de emisión al aumentar la temperatura depende de la intensidad de campo cristalino  $\Delta = 10Dq$  que es función de la distancia  $R$  entre el centro activo y los ligandos. En el modelo de cargas puntuales,  $\Delta \propto R^{-5}$  y  $R$  es una función de la temperatura a través del coeficiente de expansión térmica del material.  $R(T) = R(0)(1 + \alpha T)$  donde  $\alpha \sim 10^{-5}$  es el coeficiente de expansión lineal. Por lo tanto:

$$\Delta \propto \frac{K}{R^n} = \frac{K}{R(0)^n (1 + \alpha T)^n} \approx \frac{K}{R(0)^n} (1 - n\alpha T)$$

Al aumentar la temperatura se produce una expansión del cristal que reduce la intensidad de campo cristalino y cambia la frecuencia de la transición que, por lo tanto, depende de la temperatura. La variación de la frecuencia de la transición depende de la pendiente  $dE/d\Delta$  de la curva de energía frente a  $\Delta = 10Dq$  en el diagrama de Tanabe-Sugano. En nuestro caso, tenemos una pendiente negativa para el ion  $d^5$  y, en consecuencia, la energía aumenta originando el desplazamiento de la banda de emisión hacia el azul. La Figura I.43(b) muestra la posición del máximo de la banda de emisión en función de la temperatura para todas las muestras.



**Figura I.43.** Dependencia de (a) la anchura a media altura (FWHM) y (b) de la posición del máximo de la banda de emisión del  $Mn^{2+}$  en función de la temperatura para las muestras  $MnZn3$ ,  $MnZn2$  y  $MnZn1$ . Se han representado los valores correspondientes al compuesto  $Mn_2(HPO_3)F_2$  a modo comparativo.

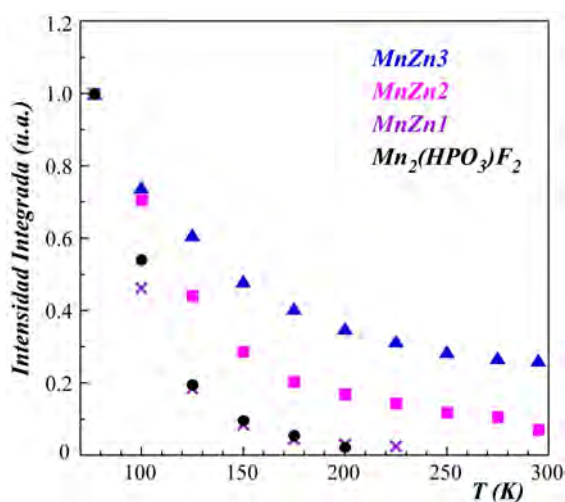


Figura I.44. Intensidad integrada en función de la temperatura de las muestras MnZn3, MnZn2 y MnZn1.

En la Figura I.44 se representa la intensidad integrada de la emisión en función de la temperatura para las tres muestras, donde los valores están normalizados a 77 K. También, se han incluido los valores del compuesto concentrado,  $Mn_2(HPO_3)F_2$ , con objeto de compararlos.

Como puede observarse, la muestra *MnZn1* presenta el mismo comportamiento de *quenching térmico* que el compuesto concentrado, mientras que, como era de esperar, la emisión más eficiente resulta de la muestra menos concentrada, *MnZn3*, la cual da lugar a una intensidad de la emisión, a 295 K, de alrededor del 26 % de la intensidad medida a 77 K.

En la bibliografía se ha observado que, en varios materiales dopados con manganeso, la concentración crítica que da lugar al *quenching* de la emisión se encuentra en valores de alrededor del 15 %. Por ejemplo, en el fósforo emisor verde  $BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ <sup>86</sup>, la intensidad de la banda de emisión alcanza su valor máximo cuando la concentración de  $Mn^{2+}$  es del 13 %. En el compuesto  $BaMgP_2O_7: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ <sup>87</sup>, la concentración óptima de iones  $Mn^{2+}$  para obtener el máximo de eficiencia de la emisión en el color rojo, es del 17.5 %; En  $\alpha-Ca_2P_2O_7: Eu^{2+}, Mn^{2+}$ <sup>88</sup>, la máxima intensidad de la emisión naranja se registra con una concentración del 12 % y, en el compuesto  $LiZn_{1-x}PO_4: Mn_x$  ( $0 < x \leq 0.22$ )<sup>89</sup>, para todas las longitudes de onda de excitación, la intensidad de la emisión en el amarillo-verde, aumenta con el incremento de la concentración de iones  $Mn^{2+}$ , hasta llegar al máximo de emisión con un 12 % de concentración.

<sup>86</sup> Yang P., Yao G-Q., Lin J-H., *Opt. Mater.*, **26**, 327, 2004.

<sup>87</sup> Kim Y-K., Choi S., Jung H-K., *J. Lumin.*, **130**, 60, 2010.

<sup>88</sup> Hao Z., Zhang J., Zhang X., Sun X., Luo Y., Lu S., Wang X-j., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 261113, 2007.

<sup>89</sup> Chan T-S., Liu R-S., Baginskiy I., *Chem. Mater.*, **20**, 1215, 2008.

En nuestro caso, a través de la sustitución de iones manganeso (II) por iones zinc (II) en el compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , hemos conseguido reducir el contenido de manganeso hasta un 22 % en la muestra *MnZn3*. La eficiencia lumínica de este sistema mejoraría en el caso de que se consiguiera reducir aún más la concentración de iones  $\text{Mn}^{2+}$ , pero hasta el momento todos los intentos por insertar más cantidad de zinc, desencadenan la inestabilidad de la estructura cristalina del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

La dependencia con la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  del decaimiento de la emisión en el rojo se ha obtenido en función de la temperatura. En este caso, los decaimientos no siguen una función exponencial simple a todas las temperaturas, para las tres muestras. Éstos presentan un decaimiento inicial no-exponencial que puede ser atribuido a la transferencia de energía directa entre iones  $\text{Mn}^{2+}$ . Esta componente no aparece en el caso del compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , debido a la rápida difusión de la energía entre los iones  $\text{Mn}^{2+}$ . En este caso, las variaciones en los tiempos de transferencia de energía están promediadas de manera eficaz y el sistema muestra un único decaimiento exponencial<sup>90</sup>. Los valores de los tiempos de vida, los cuales corresponden a los tiempos de vida medios, definidos por  $\langle \tau \rangle = \frac{\int I(t) dt}{I_0}$ , en función de la temperatura, se muestran en la Figura I.45 para las muestras *MnZn1*, *MnZn2* y *MnZn3*.

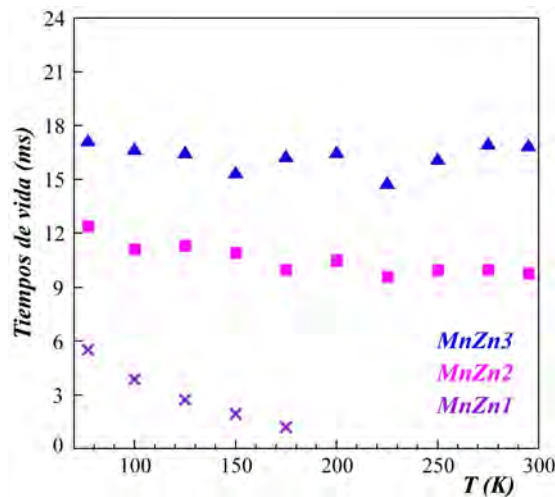


Figura I.45. Tiempos de vida en función de la temperatura de las muestras *MnZn3*, *MnZn2* y *MnZn1*.

<sup>90</sup> Weber M. J., *Phys. Rev. B*, 4, 2932, 1971.

Como se puede observar, los valores de los tiempos de vida disminuyen con el aumento de la concentración de  $Mn^{2+}$ , incluso a bajas temperaturas, lo que indica la presencia de procesos eficientes de transferencia de energía entre iones  $Mn^{2+}$ . De hecho, debido a los tiempos de vida largos del estado  $^4T_1$ , la excitación en dicho estado migrará entre los iones  $Mn^{2+}$  a través de la muestra. Esto conduce a un llenado eficiente de algunas “trampas” en el material que contribuyen a la extinción de la luminiscencia <sup>91</sup>.

A pesar de las limitaciones de sustitución Mn-Zn de la solución sólida  $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)_2F_2$ , el valor del tiempo de vida de la emisión, a temperatura ambiente, de la muestra *MnZn3* es de 16.9 ms. Este valor es sustancialmente superior al registrado para otros fósforos emisores en los que se ha estudiado el efecto de la concentración de los iones  $Mn^{2+}$  en las propiedades luminiscentes de los mismos. Por ejemplo, la reducción del valor de los tiempos de vida con el aumento de la concentración de los iones  $Mn^{2+}$  en el compuesto  $MgAl_2O_4/Mn^{2+}$  (0.2-10 mol %) es de 7.2 a 4.5 ms <sup>92</sup>, de 15 a 1.8 ms en el compuesto  $Zn_2SiO_4/Mn^{2+}$  (0.1-5 mol %) <sup>92</sup> y de 11 a 9.5 ms en  $NaCaPO_4/Mn^{2+}$  (1-22 mol %) <sup>93</sup>.

#### ***1.5.4. Espectroscopia Mössbauer***

La fase  $Fe_2(HPO_3)_2F_2$  se ha estudiado por espectroscopia Mössbauer con el fin de confirmar que el hierro presente en la estructura se encuentra en estado de oxidación 2+, en su totalidad. El espectro, mostrado en la Figura I.46, se ha registrado empleando  $\alpha$ -Fe como referencia para evaluar los desplazamientos isoméricos y, se ha ajustado con el programa NORMOS <sup>94</sup>, mediante dos dobletes. Los valores de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta E$ ) son de 1.1742(7) y 3.1351(2) mm/s para el Fe(1)i y de 1.182(6) y 2.172(1) mm/s para el Fe(1)ii, típicos de un catión  $Fe^{2+}$ .

---

<sup>91</sup> Yen W. M., Selzer P. M., “*Laser Spectroscopy of Solids*”, Springer-Verlag, Berlin, 1981.

<sup>92</sup> Vink A. P., de Bruin M. A., Roke S., Peijzel P. S., Meijerink A., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E313, 2001.

<sup>93</sup> Shi L., Huang Y., Seo H. J., *J. Phys. Chem. A*, **114**, 6927, 2010.

<sup>94</sup> Brand R.A., Lauer J., Herlach D.M., *J. Phys F: Met. Phys.*, **13**, 675, 1983.

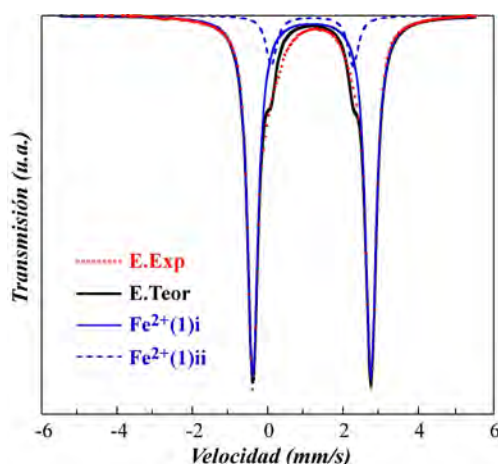


Figura I.46. Ajuste del espectro Mössbauer de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , medido a temperatura ambiente.

La existencia de dos subespectros (Fe(1)i y Fe(1)ii) con casi idéntico valor de desplazamiento isomérico pero diferentes desdoblamientos cuadrupolares y áreas, nos indica la existencia de dos entornos muy similares, aunque diferentes para la posición cristalográfica del átomo Fe(1).

Debido a que los cristales no muestran estructuras cristalinas perfectas<sup>95</sup>, ya que son susceptibles de presentar defectos como vacantes, dislocaciones, etc., todos los átomos pertenecientes a una posición atómica concreta, en este caso el Fe(1), no se encuentran exactamente en el mismo entorno electrónico.

El efecto Mössbauer permite explorar los entornos electrónicos de los núcleos de los átomos de hierro<sup>96</sup>, y debido a que las interacciones hiperfinas no son constantes en el espacio, éstas tienen efecto en el ensanchamiento de las líneas observadas y, por lo tanto, en los desdoblamientos cuadrupolares. Observados dos subespectros con el mismo desplazamiento isomérico y diferente desdoblamiento cuadrupolar y, atendiendo a su vez a la información aportada por la difracción de rayos X, podemos decir que los mismos pertenecen al mismo hierro con diferentes entornos electrónicos en algunos puntos de la estructura. Esta resolución no puede llegar a conseguirse por medio de difracción de rayos X, debido a que en la región del espectro de radiación de los rayos X, las frecuencias, están

<sup>95</sup> Putnis A., “*Introduction to Mineral Sciences*”, Cambridge University Press, 185, 1992.

<sup>96</sup> Cranshaw T. E., Dale B. W., Longworth G. O., Johnson C. E., “*Mössbauer Spectroscopy and its Applications*”, Cambridge University Press, 1985.

por encima de los  $10^{18}$  Hz, por lo que en la resolución estructural sólo llega a observarse un solo átomo de hierro cristalográficamente independiente (Fe(1)).

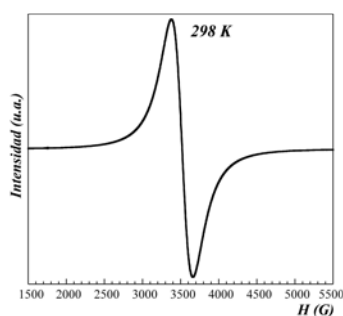
Sin embargo, Liu et. al.<sup>97</sup> ajustaron el espectro  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , registrado a temperatura ambiente, con un solo doblete.

## I.6. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Se detallan las medidas de susceptibilidad magnética y de calor específico realizadas para las fases  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) y, se muestra la medida de espectroscopia de resonancia paramagnética de espín, a temperatura ambiente, realizada para el fluorofosfito  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . Con los resultados obtenidos se ha establecido una relación entre el comportamiento observado y la estructura de las fases.

### I.6.1 Resonancia Paramagnética Electrónica

El espectro de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  se ha realizado sobre muestra policristalina en banda X a temperatura ambiente. En la Figura I.47 se muestra el espectro registrado a 298 K, en el cual se observa que la señal es isotrópica y está centrada en un campo magnético de 3400 G, aproximadamente. Este resultado está asociado a la presencia de iones  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$  de alto espín) en coordinación octaédrica. El espectro medido se ha ajustado mediante una curva de tipo Lorentziano, obteniéndose el valor de factor giromagnético “g”, el cual ha resultado ser 1.998.



$$g = h\nu / \mu_B H$$

$$h = \text{cte de Planck } (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}).$$

$$\nu = \text{frecuencia } (9.8721 \text{ GHz}).$$

$$\mu_B = \text{magnetón de Bohr electrónico } (9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}).$$

$$H = \text{campo magnético aplicado } (0.3530 \text{ T}).$$

$$g = \text{factor de Landé.}$$

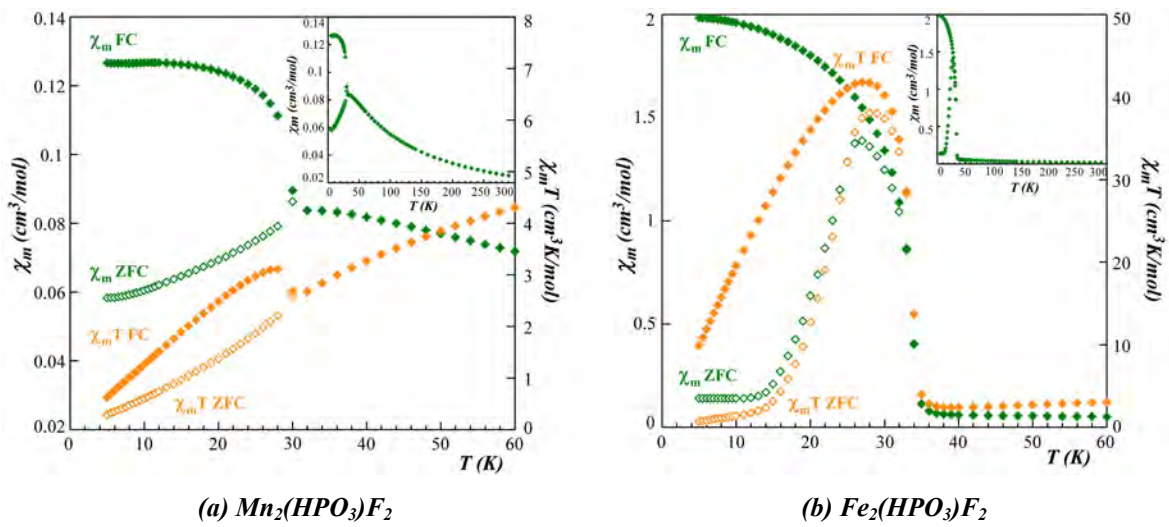
**Figura I.47.** Curva del espectro de RPE, obtenido a temperatura ambiente, de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

<sup>97</sup> Liu L., Wang X., Xu L., Liu X., Liu L., Bi B., Pang W., *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3881, **2009**.



### I.6.2. Susceptibilidad Magnética

Se han realizado medidas de susceptibilidad magnética de las fases  $M_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) sobre muestra policristalina, llevándose a cabo las mismas, desde temperatura ambiente, 300 K, hasta 5 K, en los modos de enfriamiento sin campo (*ZFC*, *zero field cooling*) y enfriamiento con campo (*FC*, *field cooling*), con diferentes valores de campo magnético. En la Figura I.48 se muestran las curvas  $\chi_m$  y  $\chi_m T$  correspondientes a las medidas realizadas en modo *ZFC* y *FC* bajo un campo aplicado de 1 KOe.



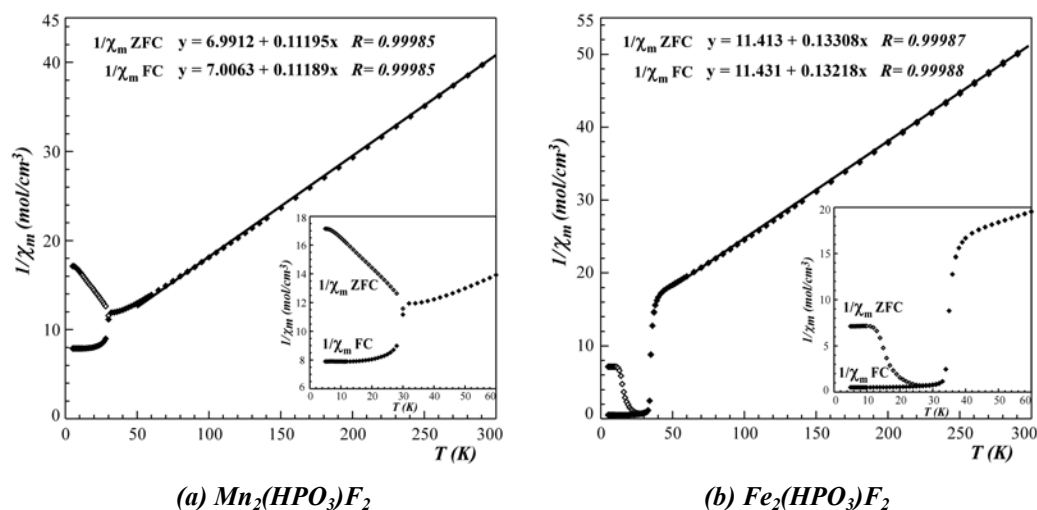
**Figura I.48.** Evolución térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , y del producto  $\chi_m T$  en los modos *ZFC* y *FC*, desde 60 a 5 K, de las fases (a)  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y (b)  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , bajo un campo aplicado de 1 KOe. En los recuadros internos se representa  $\chi_m$  desde temperatura ambiente hasta 5 K.

La susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , asciende progresivamente desde los 300 K hasta los 32 K y 36 K de temperatura para los fluorofosfitos de manganeso y hierro, respectivamente. En los dos compuestos, por debajo de estas temperaturas, la curva *FC* asciende bruscamente hasta los 5 K, mientras que la curva *ZFC* también asciende pero desciende rápidamente, siendo, aproximadamente, la temperatura de 30 K, el punto de inflexión, en los dos compuestos.

La curva  $\chi_m T$  tiene una tendencia claramente descendente a medida que disminuye la temperatura, en los dos fluorofosfitos. A las temperaturas de 32 K y 36 K, para los fluorofosfitos de manganeso y hierro, se observa un mínimo en la curva  $\chi_m T$  a partir del cual adopta un régimen ascendente (*FC* en la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y, *ZFC* y *FC* en la fase

$\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  e inmediatamente desciende, de forma suave en la fase de manganeso y bruscamente en la fase de hierro.

La inversa de la susceptibilidad magnética (Figura I.49) cumple la ley de Curie-Weiss,  $1/\chi_m = (T-\theta)/C_m$ , por encima de los 50 K, con valores de la constante de Curie y de la temperatura de Weiss de,  $C_m = 8.93 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  y  $\theta = -62.5 \text{ K}$  y, de  $C_m = 7.51 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  y  $\theta = -85.8 \text{ K}$ , para los fluorofosfitos  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , respectivamente. El valor de la constante de Curie corresponde a la presencia de dos cationes  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  en régimen paramagnético ( $8.74$  y  $7.26 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ ; obtenidos a partir de las ecuaciones [I.4] y [I.5]), considerando que el factor giromagnético,  $g$ , tiene un valor de  $1.998$  para el  $\text{Mn}^{2+}$  (RPE) y de  $2.2$  para el  $\text{Fe}^{2+}$  <sup>98</sup> en las fases  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , respectivamente.



**Figura I.49.** Evolución térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética molar,  $1/\chi_m$ , en los modos ZFC y FC de las fases (a)  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y (b)  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , bajo un campo aplicado de  $1\text{KOe}$  y, ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss para temperaturas superiores a  $50 \text{ K}$ . En los recuadros internos se representan los valores de  $1/\chi_m$  ampliados en el intervalo de temperaturas de  $60$  a  $5 \text{ K}$ .

A partir de las ecuaciones [I.4], [I.6] y [I.7], se han calculado los momentos magnéticos efectivo,  $\mu_{\text{ef}}$ , de sólo espín,  $\mu_{\text{S.O.}}$ , y de contribución orbital,  $\mu_{\text{S+L}}$ . Los resultados se recogen en la Tabla I.10 junto con los valores de la constante de Curie,  $C_m$ , y temperatura de Weiss,  $\theta$ . Los valores de la constante de Curie y de los diferentes

<sup>98</sup> Carlin R.L., “*Magnetochemistry*”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.

momentos calculados se encuentran dentro de los valores esperados para los cationes  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ .

$$\mu_{\text{ef}} = (3k_B\chi_m T/N_A\beta^2)^{1/2} = 2.828(C_m)^{1/2} \quad [\text{I.4}]$$

$$\mu_{\text{ef}} = g(S(S+1))^{1/2} \quad [\text{I.5}]$$

$$\mu_{\text{s.o.}} = [g^2(S(S+1))]^{1/2} \quad [\text{I.6}]$$

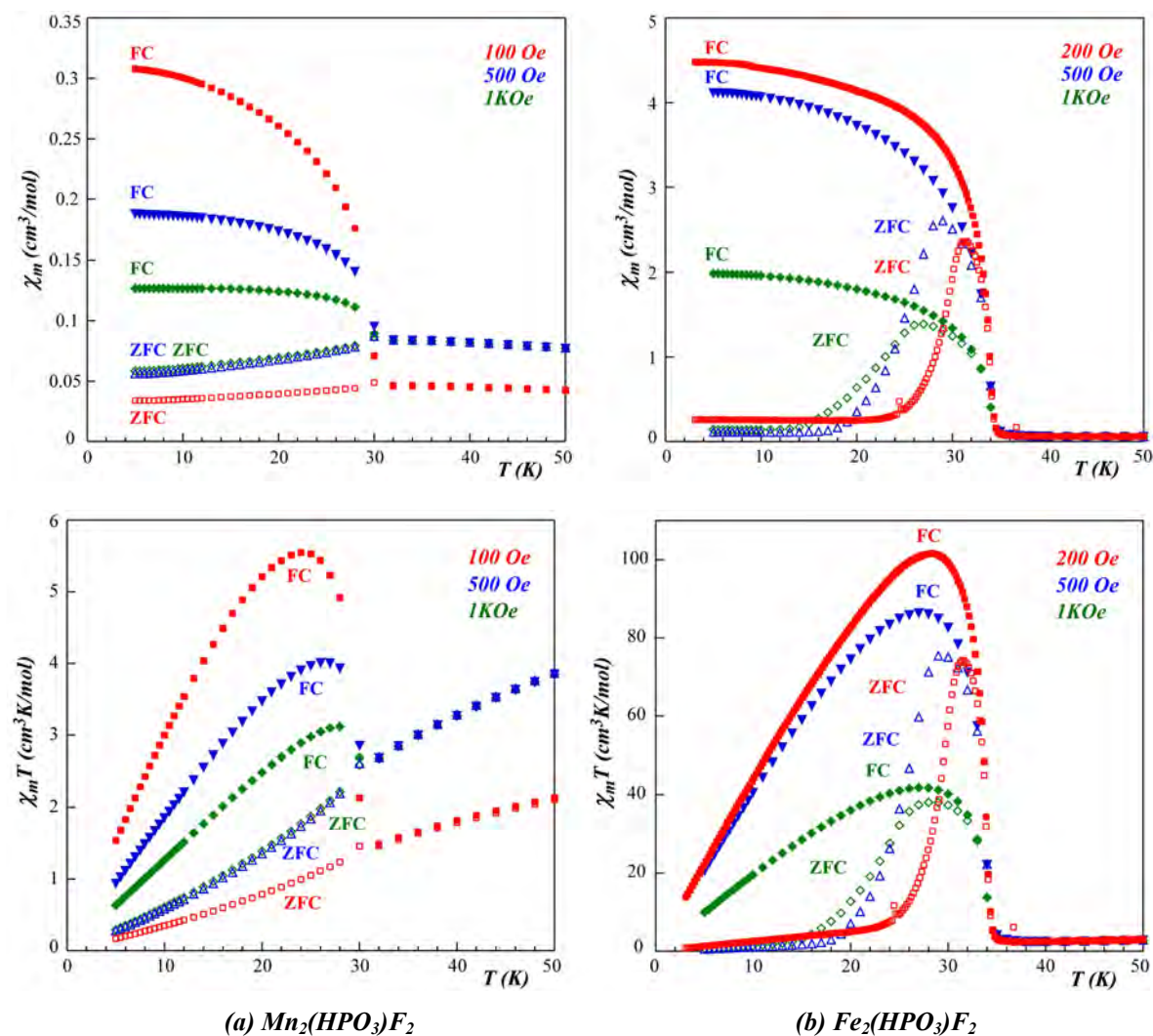
$$\mu_{\text{s+L}} = [g^2(S(S+1)) + (L(L+1))]^{1/2} \quad [\text{I.7}]$$

$k_B$  = constante de Boltzman;  $\beta$  = magnetón de Bohr

**Tabla I.10.** Valores de la constante de Curie ( $C_m$ ), temperatura de Weiss ( $\theta$ ) y momentos efectivo ( $\mu_{\text{ef}}$ ), sólo espín ( $\mu_{\text{s.o.}}$ ) y de contribución orbital ( $\mu_{\text{s+L}}$ ) de las fases  $M_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ).

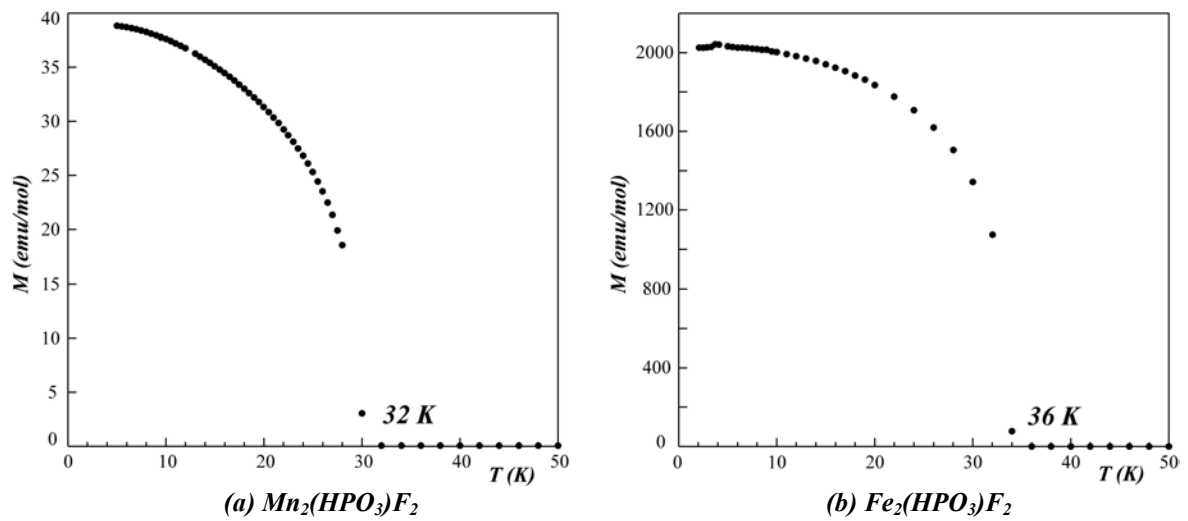
	$C_m$ ( $\text{cm}^3\text{K/mol}$ )	$\theta$ (K)	$\mu_{\text{ef}}$	$\mu_{\text{s.o.}}$	$\mu_{\text{s+L}}$
$\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$	8.93	-62.5	5.98	5.91	5.91
$\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$	7.51	-85.8	5.48	5.39	5.91

El carácter general descendente de la curva  $\chi_m T$  así como el valor negativo de la temperatura de Weiss ponen de manifiesto un comportamiento antiferromagnético global de las fases  $M_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ). A bajas temperaturas, alrededor de 30 K, se observa una componente ferromagnética, marcada por el repentino aumento de la susceptibilidad magnética y, por el cambio de régimen, descendente a ascendente, del producto  $\chi_m T$ . A temperaturas inferiores a la de la componente ferromagnética, las curvas *zero field cooling* y *field cooling* se separan, mostrando irreversibilidad. Se han realizado medidas de susceptibilidad a 500 y 100 Oe sobre el fluorofosfito de manganeso y, a 500 y 200 Oe, sobre el fluorofosfito de hierro, observándose que, a menor campo aplicado, se da una mayor separación de las curvas, tal y como se observa en la Figura I.50.



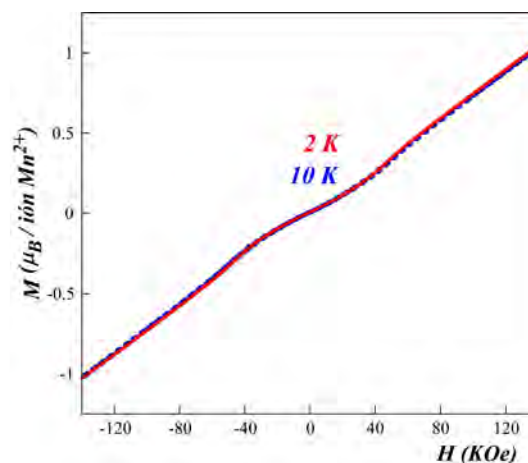
**Figura I.50.** Evolución térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , y del producto  $\chi_m T$  en los modos ZFC y FC de las fases (a)  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y (b)  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , bajo campos magnéticos aplicados de 1 KOe, 500 Oe y 100 Oe sobre el fluorofosfito de manganeso y, de 1 KOe, 500 Oe y 200 Oe sobre el fluorofosfito de hierro.

Para comprobar la presencia de una componente ferromagnética en estas fases a bajas temperaturas, se ha medido la evolución de la imanación remanente en función de la temperatura (Figura I.51), en la que se puede observar cómo desaparece para temperaturas superiores a 32 K y 36 K, en los fluorofosfitos de manganeso y de hierro, respectivamente.



**Figura I.51.** Evolución térmica de la imanación remanente de las fases (a)  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y (b)  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , bajo un campo aplicado de 100 Oe y de 70 KOe, respectivamente.

También, se han realizado medidas de imanación frente al campo a varias temperaturas. Las medidas de imanación realizadas a 2 y 10 K para la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  no muestran ciclos de histéresis (Figura I.52), simplemente muestran una disminución de la imanación cuando el campo magnético aplicado se acerca a 0. La componente ferromagnética de esta fase, aunque pequeña, ya había quedado demostrada mediante la medida de la evolución térmica de la imanación remanente (Figura I.51(a))



**Figura I.52.** Medidas de imanación frente al campo magnético aplicado a 2 y 10 K para la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

A diferencia del compuesto de manganeso, la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  sí muestra ciclos de histéresis en las medidas de imanación realizadas a 2, 5, 20 y 40 K (Figura I.53), cuya intensidad decrece con el incremento de la temperatura.

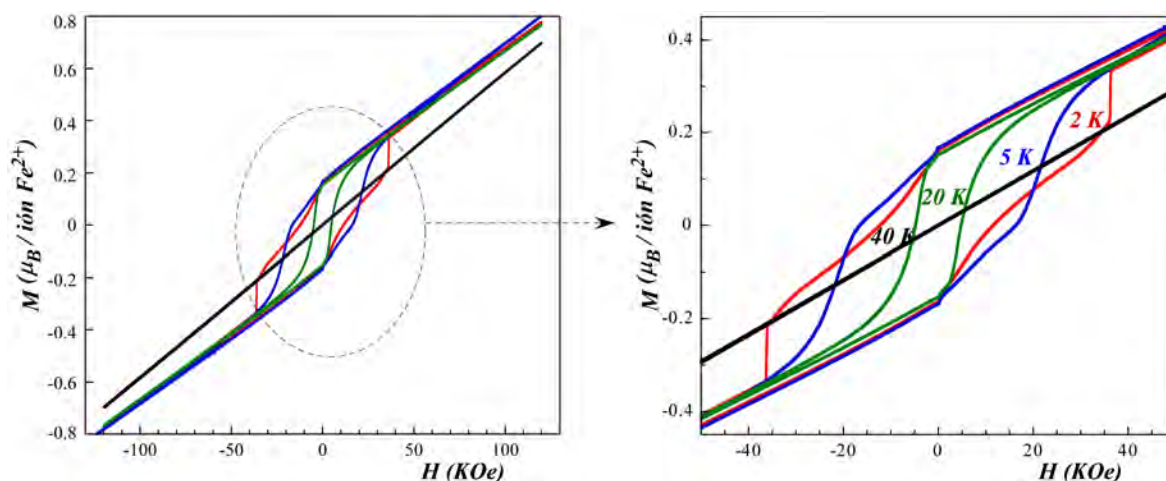


Figura I.53. Ciclos de histéresis de la imanación a 2, 5, 20 y 40 K de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

A 5 K se observan los valores máximos de la imanación remanente y del campo coercitivo, siendo  $0.168 \mu_B$  y 16.35 KOe, respectivamente. En la Tabla I.11 se presentan los diferentes valores de la imanación remanente y del campo coercitivo a las diferentes temperaturas de medida de los ciclos de histéresis de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

Tabla I.11. Valores de la imanación remanente ( $\mu_B$ ) y del campo coercitivo (KOe) a las diferentes temperaturas de medida de los ciclos de histéresis de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

Temperatura	Imanación Remanente	Campo Coercitivo
2 K	$0.165 \mu_B$	11.58 KOe
5 K	$0.168 \mu_B$	16.35 KOe
20 K	$0.152 \mu_B$	4.84 KOe
40 K	No se observa histéresis a esta temperatura	

Los resultados presentados, confirman la presencia de un débil ferromagnetismo en las fases de manganeso (II) y hierro (II), a aproximadamente temperaturas inferiores a los 32 K y 36 K, causado por un *canting* de los espines alineados antiferromagnéticamente.

A continuación, se describen los posibles caminos de canje magnético de la fase de hierro (II), debido a que el débil ferromagnetismo observado a baja temperatura es de mayor relevancia en esta fase.

Las interacciones magnéticas que se pueden dar entre centros magnéticos Fe(II) en la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , teniendo en cuenta su estructura cristalina, son de carácter tridimensional y, probablemente, siguen un esquema complejo. Sin embargo, las mismas se pueden simplificar en tres tipos (ver Tabla I.12):

1. Interacciones intermetálicas directas entre átomos de hierro situados en octaedros adyacentes, a través de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  (Figura I.54), que dan lugar a acoplamientos antiferromagnéticos. Estas interacciones suelen considerarse viables con distancias intermetálicas menores a 3 Å (Figura I.55(a)).
2. Interacciones de supercanje vía átomos de oxígeno y vía átomos de flúor (Figura I.55(b)) por medio de los orbitales  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$  (Figura I.54) entre cationes  $\text{Fe}^{2+}$  de octaedros, pertenecientes a las capas A y B, que comparten vértices de átomos de oxígeno o flúor. Este tipo de interacciones pueden dar lugar a acoplamientos tanto ferro- como antiferromagnéticos.
3. Interacciones de super-supercanje a través de los grupos fosfito (Figura I.56) que contribuyen a los acoplamientos antiferromagnéticos.

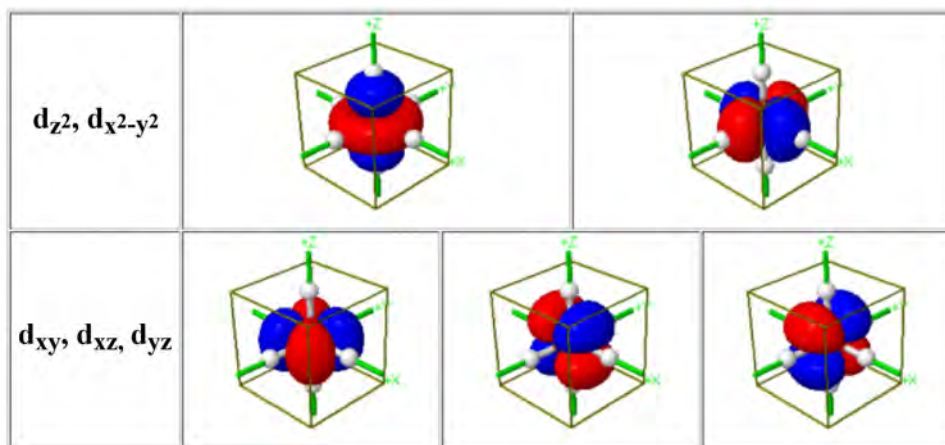
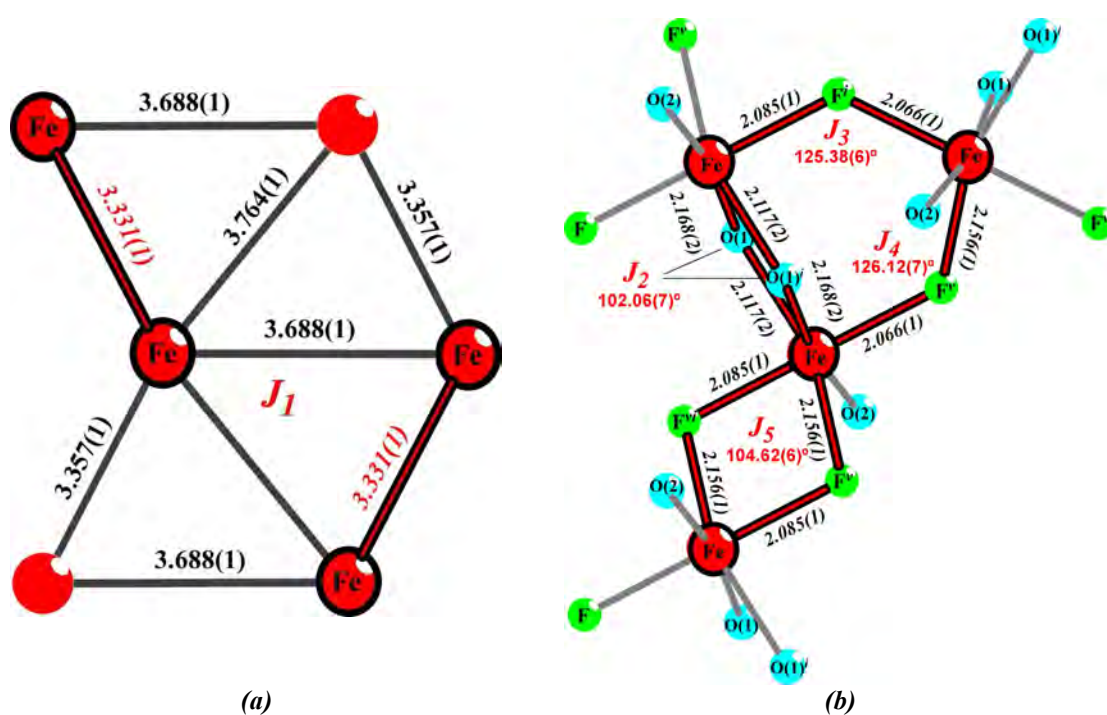
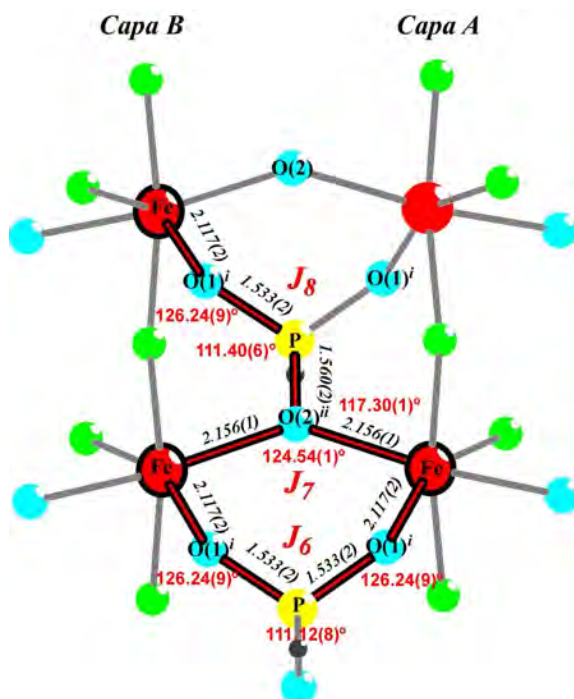


Figura I.54. Orientación de los orbitales atómicos 3d,  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .





**Figura 1.55.** Caminos de supercanje entre centros magnéticos  $Fe^{2+}$ , (a) a través de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , y, (b) vía átomos de oxígeno y de flúor, marcados con fondo rojo y borde negro, los cuales se dan dentro de las capas de octaedros.



**Figura 1.56.** Caminos de super-supercanje ( $J_6$  y  $J_8$ ) entre centros magnéticos  $Fe^{2+}$  vía grupos fosfito  $[HP(1)O_3]$  y, camino de supercanje vía un átomo de oxígeno  $O(2)$  ( $J_7$ ), entre capas adyacentes de octaedros.



Tabla I.12. Distancias y ángulos de los posibles caminos de canje magnético de la fase  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

<i>Interacciones intermetálicas</i>			
$J_1$	$\text{Fe-Fe}$	$3.331(1) \text{ \AA}$	
<i>Interacciones de supercanje</i>			
$J_2$	$\text{Fe-O(1), O(1)}^i\text{-Fe}$	$2.168(2) \text{ \AA}$ $2.117(2) \text{ \AA}$	$102.06(7)^\circ$
$J_3$	$\text{Fe-F}^i\text{-Fe}$	$2.085(1) \text{ \AA}$ $2.066(1) \text{ \AA}$	$125.38(6)^\circ$
$J_4$	$\text{Fe-F}^v\text{-Fe}$	$2.156(1) \text{ \AA}$ $2.066(1) \text{ \AA}$	$126.12(7)^\circ$
$J_5$	$\text{Fe-(F}^{vi}, \text{F}^v)\text{-Fe}$	$2.156(1) \text{ \AA}$ $2.085(1) \text{ \AA}$	$104.62(6)^\circ$
$J_7$	$\text{Fe-O(2)}^{ii}\text{-Fe}$	$2.156(1) \text{ \AA}$	$124.54(1)^\circ$
<i>Interacciones de super-supercanje</i>			
$J_6$	$\text{Fe-O(1)}^{ii}\text{-P-O(1)}^{ii}\text{-Fe}$	$2.117(2) \text{ \AA}$ $1.533(2) \text{ \AA}$	$126.24(9)^\circ$ $111.12(8)^\circ$
$J_8$	$\text{Fe-O(1)}^i\text{-P-O(2)}^{ii}\text{-Fe}$	$2.117(2) \text{ \AA}$ $1.533(2) \text{ \AA}$ $1.560(2) \text{ \AA}$ $2.156(1) \text{ \AA}$	$126.24(9)^\circ$ $111.40(6)^\circ$ $117.30(1)^\circ$

Como se ha mostrado, el esquema tridimensional de interacciones magnéticas es muy complejo, generándose competición entre los diferentes momentos magnéticos. Esta competencia provocaría un *canting* de espín por debajo de 30 K causando la aparición de la componente ferromagnética, a bajas temperaturas, observada en estas fases.

### 1.6.3. Calor Específico

Se han llevado a cabo medidas de calor específico,  $C_p$ , de las fases  $\text{M}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) entre 300 y 2 K. Las medidas se han realizado con un fragmento de pastilla de unos 0.4 mm de espesor y 5.42 mg de peso. La preparación de la pastilla se llevó a cabo en un pastillero de 13 mm de diámetro, aplicando una presión de 10 Pa durante 30 min, aproximadamente.

En las curvas  $C_p$  de los compuestos de manganeso (II) y hierro (II) se observan sendos máximos agudos a 29.7 y 33.5 K, respectivamente, indicando el establecimiento de

un orden magnético a dicha temperatura (Figura I.57). Estas temperaturas son similares a las obtenidas a partir de las medidas de susceptibilidad magnética. El continuo aumento del calor específico al aumentar la temperatura se debe a la contribución fonónica. Los datos experimentales no alcanzan la saturación, a pesar de la leve curvatura negativa que presentan: los valores de  $C_p$  obtenidos a 300 K son de 167 y 170  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  para las fases de manganeso y hierro, respectivamente, muy inferiores al valor esperado de acuerdo con la Ley de Dulong y Petit<sup>99</sup> ( $3N_{\text{A}}k_{\text{B}} = 3R = 1700 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ). Esta falta de saturación a temperatura ambiente se debe a la presencia, en estas fases, de átomos ligeros, como el hidrógeno, que poseen energías de excitación muy altas.

El calor específico,  $C_p$ , es la suma de dos contribuciones independientes, una fonónica,  $C_{\text{pho}}$ , y otra magnética,  $C_{\text{mag}}$ . Por esta razón, y con el fin de determinar la contribución magnética, es preciso determinar la contribución fonónica y sustraerla al valor total. El método más habitual se basa en la medición del  $C_p$  de una muestra isomorfa no magnética, utilizando posteriormente dichos datos como contribución fonónica. Sin embargo, en nuestro caso, dada la complejidad estructural de la fase no ha sido posible sintetizar una muestra con dichas características, por lo que se ha utilizado un modelo teórico.

El modelo de Debye<sup>100</sup> es el que mejores aproximaciones proporciona en la estimación de  $C_{\text{pho}}$  para estructuras sencillas (fases mono o diatómicas) (Figura I.57). De esta manera, se han ajustado los datos experimentales al modelo de Debye por encima de la transición magnética, observándose una gran diferencia entre los datos experimentales y los calculados. La razón de tal discrepancia se puede atribuir a la presencia de átomos, en la celda unidad, como el Mn, Fe y P, con masas superiores a las de los átomos de O, F y H. Por ello, ha sido preciso determinar dos temperaturas de Debye,  $\theta_{\text{D1}}$  y  $\theta_{\text{D2}}$  en las dos fases (mínimo número de variables libres que permitan ajustar los datos experimentales). Por lo tanto, si el número de átomos en la celda unidad viene dado por  $N$ , suponemos que hay  $n_1$  átomos con una temperatura de Debye  $\theta_{\text{D1}}$  y  $n_2$  átomos [ $n_2 = (N - n_1)$ ] con una temperatura

<sup>99</sup> Cheetham A. K., Day P., “*Solid State Chemistry Techniques*”, Oxford University Press, Oxford, 1991.

<sup>100</sup> Debye P., *Ann. d. Physik*, 39, 789, 1912.

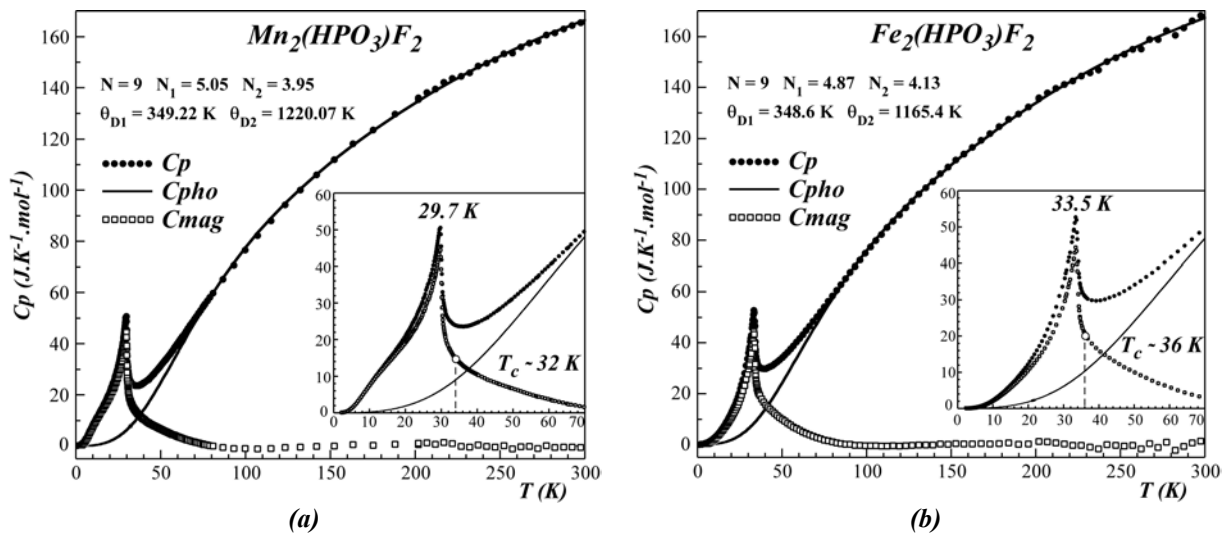
de Debye  $\theta_{D2}$ . Finalmente, en nuestro sistema, tenemos tres parámetros libres,  $n_1$ ,  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , de tal manera que:

$$C_{\text{pho}}(T) = n_1 C_{\text{pho}}(\theta_{D1}) + (N - n_1) C_{\text{pho}}(\theta_{D2}) \quad N = 9 \text{ (M = Mn, Fe)} \quad [\text{I.8}]$$

$$C_{\text{pho}}(\theta_D) = 9R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad [\text{I.9}]$$

El mejor ajuste se ha obtenido para  $n_1 = 5.05$ ,  $\theta_1 = 349.22$  K y  $n_2 = 3.95$ ,  $\theta_2 = 1120.07$  K en el caso de la fase de manganeso (II) y,  $n_1 = 4.87$ ,  $\theta_1 = 348.6$  K y  $n_2 = 4.13$ ,  $\theta_2 = 1165.4$  K en la de hierro (II).

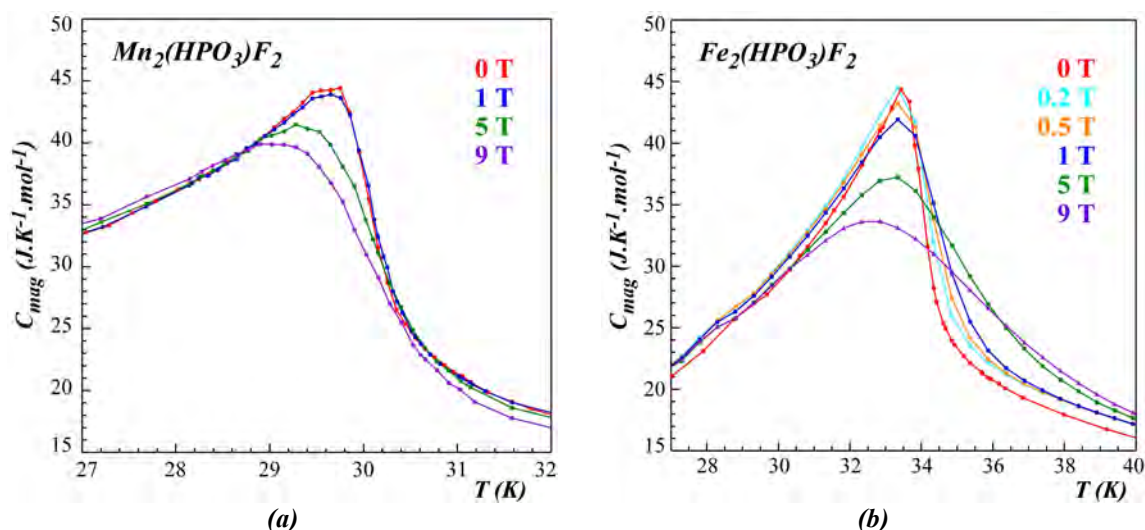
La buena calidad del ajuste nos permite considerar que este modelo fenomenológico determina, razonablemente bien, la contribución fonónica. La contribución magnética se ha calculado como  $C_{p_{\text{mag}}} = C_p - C_{p_{\text{pho}}}$ , la cual tiene forma gaussiana hasta los 50 K, aproximadamente, en las dos fases (recuadro interior Figura I.57).



**Figura I.57.** Contribución magnética,  $C_{\text{mag}}$ , obtenida mediante la resta de la contribución fonónica,  $C_{\text{pho}}$  (línea continua), al calor específico,  $C_p$ , de las fases (a)  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y (b)  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ .

La temperatura de orden se suele definir como el punto de inflexión de  $C_{\text{mag}}(T)$  por encima del máximo, correspondiéndose con  $T_c \approx 32$  y  $36$  K en las fases de manganeso y hierro, respectivamente. La morfología de  $C_{\text{mag}}$  se asemeja a una anomalía de tipo lambda,  $\lambda$ , a temperaturas superiores a la del máximo, indicando un orden magnético de tipo tridimensional.

También se ha estudiado, a bajas temperaturas, el efecto, en el  $C_p$ , de la aplicación de diferentes campos magnéticos entre 0 y 9 T. Se ha obtenido la contribución magnética para todas las medidas (Figura I.58), observándose que, en realidad, el campo magnético no influye de manera destructiva sobre el pico  $\lambda$ , sino que lo redondea. Además, se produce un desplazamiento del máximo a temperaturas menores, desde 29.7 a 29.1 K y desde 33.5 a 32.6 K, para las fases de Mn(II) y Fe(II), respectivamente, cuando el campo aplicado aumenta de 0 a 9 T. Estos resultados están en buen acuerdo con interacciones antiferromagnéticas globales para ambas fases, como también fue observado en las medidas de susceptibilidad magnética.



**Figura I.58.** Contribuciones magnéticas al calor específico,  $C_{mag}$ , bajo diferentes campos aplicados, en las fases (a)  $Mn_2(HPO_3)F_2$  y (b)  $Fe_2(HPO_3)F_2$ .

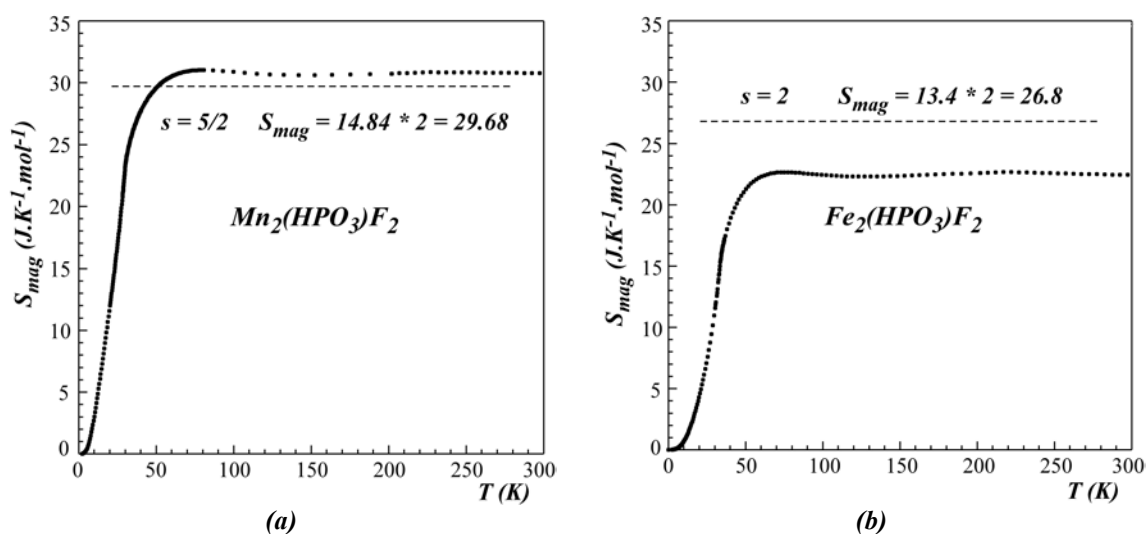
Se ha realizado el cálculo de las entropías magnéticas a partir de los datos de  $C_{mag}$  obtenidos a diferentes campos magnéticos aplicados utilizando la expresión [I.10]. Mediante la ecuación [I.11] se ha evaluado el valor de  $S_{mag}$  teórico que el sistema puede alcanzar. Los resultados se muestran en la Figura I.59.

$$S_{mag} = \int (C_{mag}/T) dT \quad (\text{Experimental}) \quad [I.10]$$

$$S_{mag} = N \cdot R \cdot \ln(2s+1) \quad (\text{Teórico}) \quad [I.11]$$

donde:  $s$  = espín del catión magnético considerado,  $R = 8.3145 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$N$  = nº de átomos magnéticos por fórmula.



**Figura 1.59.** Entropías magnéticas, calculadas a campo nulo, para las fases (a)  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y (b)  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ . Las líneas discontinuas superiores representan los valores teóricos esperados para un sistema  $s = 5/2$  y  $s = 2$ .

La entropía magnética total para la fase de Mn(II) es igual a 3.7 R, lo que está de buen acuerdo con el valor teórico (3.58) para un sistema  $s = 5/2$ . Por debajo de la temperatura de orden, de esta fase, la entropía gana una cantidad de un 81 % (2.98 R). El resto de la entropía podría ser atribuida a interacciones de corto alcance. Para el compuesto de Fe(II), la entropía magnética total es igual a 2.7 R, valor más cercano a un sistema  $s = 2$  (valor teórico 3.22 R) que a un sistema  $s = 5/2$  (valor teórico 3.58 R). Este compuesto experimenta un aumento de la entropía, aproximadamente, del 76 % (2.04 R) por debajo de su temperatura de orden.



## ***CAPÍTULO II***

---

---

### ***Fluorofosfitos Condensados de Fe(II)/Fe(III), Co(II) y Ni(II)***

---

---





La síntesis hidrotermal en condiciones moderadas, en presencia de la amina orgánica 2-metilpiperazina y utilizando el método de los fluoruros, ha dado como resultado la obtención de tres nuevos fluorofosfitos inorgánicos isoestructurales de fórmula  $M^{II}_{2.5-x}Fe^{III}_x(H_2O)_2(HPO_3)_{2-x}(PO_4)_xF$  ( $M = Fe, x = 0.42$ ;  $M = Co, x = 0$ ;  $M = Ni, x = 0$ ). Los tres presentan comportamientos antiferromagnéticos globales con componentes ferromagnéticas, en el intervalo de 15 a 30 K de temperatura.

Dado que los compuestos contienen moléculas de agua de coordinación e iones  $F^-$  susceptibles de movilizarse en condiciones supercríticas, se han utilizado como precursores cristalinos para desarrollar síntesis hidrotermal en condiciones de alta presión y temperatura. El objetivo es provocar la cristalización de nuevos materiales con tipos estructurales más condensados, con interesantes propiedades espectroscópicas y magnéticas. Se ha observado que, a partir del precursor  $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ , y variando las condiciones de presión y temperatura, se obtienen diferentes fases,  $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$  y  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$ , con la estructura del mineral dumortierita <sup>1</sup>.

En los últimos años, se ha observado un interés creciente en la obtención de nanoestructuras con ciertas morfologías y tamaños <sup>2,3</sup> de las fases con estructura microporosa de fórmula  $M_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$  ( $M = Co$  <sup>4,5</sup> y  $Ni$  <sup>6,7</sup>), con objeto de optimizar sus potenciales propiedades, catalíticas, eléctricas, ópticas y magnéticas.

En nuestro caso, hemos optado por la obtención de materiales altamente condensados, de tal manera que, en condiciones de alta presión (1000 y 2000 atm) y 600 °C de temperatura, se han conseguido dos nuevos miembros de la familia  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  con altos grados de densidad catiónica en su interior ( $x = 1.34, 1.76$ ). Estos valores son muy superiores al valor máximo obtenido hasta la fecha ( $x = 0.78$  <sup>8</sup>), posiblemente como consecuencia de la utilización de un método de síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas. También, se han medido sus propiedades térmicas, determinando un límite alto de estabilidad, situado en torno a 760 °C de temperatura.

<sup>1</sup> Moore P. B., Araki N., *N. Jb. Miner. Abh.*, **132**, 231, 1978.

<sup>2</sup> Whitesides G. M., Grzybowski B., *Science*, **295**, 2418, 2002.

<sup>3</sup> Park S., Lim J. H., Chung S. W., Mirkin C. A., *Science*, **303**, 348, 2004.

<sup>4</sup> Wen H., Cao M., Sun G., Xu W., Wang D., Zhang X., Hu C., *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15948, 2008.

<sup>5</sup> Che R. C., Peng L-M., Zhou W. Z., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 173122, 2005.

<sup>6</sup> Gu Z., Zhai T., Gao B., Zhang G., Ke D., Ma Y., Yao J., *Cryst. Growth Des.*, **7(4)**, 825, 2007.

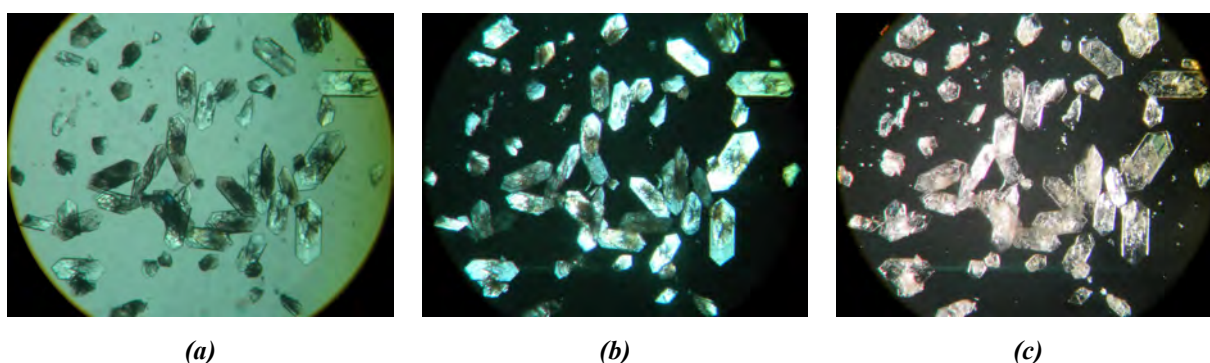
<sup>7</sup> Liao K., Ni Y., *Mater. Res. Bull.*, **45**, 205, 2010.

<sup>8</sup> Pizarro J.L., *Tesis doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 1991.

## II.1. SÍNTESIS

### II.1.1. Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$

Para la síntesis del compuesto  $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$  (acrónimo *PFeF*) se han utilizado 7.5 mmol de ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ) y 0.5625 mmol de sulfato de hierro (III) pentahidratado ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ). Tras disolver las cantidades correspondientes en 30 ml de  $H_2O$ , se acidifica con 0.5 ml (13.9 mmol) de HF y, posteriormente, se aumenta el pH de la disolución hasta un valor de 4-4,5 con 1.13 gr. (11.3 mmol) de la molécula orgánica 2-metilpiperazina ( $C_5N_2H_{12}$ ) (2-mpip). La mezcla de reacción se ha introducido en el recipiente de teflón alojándolo en la carcasa metálica, la cual se ha colocado en una estufa a 170 °C durante 5 días. Tras el tiempo de reacción, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. El producto obtenido, en forma de láminas grisáceas con morfología de punta de flecha, se ha lavado con  $H_2O$  y acetona y se ha dejado secar al aire (Figura II.1).



**Figura II.1.** Fotografías de los cristales del fluorofosfito  $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$ , obtenidas en una lupa binocular (a) sin nicoles cruzados, (b) con nicoles cruzados y (c) con luz reflejada.

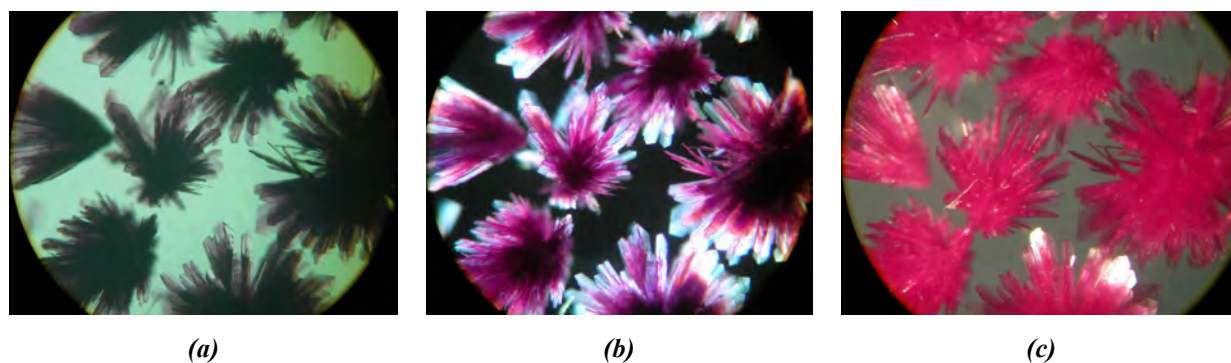
El aumento de la cantidad del reactivo  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  en la síntesis, incrementa la cantidad de puntos de nucleación pero disminuye el tamaño de los individuos monocristalinos.

Si se aumenta el volumen de ácido fluorhídrico en la síntesis, tiene como consecuencia la aparición de la fase  $Fe_2(HPO_3)F_2$ , descrita en el Capítulo I de esta

memoria. La supresión del mismo ácido desencadena la formación de otros fosfitos ya estudiados como  $Fe_2(HPO_3)_3$ <sup>9</sup> y  $(R)_n[Fe_{5x}^{2+}Fe_x^{3+}(HPO_3)_6]$ <sup>10</sup>.

### II.1.2. Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$

Para la obtención del compuesto  $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$  (acrónimo *PCoF*) se han utilizado 7.5 mmol de ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ) y 0.75 mmol de cloruro de cobalto (II) hexahidratado ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Tras disolver las cantidades correspondientes en 30 ml de  $H_2O$ , se acidifica con 1 ml (27.8 mmol) de HF y, posteriormente, se aumenta el pH de la disolución hasta un valor de 4 con 1.66 gr. (16.6 mmol) de 2-mpip. La mezcla de reacción se introduce en el recipiente de teflón alojándolo en la carcasa metálica, la cual se ha colocado en una estufa a 170 °C durante 3 días. Tras el tiempo de reacción, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. El producto obtenido, en forma de láminas rosáceas con morfología de punta de flecha, se ha lavado con  $H_2O$  y acetona y se ha dejado secar al aire (Figura II.2).



**Figura II.2.** Fotografías de los cristales del fluorofosfito  $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ , obtenidas en una lupa binocular (a) sin nicoles cruzados, (b) con nicoles cruzados y (c) con luz reflejada.

Se ha observado que utilizando una relación de partida de 7.50 mmol de  $H_3PO_3$  frente a 0.56 mmol de  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ , se obtiene un compuesto de color morado, indicativo de una posible coordinación tetraédrica de los iones  $Co^{2+}$ , correspondiente a la fase  $Co_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ <sup>11</sup>, ya registrada en la bibliografía.

<sup>9</sup> Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29(5)**, 1128, 1964.

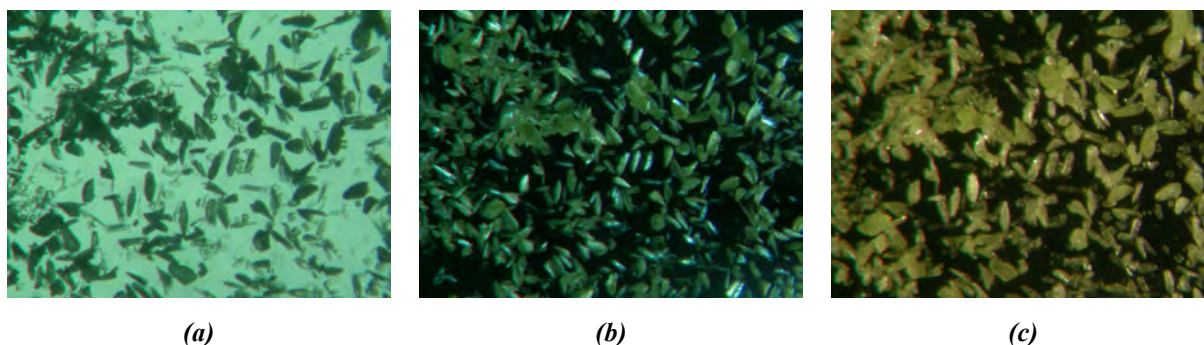
<sup>10</sup> Chung U-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2005.

<sup>11</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D., *Solid State Ionics*, **63-65(1-4)**, 87, 1993.

Las condiciones de síntesis utilizadas para obtener la fase  $PCoF$  son semejantes a las empleadas para la obtención de las fases  $M_2(HPO_3)F_2$  ( $M = Mn, Fe$ ), aunque es posible que la naturaleza del catión  $Co^{2+}$  no permita la formación de un compuesto isoestructural a las mismas.

### II.1.3. Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$

En la síntesis del compuesto  $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$  (acrónimo  $PNiF$ ) se han utilizado 7.5 mmol de ácido fosfórico ( $H_3PO_3$ ) y 0.9375 mmol de cloruro de níquel hexahidratado ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Tras disolver las cantidades correspondientes en 10 ml de  $H_2O$  y 20 ml de butanol, se acidifica con 0.5 ml (13.9 mmol) de HF y, posteriormente, se aumenta el pH de la disolución hasta un valor de 4 con 1.12 gr (11.2 mmol) de 2-mpip. La mezcla de reacción se ha introducido en el recipiente de teflón alojándolo en la carcasa metálica, la cual se ha colocado en una estufa a 170 °C durante 5 días. Tras el tiempo de reacción, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. El producto obtenido, en forma de pequeñas láminas amarillas con morfología de punta de flecha, se ha lavado con  $H_2O$  y acetona y se ha dejado secar al aire. El tamaño de la fracción cristalina no es suficiente como para poder aislar un monocristal y someterlo a difracción de rayos X (Figura II.3).



**Figura II.3.** Fotografías de los cristales del fluorofosfito  $Ni_{2.5}^{II}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ , obtenidas en una lupa binocular (a) sin nicoles cruzados, (b) con nicoles cruzados y (c) con luz reflejada.

La disminución del volumen de butanol en la síntesis conlleva la formación del fosfito inorgánico ya estudiado,  $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ <sup>12</sup>, y el aumento de la misma variable

<sup>12</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D., *Solid State Ionics*, 63-65(1-4), 87, 1993.

impide la formación de fases cristalinas, generándose geles. Con la supresión total de butanol en la síntesis, se genera el compuesto  $Ni(HPO_3)H_2O$ <sup>13</sup>.

La disminución del tiempo de síntesis y el aumento de la temperatura también tienen como consecuencia la formación de la fase  $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ .

Se puede llegar a concluir que, en particular, la obtención de la fase *PNiF* es muy sensible a cualquier cambio en las variables del sistema en estudio.

## II.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA

Tras la síntesis de los tres compuestos descritos, se procede a describir las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales: medida de densidad, análisis químico, fluorescencia y difracción de rayos X en muestra policristalina.

### II.2.1. Densidad de los Materiales

Las medidas de la densidad de los tres fluorofosfitos, diferenciados por los metales de transición que presentan, ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ),  $Co^{2+}$  y  $Ni^{2+}$ , se han llevado a cabo por el método de flotación, basado en obtener un líquido de densidad igual a la de la muestra problema, calculando, posteriormente, la densidad del líquido.

Para ello, se ha preparado una mezcla de disolventes orgánicos de densidad conocida, diiodometano ( $CH_2I_2$ ,  $\rho=3.33$  g/cm<sup>3</sup>) y cloroformo ( $CHCl_3$ ,  $\rho=1.478$  g/cm<sup>3</sup>). Se han utilizado monocristales; en el caso de los compuestos de hierro y cobalto y, una pastilla compactada del compuesto de níquel. El tamaño de los monocristales y, del fragmento de pastilla, utilizados, eran apropiados para poder ser observados en el seno de la mezcla. Las densidades experimentales obtenidas son de 2.965(2) g/cm<sup>3</sup>, 3.020(2) g/cm<sup>3</sup> y 3.156(3) g/cm<sup>3</sup> para los fluorofosfitos de hierro, cobalto y níquel, respectivamente.

---

<sup>13</sup> Marcos, M.D., Amorós P., Sapina F., Beltrán-Porter A., Martínez-Manez R., Attfield J.P., *Inorg. Chem.*, **32**, 5044, 1993.

### II.2.2. Análisis Químico

Se han realizado los análisis de las muestras por Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) que han permitido determinar las cantidades de hierro, cobalto y níquel de los compuestos *PFeF*, *PCoF* y *PNiF*, respectivamente, coincidiendo los datos experimentales con los calculados (Tabla II.1.). El contenido en flúor se ha deducido a partir de la medición con electrodo selectivo de iones de la concentración de iones  $F^-$  en disoluciones controladas de los compuestos.

**Tabla II.1.** Datos de análisis químico de ICP y de electrodo selectivo de iones  $F^-$  de las fases *PFeF*, *PCoF* y *PNiF*.

	<i>PFeF</i>		<i>PCoF</i>		<i>PNiF</i>	
	<i>Fe (%)</i>	<i>F (%)</i>	<i>Co (%)</i>	<i>F (%)</i>	<i>Ni (%)</i>	<i>F (%)</i>
<i>Experimental</i>	38.3	5.1	39.2	5.1	38.4	4.9
<i>Calculado</i>	38.7	5.3	40.7	5.2	40.6	5.2

### II.2.3. Fluorescencia de Rayos X

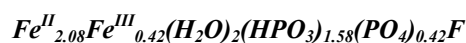
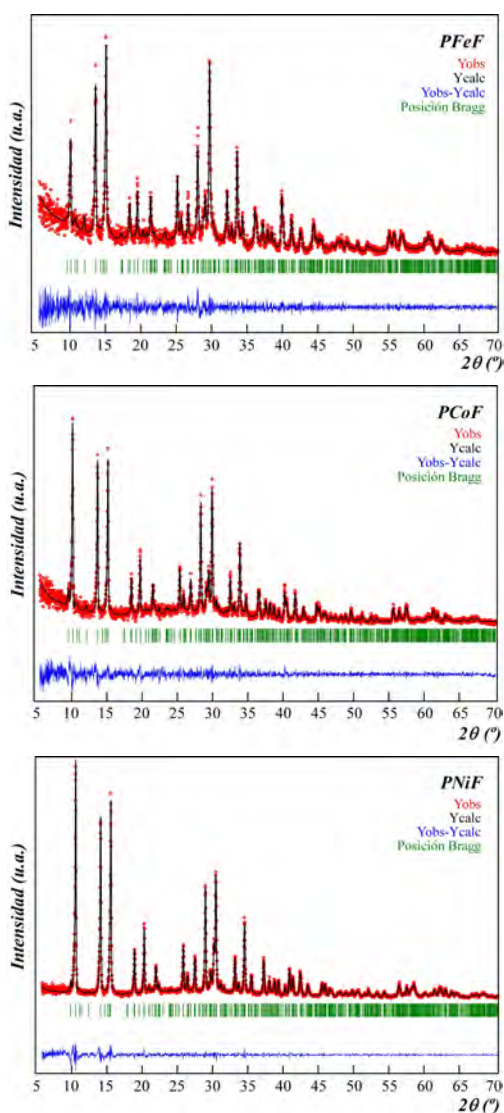
Las medidas de fluorescencia de rayos X de los fluorofosfitos de hierro, cobalto y níquel se han realizado en un equipo FISCHERSCOPE X-RAY XDAL, determinándose la presencia de los metales de transición. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla II.2. Cabe resaltar que la fluorescencia de rayos X se ha utilizado como una técnica cualitativa y no cuantitativa, ya que el fósforo es un elemento que está en el límite de detección de esta técnica debido a su bajo peso atómico y, por lo tanto, las relaciones metal – fósforo no son concluyentes con la determinación de la estequiometría de las fórmulas de los compuestos.

**Tabla II.2.** Relación de porcentajes metal – fósforo obtenida mediante fluorescencia de rayos X.

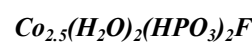
<i>PFeF</i>		<i>PCoF</i>		<i>PNiF</i>	
<i>Fe (%)</i>	<i>P (%)</i>	<i>Co (%)</i>	<i>P (%)</i>	<i>Ni (%)</i>	<i>P (%)</i>
67.7	32.3	68.1	31.9	68.2	31.8

### II.2.4. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina

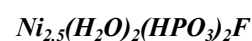
Se han caracterizado los tres compuestos,  $PFeF$ ,  $PCoF$  y  $PNiF$ , en muestra policristalina utilizando un difractómetro Philips PW1710 ( $Cu-K\alpha$ ), determinándose la pureza de las fases cristalizadas. Los diagramas de difracción ponen de manifiesto la isoestructuralidad de los tres compuestos estudiados. Partiendo de los parámetros de celda del fluorofosfito de hierro, obtenidos mediante difracción de rayos X en monocristal, se ha procedido a realizar un afinamiento de perfil completo del diagrama de difracción sin modelo estructural (Pattern Matching) de los tres fluorofosfitos (Figura II.4.), observándose cómo varían los parámetros cristalográficos en función del radio iónico.



$a$ (Å)	8.575
$b$ (Å)	18.836
$c$ (Å)	9.988
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1613.20
$R$ . iónico $Fe^{2+}$	0.78
$\rho_{exp}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2.965(2)



$a$ (Å)	8.483
$b$ (Å)	18.554
$c$ (Å)	9.914
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1560.54
$R$ . iónico $Co^{2+}$	0.745
$\rho_{exp}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3.020(2)



$a$ (Å)	8.409
$b$ (Å)	18.237
$c$ (Å)	9.807
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1503.97
$R$ . iónico $Ni^{2+}$	0.69
$\rho_{exp}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3.156(3)

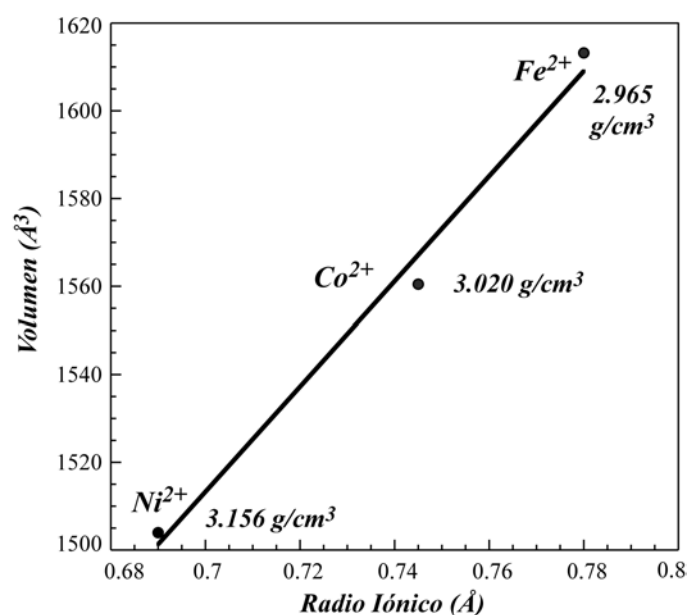
Figura II.4. Análisis de perfil completo de los diagramas de difracción de las fases  $PFeF$ ,  $PCoF$  y  $PNiF$  y parámetros cristalográficos de cada una de las fases.



Teniendo en cuenta las consideraciones de la Tabla II.3, en la Figura II.5 se muestra cómo aumenta linealmente el volumen de celda con el aumento del radio iónico<sup>14</sup> de los cationes Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> y Fe<sup>2+</sup>. A su vez, se puede apreciar cómo aumenta la densidad experimental, determinada por el método de flotación, con la disminución del volumen de celda y el aumento de peso del catión.

**Tabla II.3.** Datos referentes a los cationes presentes en las fases PFeF, PCoF y PNiF, así como sus volúmenes de celda y densidades experimentales.

Ión	Carga		Coordinación	Espín	R. Iónico (Å)		V. Celda (Å <sup>3</sup> )	$\rho_{exp}$ (g/cm <sup>3</sup> )
	2+	3+						
Fe	2+	3+	VI	Alto	0.78	0.785	1613.20	2.965(2)
Co	2+		VI	Alto	0.745		1560.54	3.020(2)
Ni	2+		VI	Único	0.69		1503.97	3.156(3)



**Figura II.5.** Variación del volumen de celda de las fases PFeF, PCoF y PNiF, en función del radio iónico del metal presente. En el caso del fluorofosfito de hierro, únicamente se ha representado el radio iónico del catión Fe<sup>2+</sup> por ser la fracción mayoritaria (83% Fe<sup>2+</sup> / 17% Fe<sup>3+</sup>).

<sup>14</sup> Stoklosa A., Laskowska B., *J. Chem. Crystallogr.*, **38**, 913, 2008.



### II.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL

Dos de los tres compuestos isoestructurales estudiados en este capítulo, se han obtenido en monocristales de buena calidad, en las fases *PFeF* y *PCoF*, mientras que la fase *PNiF* no ha llegado a obtenerse con un tamaño suficiente como para poder aislar un individuo monocristalino. Las fases *PFeF* y *PCoF* se han analizado por difracción de rayos X sobre monocristal, mientras que el estudio estructural de la fase *PNiF* se ha llevado a cabo mediante el método de Rietveld.

Los cristales de los fluorofosfito de hierro y cobalto presentan un hábito laminar con morfología de “*punta de flecha*” (Figuras II.1 y II.2), mostrando tonalidades grisáceas el fluorofosfito de hierro y rosáceas el de cobalto. La selección y, sobre todo, el aislamiento de los mismos bajo una lupa binocular, han sido tareas complicadas debido a la morfología de agregados radiales de láminas que presentaban. Finalmente, los individuos cristalinos seleccionados extinguían completamente bajo una luz polarizada y no se apreciaban grietas ó inclusiones en su interior.

#### II.3.1. Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural

Las tomas de datos de las fases *PFeF* y *PCoF* se han realizado a temperatura ambiente en los difractómetros automáticos Oxford Diffraction XCALIBUR2 y STOE IPDS (Imaging Plate Diffraction System), respectivamente. Ambos equipos están dotados de un tubo de rayos X con anticátodo de molibdeno ( $\lambda_{Mo-K\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

En primer lugar, se ha analizado el cristal del fluorofosfito de hierro, obteniéndose sus parámetros de celda a partir de una toma de datos de 5 minutos de duración, en la que se ha evaluado la calidad del cristal y se han optimizado los tiempos de exposición en el programa de toma de datos final.

### II.3.1(a). Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$ (PFeF)

La resolución estructural se ha llevado a cabo a partir de los datos de intensidades difractadas, mediante métodos directos (SHELXS 97<sup>15</sup>) seguido de síntesis de Fourier, lo que ha proporcionado el modelo estructural con todas las coordenadas atómicas, a excepción de las de los átomos O(10), H(10) y O(11), H(11) pertenecientes a los poliedros de coordinación tetraédrica de los átomos centrales P(1) y P(2), respectivamente y, de los átomos de hidrógeno pertenecientes a las moléculas de agua de coordinación. El átomo de hierro presenta tres posiciones cristalográficas, dos de ellas en posición general, Fe(1) y Fe(2), y una en posición especial, Fe(3); el fósforo presenta dos posiciones generales, P(1) y P(2).

Seguidamente, se ha procedido al afinamiento estructural (SHELXL 97<sup>16</sup>) de dicho modelo en el grupo espacial acéntrico C2cb por el método de mínimos cuadrados de la matriz completa, con el empleo de parámetros de desplazamiento anisotrópicos para todos los átomos. Durante este último proceso, se ha logrado diferenciar el único átomo de flúor, F(1) de uno de los átomos de oxígeno situado en posición general, en base a la inexistencia de enlaces con átomos de fósforo, y a que presentaba unos parámetros de desplazamiento ligeramente menores. Encontramos que la máximas densidades residuales sin asignar son de alrededor de 3 electrones a una distancia de aproximadamente 1.51 Å, de cada uno de los átomos de fósforo, siendo los valores de la densidad y de la distancia de enlace, demasiado altos para ser átomos de hidrógeno y, una densidad demasiado baja para ser átomos de oxígeno. Según el estudio espectroscópico, podemos decir que existen dos grupos fosfito, pero las densidades residuales alrededor de los átomos de fósforo, P(1) y P(2), son demasiado altas para ser asignadas únicamente a átomos de hidrógeno. Por ello, se estima la posibilidad de que existan a su vez, grupos fosfato que estadísticamente en la estructura estén aportando una mayor densidad electrónica en las posiciones en las que hay sustituciones de átomos de hidrógeno por átomos de oxígeno y, por lo tanto, de grupos

---

<sup>15</sup> Sheldrick G.M., *SHELXS 97: "Program for the Solution of Crystal Structures"*, University of Göttingen, Germany, 1997.

<sup>16</sup> Sheldrick G.M., *SHELXL 97: "Program for the Refinement of Crystal Structures"*, University of Göttingen, Germany, 1997.

$(HPO_3)^{2-}$  por  $(PO_4)^{3-}$ . Para solucionar este problema, se crea un sistema de desorden, en el que se dividen los átomos desordenados (O(10) e H(10) en el tetraedro de P(1) y, O(11) e H(11) en el tetraedro de P(2)) en dos componentes mediante la instrucción *PART*<sup>17</sup>, opción disponible en el programa SHELXL 97. De este modo, en el tetraedro de P(1), una componente del desorden es el O(10) y la otra el H(10) y, lo mismo sucede en el tetraedro de P(2) pero con los átomos O(11) y H(11). Por lo tanto, cada una de las componentes del sistema presenta unas coordenadas atómicas particulares, atribuyéndose esta situación a un *desorden químico* (Figura II.6).



**Figura II.6.** Representaciones de los pseudotetraedros P(1) y P(2) en los que se observa el desorden químico de los átomos H(10) y O(10) y, H(11) y O(11).

Hay que tener en cuenta que la suma de los factores de ocupación de las dos componentes de cada uno de los sistemas de desorden, tienen que sumar exactamente la unidad, por lo que la relación de porcentajes de ocupación de las componentes se estima afinando sus factores de ocupación como variables libres acopladas. Es importante afinar el desorden, primero de forma isotrópica, ya que los parámetros de desplazamiento anisotrópicos pueden llegar a ignorar el desorden y el programa de afinamiento intenta describir ambas posiciones atómicas con un solo elipsoide con forma de “cigarro”. De esta manera, los porcentajes de ocupación obtenidos para el sistema de desorden del P(1) son de un 25.4% de O(10) frente a un 74.6% de H(10) y, para el sistema del P(2) son de un 13.9% de O(11) frente a un 86.1% de H(11). Podemos concluir que existen sustituciones de grupos  $(HPO_3)^{2-}$  por  $(PO_4)^{3-}$  repartidos de forma estadística en el total de la estructura. Ha sido necesario fijar las distancias de enlace del P(1) al O(10) y al H(10) en 1.50 y 1.30 Å, respectivamente y, del mismo modo, del P(2) al O(11) y al H(11) con el objeto de

<sup>17</sup> Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Scheneider T.R., Sawaya M.R., “*Crystal Structure Refinement*”, Oxford University Press Inc., New York, 2006.

mantener estable el afinamiento de los grupos tetraédricos. A su vez, se ha precisado designar como variable libre las distancias del H(11) a los átomos de oxígeno O(3), O(7) y O(8) de la pirámide de fosfito P(2), obteniéndose un valor de 2.274 Å, el cual mantiene estable el poliedro de coordinación.

Finalmente, se han localizado los átomos de hidrógeno H(2)A y H(2)B pertenecientes a la molécula de agua de coordinación del átomo de oxígeno O(2) en el mapa de Fourier de diferencia, ciclándose, posteriormente, sus coordenadas atómicas durante el proceso de afinamiento. Analizado el fichero de salida *shelxl.lst*, se observa que el átomo O(9) es un oxígeno terminal, el cual únicamente está enlazado al Fe(2) y, atendiendo a que el resto de los átomos de oxígeno están compensados dando lugar a la neutralidad eléctrica del compuesto, es necesario que este oxígeno O(9) esté enlazado a otros dos hidrógenos formando otra molécula de agua de coordinación. Finalmente, se ha procedido a realizar un cambio de *setting* del grupo espacial C2cb al grupo espacial estándar Aba2, utilizando la herramienta cristalográfica PLATON <sup>18</sup> del paquete de programas WinGX.

Realizado el estudio de espectroscopia Mössbauer, se determina la existencia de un subespectro perteneciente a un catión Fe<sup>3+</sup>, lo que era de esperar tras el afinamiento estructural, ya que la existencia de un desorden químico de grupos fosfito-fosfato, se relaciona directamente con la presencia de átomos de hierro en estado de oxidación 3+ para compensar eléctricamente la carga 3- de los grupos fosfato. Los porcentajes de Fe<sup>2+</sup> y de Fe<sup>3+</sup>, obtenidos a partir del espectro Mössbauer de la fase *PFeF*, son 83% y 17%, respectivamente. A partir de estos datos se ha determinado la fórmula  $Fe_{2.08}^{II}Fe_{0.42}^{III}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$ , la cual está en buen acuerdo con el estudio estructural realizado ya que se ha logrado localizar el oxígeno O(10) con un factor de ocupación de 0.254 y el O(11) con un factor de 0.139, sumando entre los dos átomos una fracción de 0.393 para los oxígenos desordenados presentes en los grupos fosfato.

---

<sup>18</sup> Spek A.L., *Acta Crystallogr.*, A46, C-34, 1990.

Ya que la estructura no es centrosimétrica, grupo espacial Aba2, es necesario determinar la estructura absoluta del compuesto para realizar el último afinamiento, con objeto de evitar la introducción de errores sistemáticos en las distancias de enlace. Para abordar esta determinación es necesario conocer el *parámetro de Flack*<sup>19,20</sup>, que es la fracción molar  $x$  en la ecuación  $C = (1-x)X + x\bar{X}$ , donde C representa un cristal con dos dominios estructurales,  $X$  y  $\bar{X}$ , relacionados por una macla por inversión de ley  $R = (-100, 0-10, 00-1)$ . En el espacio recíproco, el *parámetro de Flack* se define por la ecuación  $G^2(h,k,l,x) = (1-x)|F(h,k,l)|^2 + x|F(-h,-k,-l)|^2$ . Este parámetro debería ser 0 si la estructura absoluta es correcta, 1 si es invertida y un valor intermedio si la estructura presenta diferentes fracciones de las dos orientaciones componentes de la macla por inversión. La matriz anteriormente mencionada es la utilizada para la instrucción TWIN empleada en el afinamiento de esta estructura no centrosimétrica y el parámetro BASF aporta el valor de la fracción de las orientaciones presentes en la estructura. Observamos que el parámetro BASF tiene un valor de 0.68(2), más cerca de la estructura invertida que de la correcta, por lo que se procede a invertirla consiguiendo un valor de BASF de 0.32(2).

### II.3.1(b). Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ (PCoF)

Obtenida la métrica de la celda de la fase  $PFeF$ , y considerando la isoestructuralidad con la fase  $PCoF$ , se ha realizado la toma de datos (Tabla II.4) de esta última, midiendo la intensidad de difracción de las reflexiones, únicamente, en la mitad de la esfera de Ewald, ya que estas fases cristalizan en el sistema rómbico.

Utilizando el modelo estructural de la fase  $PFeF$ , obtenido mediante difracción de rayos X sobre monocristal, se ha procedido al afinamiento estructural de la fase  $PCoF$ . Se observa que, eliminando las posiciones de los átomos de oxígeno O(10) y O(11), pertenecientes a los grupos fosfato, presentes en la fase  $PFeF$  y, realizando un posterior ciclo de afinamiento, quedan densidades residuales de alrededor de  $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  a distancias de  $1.33 \text{ \AA}$  aproximadamente, de los átomos de fósforo P(1) y P(2). Por lo tanto, en el fluorofosfito de cobalto no existe desorden fosfito – fosfato, ya que el cobalto se encuentra

<sup>19</sup> Flack H.D., *Acta Crystallogr.*, **A39**, 876, 1983.

<sup>20</sup> Bernardinelli G., Flack H.D., *Acta Crystallogr.*, **A41**, 500, 1985.

en estado de oxidación 2+, y estas densidades residuales son asignadas como átomos de hidrógeno pertenecientes a grupos fosfito. Finalmente, la fórmula propuesta a partir del estudio estructural es  $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ .

El valor del parámetro BASF es 0.19(4), por lo que no es necesario invertir la estructura ya que se está afinando la orientación cristalina estadísticamente más probable presente en el total de la misma. Observamos que las coordenadas de la fase  $PCoF$  presentan valores diferentes a los de la fase  $PFeF$ . Con el objeto de comparar estas dos fases isoestructurales, se utiliza la orden *MOVE* del programa SHELXL 97, con la que es posible mover las coordenadas atómicas en las tres direcciones del espacio, con el objeto, en este caso, de elegir la misma unidad asimétrica que la seleccionada para el fluorofosfito de hierro,  $PFeF$ .

En cuanto a las maclas por inversión presentes en estas estructuras se está utilizando la expresión de “orientación cristalina” refiriéndonos a sus componentes. No podemos utilizar el concepto de entidades enantioméricas ya que el grupo puntual, mm2, del que deriva el grupo espacial  $Aba_2$ , presenta planos de simetría. Por lo tanto, mediante un eje binario perteneciente a la clase holoédrica mmm, y no presente en la clase mm2, aplicado de forma paralela al eje *y*, podemos superponer las dos estructuras.

Se ha realizado el análisis de las estructuras  $PFeF$  y  $PCoF$  con el programa PLATON, determinándose que existe un 92 % de pseudosimetría con el grupo espacial céntrico  $Cmca$  (64). El archivo de salida del programa sugiere que para conseguir pasar del grupo espacial real de las estructuras,  $Aba_2$ , al grupo espacial centrosimétrico,  $Cmca$ , es necesario aplicar la siguiente matriz de transformación:

$$\begin{pmatrix} 0.0000 & 0.0000 & -1.0000 \\ 0.0000 & -1.0000 & 0.0000 \\ -1.0000 & 0.0000 & 0.0000 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0.0546 \\ 0.0031 \\ 0.4998 \end{pmatrix}$$

Los átomos que “rompen” la centrosimetría son los átomos de oxígeno O(2) y O(9). Con objeto de determinar las coordenadas atómicas de estos átomos en la base del grupo de alta simetría, se les aplica la matriz de transformación anteriormente mencionada. Las coordenadas de los átomos O(2) y O(9) en el grupo centrosimétrico,  $Cmca$ , de la fase  $PFeF$ , serían, respectivamente, (-0.3332, -0.6200, 0.5533) y (-0.1652, -0.8884, 0.4555).

Observamos que las coordenadas x e y de ambos átomos estarían relacionadas entre sí por centros de simetría a  $\frac{1}{4}$ , generados en el grupo centrosimétrico. Por el contrario, las coordenadas z de ambos átomos no son relacionables por elementos de simetría del grupo espacial de alta simetría. Podemos concluir que la posición cristalográfica de los átomos de oxígeno O(2) y O(9) sobre el eje z, desencadena la cristalización de las fases en el grupo acéntrico, Aba2, y no en el centrosimétrico Cmca.

En la Tabla II.4 se muestran los parámetros cristalográficos, así como algunas características del afinamiento estructural de las fases *PFeF* y *PCoF*.

**Tabla II.4.** Parámetros cristalográficos, condiciones de medida y afinamiento estructural obtenidos para las fases *PFeF* y *PCoF*.

### Datos Cristalográficos

Fase	<i>PFeF</i>	<i>PCoF</i>
Fórmula	$Fe_{2.08}^{II}Fe_{0.42}^{III}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$	$Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$
Masa Molecular (g/mol)	362.07	358.28
Sistema Cristalino	Rómbico	Rómbico
Grupo Espacial, N°	Aba2 (n° 41)	Aba2 (n° 41)
a (Å)	9.9598(2)	9.9142(7)
b (Å)	18.8149(4)	18.5701(12)
c (Å)	8.5751(2)	8.4920(5)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1606.91(6)	1563.44(18)
Unidades Fórmula, Z	8	8
F(000)	1404	1380
$\rho$ (obs), $\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	2.965(2), 2.993	3.020(2), 3.044

### Medidas

Temperatura (K)	293 (2)	293 (2)
Tamaño del Cristal (mm)	0.25 x 0.12 x 0.02	0.26 x 0.14 x 0.03
Radiación ( $\lambda$ (Å))	0.71073	0.71073
Intervalo de $2\theta$ (°), Complejidad (%)	$2.98 \leq \theta \leq 26.37, 99.0$	$3.01 \leq \theta \leq 26.37, 99.7$
Intervalo $h k l$	$-12 \leq h \leq 12, -23 \leq k \leq 23, -10 \leq l \leq 10$	$-12 \leq h \leq 12, -23 \leq k \leq 23, -10 \leq l \leq 10$
N° Reflex. Medidas	14049	5477
N° Reflex. Independientes	1633	1572
R (int) / R(sigma)	0.0398 / 0.0253	0.0604 / 0.0568
N° Reflex. Observadas [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	1461	1341

**Tabla II.4.** (Cont.) Parámetros cristalográficos, condiciones de medida y afinamiento estructural obtenidos para las fases *PFeF* y *PCoF*.

### Afinamiento estructural

Datos / Parámetros / Restricciones	1633 / 152 / 8	1572 / 130 / 3
Factores de Acuerdo (datos observados)	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0515	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0588
Factores de Acuerdo (todos los datos)	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0530	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0597
Factor de Pesada (x)	0.0345	0.0208
Parámetro de Estructura Absoluta	0.32(2)	0.19(4)
Bondad del Ajuste (GOOF)	1.006	1.047
Máx. y Mín. Dif. Mapa Fourier (e.Å <sup>-3</sup> )	0.798, -0.401	0.502, -0.674

### Controles de calidad

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}} \quad w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|^2) + (xp)^2 + yp} \quad p = \frac{|F_o|^2 + 2|F_c|^2}{3}$$

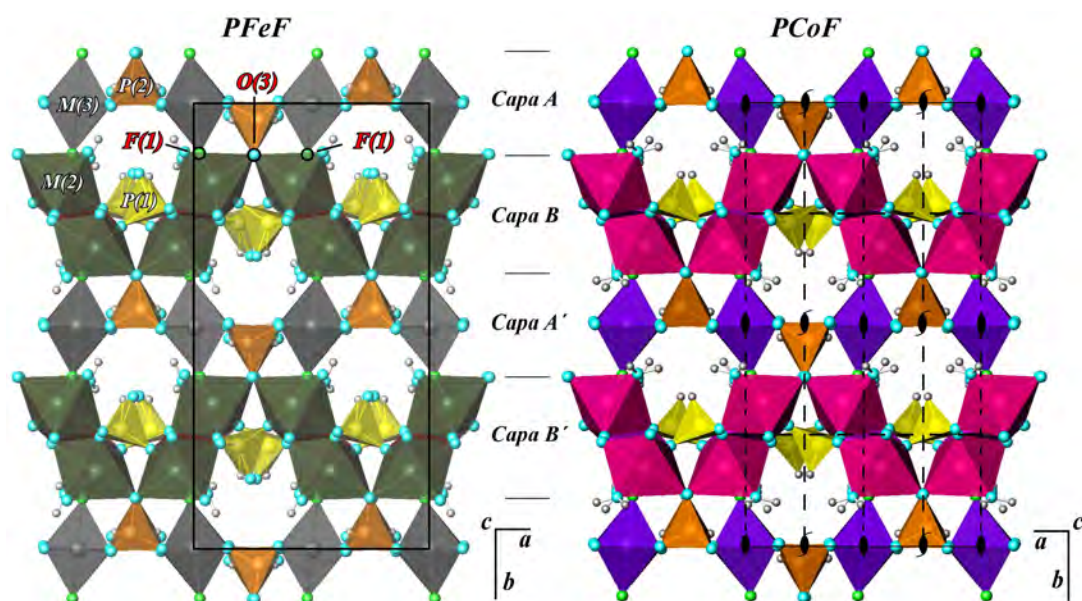
En las tablas cristalográficas del Anexo A.II.1 y A.II.2 se recogen las coordenadas atómicas, el factor térmico equivalente,  $U(eq)$  (Å<sup>2</sup>), y las distancias y ángulos de enlace de las fases *PFeF* y *PCoF*.

### II.3.2. Descripción Estructural

Las estructuras cristalinas de las fases *PFeF* y *PCoF* presentan un entramado tridimensional formado por octaedros [MO<sub>5</sub>F] y [MO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] (M = Fe, Co) y, pirámides [HPO<sub>3</sub>] y, tetraedros [PO<sub>4</sub>]<sup>21</sup> en la fase *PFeF* (desorden posicional fosfito-fosfato). Las estructuras se han desglosado en “capas”, con el objeto de simplificar sus descripciones estructurales (Figura II.7). En la figura se muestra cómo las *capas* se conectan mediante vértices ocupados por los átomos F(1) y O(3), en ambas estructuras.

<sup>21</sup> En las figuras concernientes a la estructura de la fase *PFeF*, se han representado tanto los grupos [HPO<sub>3</sub>] como los grupos [PO<sub>4</sub>] pertenecientes a los desórdenes químicos fosfito - fosfato. Hay que tener en cuenta que existe un 26.6 % de (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> frente a un 73.4 % de (HPO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>.

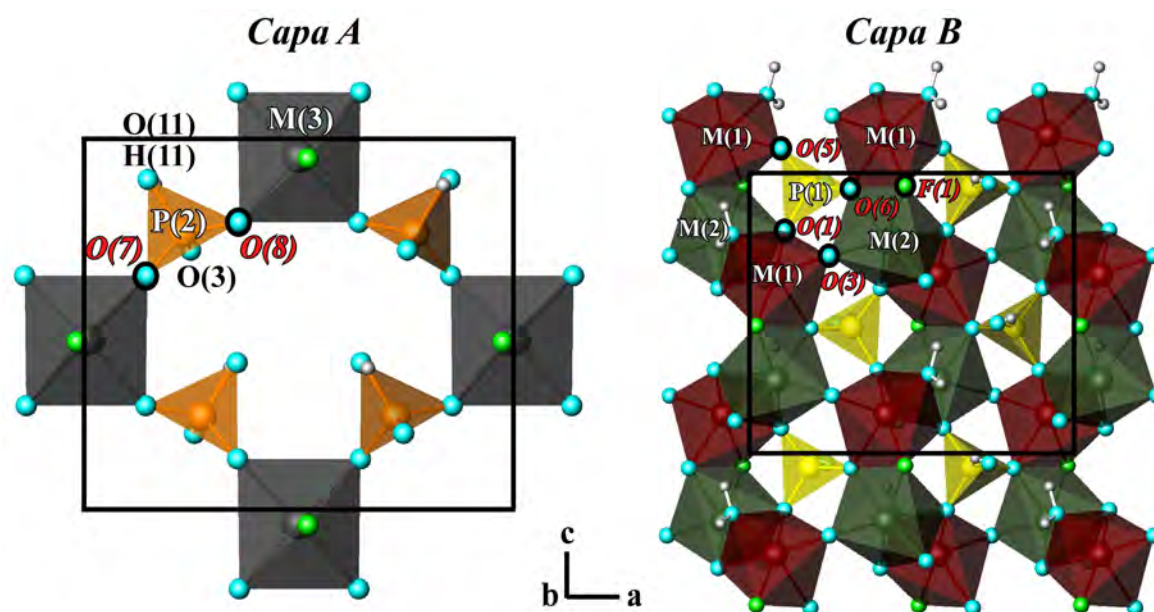




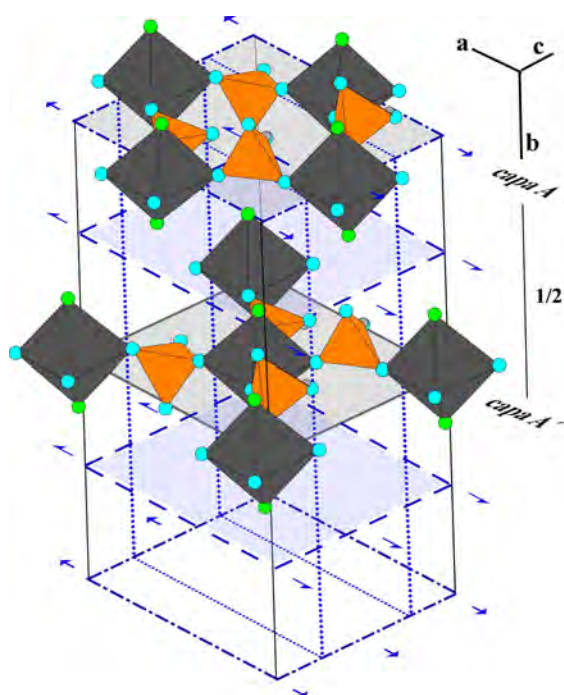
**Figura II.7.** Vista de las estructuras de las fases *PFeF* y *PCoF* a lo largo de la dirección [001]. Las estructuras se han desglosado en “capas”, con el objeto de simplificar su descripción estructural. Representación de la celda elemental con sus elementos de simetría.

Las *capas A* y *A'* están compuestas por octaedros  $[M(3)O_4F_2]$  ( $M = Fe, Co$ ) unidos entre sí por medio de pirámides,  $[HP(2)O_3]$ , en la fase *PCoF* y, pirámides y tetraedros,  $[HP(2)O_3]$  y  $[P(2)O_4]$  en la fase *PFeF*, actuando de nexo de unión los vértices ocupados por los átomos de oxígeno O(7) y O(8) (Figura II.8).

Las *capas B* y *B'* se componen de octaedros  $[M(1)O_5F]$  y  $[M(2)O_5F]$  ( $M = Fe, Co$ ) que comparten aristas y se alternan dando lugar a cadenas en *zigzag* paralelas a la dirección [001] (Figura II.8). Estas aristas están ocupadas por pares de átomos F(1) y O(6) y, O(5) y O(1), que se alternan en la dirección de las cadenas. Estas cadenas se unen entre sí por medio de vértices compartidos (oxígeno O(3)) por octaedros  $[M(1)O_5F]$  y  $[M(2)O_5F]$  ( $M = Fe, Co$ ) y por medio de grupos  $[HP(1)O_3]$  ó  $[P(1)O_4]$ , donde los oxígenos O(5) y O(1) se unen a una cadena y el oxígeno O(6) se une a la cadena adyacente.



**Figura II.8.** Vista de la disposición de los poliedros de coordinación de las capas A y B en la celda unidad de la estructura de la fase PFeF a lo largo de la dirección [010].



**Figura II.9.** Representación y relación cristalográfica de las capas A y A' en la estructura PFeF a partir de los elementos de simetría de traslación de la celda elemental.

En la Figura II.9 se ha representado la celda elemental en la fase PFeF, mostrándose la relación cristalográfica entre las capas A y A' mediante los planos de simetría traslacionales  $b$  y  $c$ , situados a  $\frac{1}{4}$  sobre los ejes  $y$  y  $z$  respectivamente, el plano  $ac$  de tipo  $n$  y, mediante los ejes binarios helicoidales situados a  $\frac{1}{4}$  sobre el eje  $b$  y contenidos en el plano  $b$ . La relación cristalográfica entre las capas B y B' es, evidentemente, la misma que la descrita para las capas A y A'; En este caso, sin embargo, no se ha representado en la celda elemental, como en la Figura II.9, por motivos de claridad visual.

En los poliedros de coordinación [M(1)O<sub>5</sub>F] (M = Fe, Co), las distancias metal-oxígeno varían entre 2.083(3) y 2.226(3) Å para el catión Fe<sup>2+</sup> y, entre 2.051(7) y 2.183(6) Å para el Co<sup>2+</sup>, mientras que las distancias metal-flúor presentan valores de 2.106(3) y 2.081(5) Å para el hierro(II) y para el cobalto(II), respectivamente. Los ángulos O-M(1)-O *cis* de los octaedros [M(1)O<sub>5</sub>F] tienen valores comprendidos entre 99.2(1)° y 78.1(1)°, y entre 97.5(2)° y 78.8(2)°, en las fases *PFeF* y *PCoF*, respectivamente. El ángulo *trans* presenta dos valores iguales a 175.4(1)° y 164.8(1)° y, 174.5(2)° y 167.0(2)°, en las fases *PFeF* y *PCoF*, mientras que los ángulos F-M(1)-O *cis* varían entre 93.67(9)° y 78.04(9)° y, entre 94.7(2)° y 78.6(2)°, en las fases *PFeF* y *PCoF*, respectivamente. El ángulo *trans* presenta un único valor en cada una de las fases, siendo 166.9(1)° y 167.3(2)°, en los compuestos de hierro y de cobalto, respectivamente.

En los poliedros de coordinación [M(2)O<sub>5</sub>F] (M = Fe, Co), las distancias metal-oxígeno varían entre 2.068(3) y 2.235(3) Å para el catión Fe<sup>2+</sup> y, entre 2.045(6) y 2.191(6) Å para el Co<sup>2+</sup>, mientras que las distancias metal-flúor presentan valores de 2.124(3) y 2.079(5) Å para el hierro(II) y para el cobalto(II). Los ángulos O-M(2)-O *cis* de los octaedros [M(2)O<sub>5</sub>F] tienen valores comprendidos entre 100.7(1)° y 78.2(1)° y, entre 99.9(2)° y 79.4(2)°, en las fases *PFeF* y *PCoF*. El ángulo *trans* presenta dos valores de 175.4(1)° y 166.6(1)° y, 174.7(2)° y 167.1(2)°, en las fases de hierro y cobalto. Los ángulos F-M(2)-O *cis* varían entre 96.41(9)° y 77.5(1)° y, entre 96.6(2)° y 78.0(2)°, en las fases *PFeF* y *PCoF*. Finalmente, el ángulo *trans* presenta un único valor de 164.6(1)° y 165.8(2)°, en los fluorofosfitos de hierro y cobalto, respectivamente.

En los poliedros de coordinación [Fe(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] de la fase *PFeF*, las distancias del átomo de hierro Fe(3) a los átomos de oxígeno O(7) y O(8) son de 2.072(3) y 2.085(4) Å, mientras que la distancia hierro-flúor presenta un valor de 2.130(2) Å. Observamos que las distancias hierro-oxígeno en el poliedro [Fe(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] oscilan en un intervalo mucho menor que en el que lo hacen los poliedros [Fe(1)O<sub>5</sub>F] y [Fe(2)O<sub>5</sub>F]. Estas distancias de enlace Fe(3)-O, aún ligeramente superiores a las típicas de un ión Fe<sup>3+</sup> con coordinación octaédrica, se interpretan con la presencia de hierro en estado de oxidación 3+ con cierta proporción de hierro en estado de oxidación 2+, el cual aumenta ligeramente las distancias de enlace medio <Fe(3)-O>.

Sin embargo, en los octaedros  $[\text{Co}(3)\text{O}_4\text{F}_2]$  de la fase  $\text{PCoF}$ , todo el cobalto presente en la posición  $\text{Co}(3)$  se encuentra en estado de oxidación  $2+$ . Las distancias cobalto(II)-oxígeno en los poliedros  $[\text{Co}(3)\text{O}_4\text{F}_2]$  oscilan entre  $2.062(7)$  y  $2.075(7)$  Å, mientras que la distancias cobalto(II)-flúor presenta un único valor de  $2.115(2)$  Å. Los ángulos  $\text{O-M}(3)\text{-O}$  *cis* de los octaedros  $[\text{M}(3)\text{O}_4\text{F}_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) tienen valores comprendidos entre  $94.1(1)^\circ$  y  $84.1(2)^\circ$  y, entre  $95.3(2)^\circ$  y  $83.1(4)^\circ$ , en las fases  $\text{PFeF}$  y  $\text{PCoF}$ , respectivamente. El ángulo *trans* muestra un único valor igual a  $176.7(2)^\circ$  y,  $177.1(3)^\circ$ , en las fases de hierro y de cobalto. Los ángulos  $\text{F-M}(3)\text{-O}$  *cis* varían entre  $92.5(1)^\circ$  y  $85.3(1)^\circ$  y, entre  $92.6(2)^\circ$  y  $85.1(2)^\circ$ , en las fases  $\text{PFeF}$  y  $\text{PCoF}$ . Los únicos ángulos  $\text{F-M}(3)\text{-F}$  *trans* presentes en las estructuras de las fases  $\text{PFeF}$  y  $\text{PCoF}$  son  $177.0(2)^\circ$  y  $176.0(3)^\circ$ , respectivamente.

Las distancias de enlace  $\text{P}(1)\text{-O}$  en los poliedros de coordinación  $[\text{HP}(1)\text{O}_3] / [\text{P}(1)\text{O}_4]$  oscilan entre  $1.498(8)$  y  $1.528(3)$  Å y, entre  $1.517(3)$  y  $1.530(6)$  Å en las fases  $\text{PFeF}$  y  $\text{PCoF}$ , respectivamente. La distancia de enlace  $\text{P}(1)\text{-H}(10)$  en la pirámide  $[\text{HP}(1)\text{O}_3]$  es  $1.30(1)$  Å en el fluorofosfito de hierro, mientras que la distancia  $\text{P}(1)\text{-H}(1)$  presenta un valor de  $1.31(1)$  Å en el fluorofosfito de cobalto. Los ángulos  $\text{O-P}(1)\text{-O}$  varían entre  $103.4(6)^\circ$  y  $112.4(2)^\circ$  y, entre  $111.2(2)^\circ$  y  $112.9(4)^\circ$ , en las fases  $\text{PFeF}$  y  $\text{PCoF}$ . El ángulo  $\text{O-P}(1)\text{-H}(10)$  varía entre  $95(5)^\circ$  y  $119(3)^\circ$  en la fase  $\text{PFeF}$  y, el ángulo  $\text{O-P}(1)\text{-H}(1)$  lo hace entre  $105(2)^\circ$  y  $109(4)^\circ$  en la fase  $\text{PCoF}$ .

Finalmente, las distancias de enlace  $\text{P}(2)\text{-O}$  en los poliedros de coordinación  $[\text{HP}(2)\text{O}_3] / [\text{P}(2)\text{O}_4]$  oscilan entre  $1.50(1)$  y  $1.536(3)$  Å y, entre  $1.512(6)$  y  $1.547(4)$  Å, en las fases  $\text{PFeF}$  y  $\text{PCoF}$ , respectivamente. Las distancias de enlace  $\text{P}(2)\text{-H}(11)$  y  $\text{P}(2)\text{-H}(2)$  en las pirámides  $[\text{HP}(2)\text{O}_3]$  de los fluorofosfitos de hierro y cobalto son de  $1.30(1)$  Å. Los ángulos  $\text{O-P}(2)\text{-O}$  varían entre  $101(1)^\circ$  y  $112.6(2)^\circ$  y, entre  $109.9(3)^\circ$  y  $113.8(3)^\circ$  en las fases  $\text{PFeF}$  y  $\text{PCoF}$ . Los valores del ángulo  $\text{O-P}(2)\text{-H}(11)$  se encuentran entre  $106.2(6)^\circ$  y  $108.1(6)^\circ$  en la fase  $\text{PFeF}$  y, el ángulo  $\text{O-P}(2)\text{-H}(2)$  varía entre  $95(3)^\circ$  y  $113(3)^\circ$  en la fase  $\text{PCoF}$ .

Se ha realizado el balance de cargas para los iones  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) pertenecientes a los poliedros de coordinación  $[\text{M}(1)\text{O}_5\text{F}]$ ,  $[\text{M}(2)\text{O}_5\text{F}]$  y  $[\text{M}(3)\text{O}_4\text{F}_2]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) y, para el conjunto  $(\text{PH})^{4+}$  y los iones  $\text{O}^{2-}$  pertenecientes a los poliedros  $[\text{HP}(1)\text{O}_3]$  y  $[\text{HP}(2)\text{O}_3]$ . En el Anexo A (Tablas A.II.1.3 y A.II.2.3) se muestran los cálculos de “*bond valence*”,

realizados según el método de Brown y Altermatt<sup>22</sup>, en el que se calcula la valencia de un ión en función de la distancia de enlace del mismo a sus ligandos.

$$s = \exp[(r_0 - r)/B]$$

$r_0$  = distancia de enlace teórica

$r$  = distancia de enlace real

$B$  = valor empírico

En el caso de la fase  $PFeF$ , los valores de  $r_0$  empleados para los enlaces  $Fe^{2+}-O^{2-}$  y  $Fe^{3+}-O^{2-}$  han sido 1.734(3) y 1.759(3) Å, mientras que los empleados para los enlaces  $Fe^{2+}-F^{1-}$  y  $Fe^{3+}-F^{1-}$  han sido 1.65 y 1.679(5) Å<sup>23</sup>, respectivamente. En la fase  $PCoF$ , los valores utilizados para los enlaces  $Co^{2+}-O^{2-}$  y  $Co^{2+}-F^{1-}$  han sido 1.692 y 1.64 Å, respectivamente. Dado que para el catión  $P^{3+}$  no hay registradas unas distancias de enlace, se consideran los parámetros del conjunto  $(PH)^{4+}$ , calculándose la distancia  $r_0[(PH)^{4+}-O^{2-}]$  por mínimos cuadrados, obteniéndose un valor de  $r_0 = 1.626(5)$  Å<sup>24</sup>. Para el enlace  $P^{5+}-O^{2-}$  se ha considerado el valor 1.617 Å, y para el enlace  $H^{1+}-O^{2-}$  se ha empleado un valor de 0.569<sup>25</sup>. El valor de  $B$  utilizado para todos los enlaces ha sido 0.37, excepto para el del enlace  $H^{1+}-O^{2-}$  que ha sido de 0.94.

Los resultados recogidos en la Tabla A.II.1.3 del Anexo A muestran que los estados de oxidación del hierro en los poliedros  $[Fe(1)O_5F]$  y  $[Fe(2)O_5F]$  se ajustan muy bien a una valencia de 2+. Sin embargo, en el poliedro  $[Fe(3)O_4F_2]$ , la sumatoria de las valencias de enlace es ligeramente superior a 2.0 y, a su vez, teniendo en cuenta que las distancias de enlace  $Fe(3)-O$  son menores que las distancias  $Fe(1)-O$  y  $Fe(2)-O$ , es probable que la sustitución de  $Fe^{2+}$  por  $Fe^{3+}$  se produzca en esta posición cristalográfica,  $Fe(3)$ . Los grupos  $(PH)^{4+}$  presentan valores muy próximos a los esperados (4.0) para oxoaniones fosfito  $(HP(III)O_3)^{2-}$ . Los átomos de fósforo en estado de oxidación 5+ presentan valores moderadamente superiores a 5, debido a las restricciones de enlace impuestas en los afinamientos estructurales con el objeto de modelizar los desórdenes fosfito-fosfato. Las

<sup>22</sup> Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, 1985.

<sup>23</sup> Brese N.E., O'Keeffe M., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 192, 1991.

<sup>24</sup> Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 468, 1991.

<sup>25</sup> Brown I.D., *Private communication. (FullProf, Program Bond\_Str)*.

valencias de los iones  $O^{2-}$  se han calculado a partir del aporte de carga de los grupos  $(PH)^{4+}$ , ya que son los mayoritarios en los desórdenes químicos de los poliedros de fósforo.

Se puede observar que el átomo O(9) no alcanza un valor cercano a 2.0. Este déficit de carga, se debe a que no se han podido representar los hidrógenos de esta molécula de agua de coordinación, los cuales aportan de forma individual, una valencia de aproximadamente, 0.68.

En la Tabla A.II.2.3 del Anexo A se muestran los datos pertenecientes a la fase *PCoF*, donde se puede observar que los átomos de cobalto se encuentran en estado de oxidación  $2+$  y, que los grupos  $(P(1)H)^{4+}$  y  $(P(2)H)^{4+}$ , presentan valores muy cercanos a  $4+$ , lo que es concordante con la presencia, únicamente, de grupos fosfito y, con la inexistencia de grupos fosfato en esta fase de cobalto.

### ***II.3.3. Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ . Afinamiento por el Método Rietveld***

Se ha realizado el difractograma de rayos X en muestra policristalina del fluorofosfito  $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ , con el objeto de confirmar la isoestructuralidad con las fases *PFeF* y *PCoF*. La medida se ha llevado a cabo en un difractómetro Brucker D8 Advance Vario con geometría  $\theta$ - $2\theta$ , el cual dispone de un monocromador primario Vario ( $CuK_{\alpha 1}$ ) y un detector de estado sólido SolX, con una ventana de discriminación de energías optimizada para dicha radiación. El intervalo angular medido es de  $8^\circ$  a  $100^\circ$  en  $2\theta$  con un tamaño de paso  $0.025^\circ$  y un tiempo por paso de 60 segundos.

Se ha utilizado el programa FULLPROF para realizar, en una primera etapa, un afinamiento de perfil completo del diagrama de difracción sin modelo estructural (Pattern Matching), en el que se han afinado las siguientes variables: el desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro, la forma de los máximos de difracción y su anchura a media altura (U, V, W, X), los parámetros de celda del compuesto y los parámetros de asimetría de los máximos. Seguidamente, se ha introducido el modelo

estructural (método de Rietveld<sup>26,27</sup>) de la fase  $PCoF$ , ya que todo el níquel se encuentra en estado de oxidación 2+ y no hay desórdenes fosfito-fosfato, obtenido a partir de datos de difracción de rayos X en monocristal.

En primer lugar, se ha afinado el factor de escala, colocando a todos los átomos un factor isotrópico común de partida,  $B(\text{iso}) = 2.0 \text{ \AA}^2$ , excepto a los átomos de hidrógeno, H(1) y H(2) pertenecientes a los grupos fosfito, que han sido fijados con los valores de  $B(\text{iso})$  obtenidos del estudio de difracción en monocristal de la fase  $PCoF$ . Se observa que el diagrama calculado no alcanza la intensidad experimental en algunos máximos de difracción, en concreto, los pertenecientes a la familia de planos  $\{020\}$ . Este problema se soluciona afinando la orientación preferente de la reflexión (020), consiguiéndose una disminución del parámetro  $\chi^2$ .

Seguidamente se han afinado las coordenadas atómicas de todos los átomos. Se han acoplado las coordenadas de los átomos de fósforo P(1) y P(2) a sus correspondientes átomos de hidrógeno, para fijar las distancias de enlace P-H. También, se han utilizado las mismas variables a la hora de afinar las coordenadas de los átomos de oxígeno pertenecientes a las moléculas de aguas de coordinación, O(2) y O(9), ya que son los átomos que rompen la centrosimetría del grupo espacial  $Cmca$ . De esta forma, evitamos las inestabilidades que se producían en el afinamiento estructural cuando se ciclaban de forma independiente.

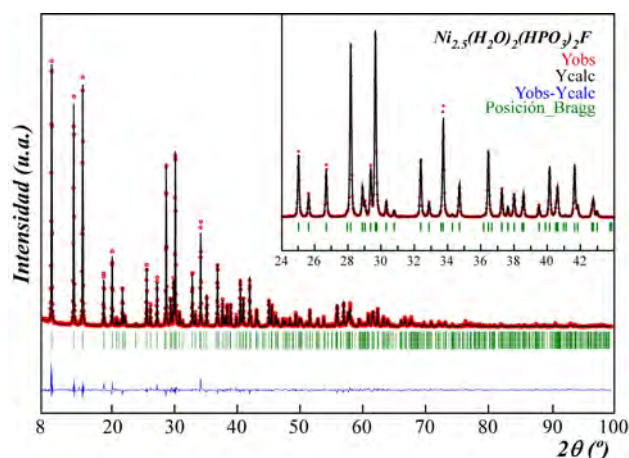
A medida que se avanzaba con el afinamiento de las coordenadas atómicas y se revisaba el fichero de distancias y ángulos de enlace del modelo estructural resultante, se ha hecho necesario utilizar restricciones para los enlaces Ni(1)-O(2) y P(1)-O(5) con valores de 2.05(2) y 1.50(2) Å, respectivamente. Posteriormente, se han introducido factores isotrópicos independientes para cada uno de los átomos de níquel (Ni(1), Ni(2) y Ni(3)) y fósforo (P(1) y P(2)) y, uno común, para los átomos más ligeros, F(1) y el resto de los átomos de oxígeno.

<sup>26</sup> McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardic P., *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 36, 1999.

<sup>27</sup> Young R.A., *"The Rietveld Method"*, IUCr, Oxford Science Publications, 1995.



Finalmente, todos los parámetros (estructurales y de perfil) fueron afinados simultáneamente para obtener sus correspondientes desviaciones estándar, obteniendo un buen acuerdo entre el difractograma calculado y el experimental (Figura II.10).



**Figura II.10.** Afinamiento por el método de Rietveld del fluorofosfito  $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ . El intervalo de medida comprende desde los  $8^\circ$  a los  $100^\circ$  en  $2\theta$ . En el recuadro interior se muestra un detalle del afinamiento en el intervalo de  $24$  a  $44^\circ$  en  $2\theta$ .

En la Tabla II.5 se muestran los parámetros cristalográficos y las principales características del afinamiento estructural para el compuesto  $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ . En las tablas cristalográficas del Anexo A.II.3 se recogen las coordenadas atómicas, el factor térmico isotrópico,  $B_{iso}$  ( $\text{Å}^2$ ), y las distancias y ángulos de enlace obtenidos tras el afinamiento estructural de la fase.

**Tabla II.5.** Parámetros cristalográficos y características del afinamiento Rietveld de la fase  $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ .

Datos Cristalográficos		Medidas y Afinamiento Estructural	
<b>Fórmula</b>	$Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$	Nº Reflexiones Medidas	469
Masa Molecular (g/mol)	359.79	Parámetros de Perfil	29
Sistema Cristalino	Rómbico	Parámetros Estructurales	44
Grupo Espacial, N°	Aba2 (n° 41)	$R_{Bragg}$	5.14
a (Å)	9.8034(1)	$R_f$	4.67
b (Å)	18.2449(2)	$R_p$	11.1
c (Å)	8.4105(1)	$R_{wp}$	14.1
V (Å <sup>3</sup> )	1504.32(3)	$R_{exp}$	8.95
Z	8	$\chi^2$	2.48
$\rho_{obs}, \rho_{calc}$ (g/cm <sup>3</sup> )	3.156(3), 3.176		

**Controles de calidad**

$$R_f = \frac{\sum \sqrt{|I_{obs} - I_{calc}|}}{\sum \sqrt{I_{obs}}}$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{obs} - y_{calc}|}{\sum |y_{obs}|}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_{obs} - y_{calc}]^2}{\sum w_i [y_{obs}]^2}}$$



### II.3.4. Distorsión de los Poliedros de Coordinación

Se ha realizado el análisis de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases  $PFeF$  y  $PCoF$ , ya que los datos utilizados para la resolución y afinamiento de las fases se han obtenido a partir de estudios de difracción de rayos X en monocristal. Los poliedros estudiados son  $[M(1)O_5F]$ ,  $[M(2)O_5F]$ ,  $[M(3)O_4F_2]$  ( $M = Fe, Co$ ) y  $[HP(1)O_3]$  y  $[HP(2)O_3]$  en el fluorofosfito de cobalto,  $PCoF$  y  $[HP(1)O_3]/[P(1)O_4]$  y  $[HP(2)O_3]/[P(2)O_4]$  en el fluorofosfito de hierro,  $PFeF$ , según el método de Avnir<sup>28, 29</sup>, basado en la medida continua de la simetría (CSM).

Para realizar la medida de la distorsión continua de la simetría, se selecciona el poliedro ideal más parecido, situando el centro de los poliedros de estudio en el mismo origen y, se miden las distancias entre los vértices de uno y otro. Los cálculos se han llevado a cabo utilizando el programa SHAPE v1.1a, desarrollado por Álvarez y col.<sup>30</sup>. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla II.6.

**Tabla II.6.** Valores de la distorsión para los poliedros de coordinación  $[M(1)O_5F]$ ,  $[M(2)O_5F]$ ,  $[M(3)O_4F_2]$  ( $M = Fe, Co$ ) y  $[HP(1)O_3]$  y  $[HP(2)O_3]$  en la fase  $PCoF$  y  $[HP(1)O_3]/[P(1)O_4]$  y  $[HP(2)O_3]/[P(2)O_4]$  en la fase  $PFeF$ .

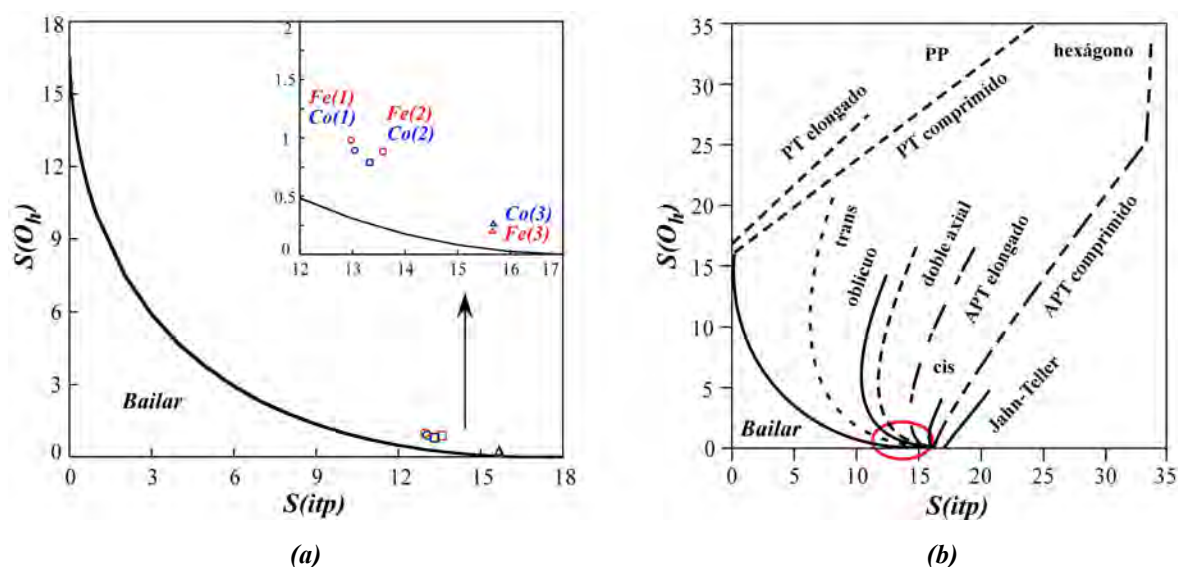
	<i>PFeF</i>		<i>PCoF</i>	
	<i>S(O<sub>h</sub>)</i>	<i>S(itp)</i>	<i>S(O<sub>h</sub>)</i>	<i>S(itp)</i>
$[M(1)O_5F]$	0.88329	13.58137	0.79028	13.32865
$[M(2)O_5F]$	0.98174	12.97853	0.89358	13.04560
$[M(3)O_4F_2]$	0.20355	15.66772	0.26622	15.67581
	<i>S(D<sub>4h</sub>)</i>	<i>S(T<sub>d</sub>)</i>	<i>S(D<sub>4h</sub>)</i>	<i>S(T<sub>d</sub>)</i>
$[HP(1)O_3]/[P(1)O_4]$	29.135 / 32.401	1.238/0.140	32.141	0.622
$[HP(2)O_3]/[P(2)O_4]$	32.770 / 31.386	0.560/0.249	31.522	1.101

<sup>28</sup> Zabrodsky H., Peleg S., Avnir D., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7843, 1992.

<sup>29</sup> Prinsky M., Avnir D., *Inorg. Chem.*, **37**, 5575, 1998.

<sup>30</sup> Lluñel M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1a*, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral  $X_n$  and  $ML_n$  Fragments, 2003.

En la Figura II.11 se representan los valores de la distorsión ( $S(O_h)$  y  $S(itp)$ ) de los poliedros de coordinación seis, pertenecientes a las fases  $PFeF$  y  $PCoF$ . Los comportamientos de los octaedros se desvían, ligeramente, de la curva de distorsión de tipo Bailar<sup>31</sup>. Los octaedros  $[M(1)O_5F]$  y  $[M(2)O_5F]$  ( $M = Fe, Co$ ) se desvían hacia la distorsión de inclinación axial de tipo oblicuo, mientras que los octaedros  $[M(3)O_4F_2]$  se desvían, ligeramente, hacia la distorsión de antiprisma trigonal elongado (APT). En la Figura II.12 se han aislado cada uno de los tres octaedros de la fase  $PFeF$ , donde se observan las características morfológicas de los mismos. Mientras que los octaedros  $[Fe(1)O_5F]$  y  $[Fe(2)O_5F]$  presentan desviaciones importantes en sus ángulos *trans*, el octaedro  $[Fe(3)O_4F_2]$  presenta valores de sus ángulos *trans* en torno a los  $177^\circ$ , por lo que su comportamiento no se desvía de la distorsión de tipo Bailar en la vertical del gráfico de distorsiones (Figura II.11(a)). Sin embargo, presenta una pequeña tendencia de antiprisma trigonal elongado (APT) (Figura II.11(b)) como consecuencia de la diferencia entre las distancias de enlace axiales, Fe-F (2.130(2) Å) y, las distancias de enlace ecuatoriales, Fe-O(7) (2.072 Å) y Fe-O(8) (2.085 Å).



**Figura II.11.** (a) Distorsión de los octaedros  $[M(1)O_5F]$ ,  $[M(2)O_5F]$  y  $[M(3)O_4F_2]$  ( $M = Fe, Co$ ) pertenecientes a las fases  $PFeF$  y  $PCoF$  y, (b) diagrama de modos de distorsión de un octaedro  $ML_6$  (APT = antiprisma trigonal, PT = prisma trigonal, PP = pirámide pentagonal).

<sup>31</sup> Álvarez S., Avnir D., Lluell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, 2002.

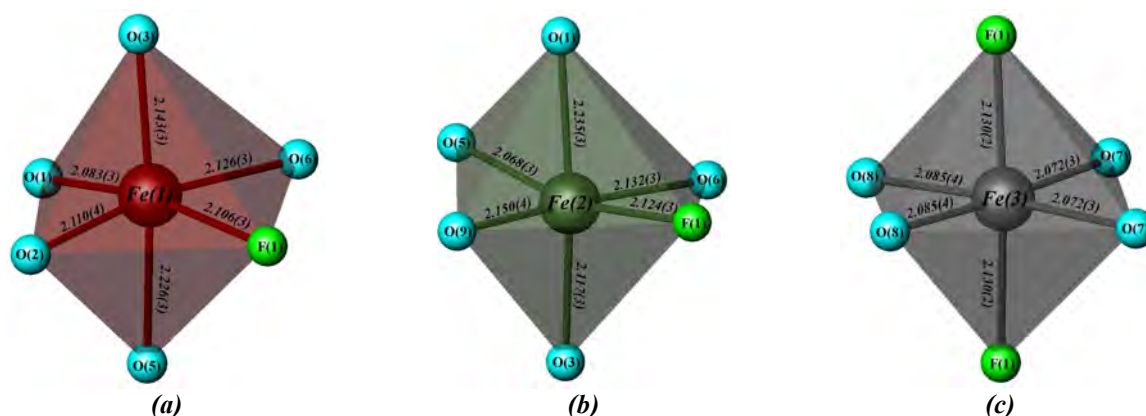


Figura II.12. Distorsión de los octaedros (a)  $[Fe(1)O_5F]$ , (b)  $[Fe(2)O_5F]$  y (c)  $[Fe(3)O_4F_2]$  pertenecientes a la fase  $PFeF$ .

De la misma manera, en la Figura II.13(a) se representan los valores de la distorsión ( $S(D_{4h})$  y  $S(T_d)$ ) de las pirámides  $[HP(1)O_3]$  y  $[HP(2)O_3]$  pertenecientes a las fases  $PFeF$  y  $PCoF$  y, de los tetraedros  $[P(1)O_4]$  y  $[P(2)O_4]$  de la fase  $PFeF$ . Los comportamientos de las pirámides de fosfito se desvían, ligeramente, de la curva de distorsión de tipo Spread<sup>32</sup> (Figura II.13). Anteriormente, en la Figura II.6, se han mostrado los poliedros correspondientes a los desórdenes  $[HP(1)O_3] / [P(1)O_4]$  y  $[HP(2)O_3] / [P(2)O_4]$  de la fase  $PFeF$ , donde se observa cómo la pirámide  $[HP(1)O_3]$  presenta una mayor distorsión.

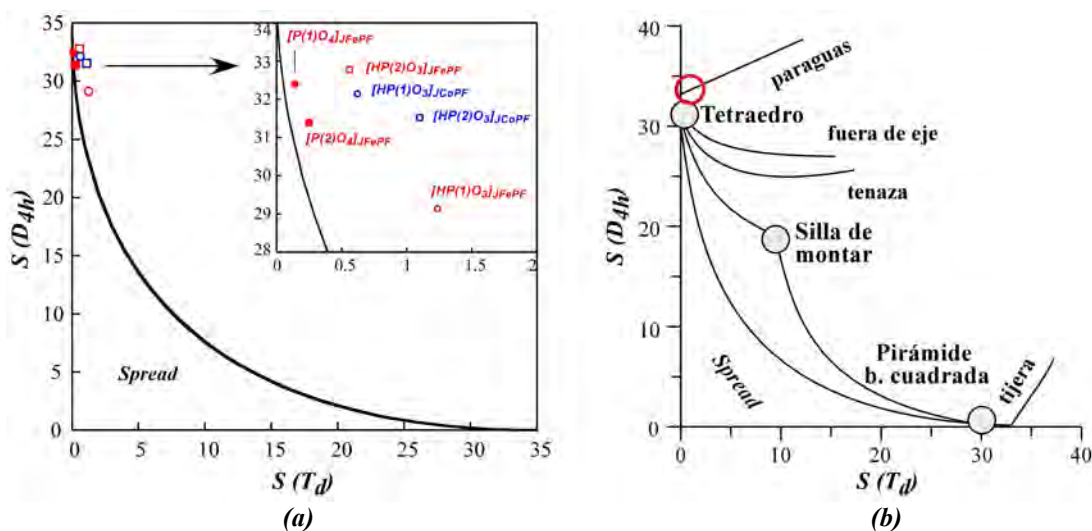


Figura II.13. (a) Distorsión de las pirámides  $[HP(1)O_3]$  y  $[HP(2)O_3]$  pertenecientes a las fases  $PFeF$  y  $PCoF$  y, de los tetraedros  $[P(1)O_4]$  y  $[P(2)O_4]$  de la fase  $PFeF$  y (b) diagrama de modos de distorsión de un poliedro  $ML_4$ .

<sup>32</sup> Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, 2004.

## II. 4. ESTUDIO TÉRMICO

Se ha estudiado la evolución térmica de los compuestos sintetizados mediante termogravimetría y termodifracctometría. Se ha descrito la variación de masa que sufre la muestra en función de la temperatura en atmósfera de argón y se ha analizado la evolución de la cristalinidad de los compuestos con la temperatura.

### II.4.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las tres fases isoestructurales,  $PFeF$ ,  $PCoF$  y  $PNiF$  se ha llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de argón, con el objetivo de reducir al máximo la oxidación de los compuestos.

#### II.4.1(a). Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$

En la Figura II.14 se muestra el termograma con las curvas TG y ATD del fluorofosfito de hierro,  $PFeF$ . Se puede observar que hasta 215 °C, el compuesto sólo pierde un 1 % de su masa, atribuible a la eliminación de posibles moléculas de agua adsorbidas por el mismo. A 227 °C, la curva ATD muestra un máximo exotérmico, temperatura a partir de la cual el compuesto comienza a perder masa hasta un 10.5 % a los 415 °C de temperatura. Esta bajada brusca de la curva TG está marcada por la presencia de un mínimo endotérmico en la curva ATD, de forma afilada, centrado en 386 °C de temperatura. Este proceso se atribuye a la eliminación de las dos moléculas de agua de coordinación (10.0 % calculado). Entre 415 °C y 550 °C se producen dos ligeras pérdidas de masa de 0.5 y 1 %, señaladas por dos pequeños máximos exotérmicos situados a 425 y 505 °C, las cuales no han sido asignadas a ningún proceso, pero posiblemente sean debidas a una pérdida parcial de iones fluoruro. Finalmente, a 560 °C, se observa un máximo exotérmico muy marcado en la curva ATD, atribuible a la cristalización del fosfato de hierro (III),  $FePO_4$ <sup>33</sup> ( $P3_12_1$  (152),  $a = 5.036 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.255 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ).

<sup>33</sup> Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C., *Eur. J. Mineral.*, **9**, 1101, 1997. (Ficha PDF n° 50-1635).

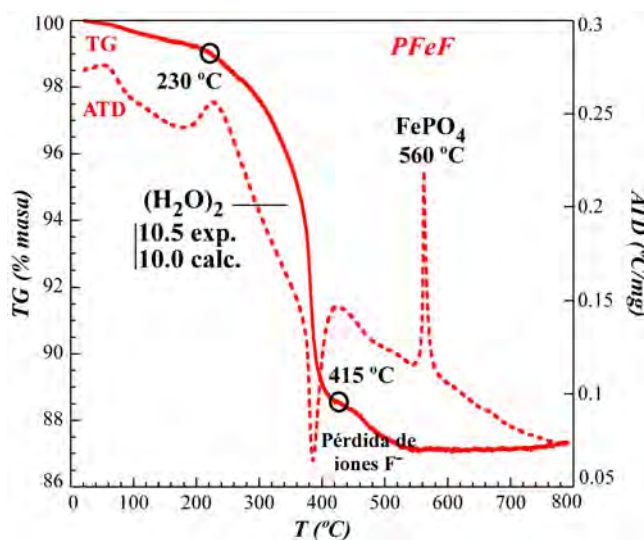
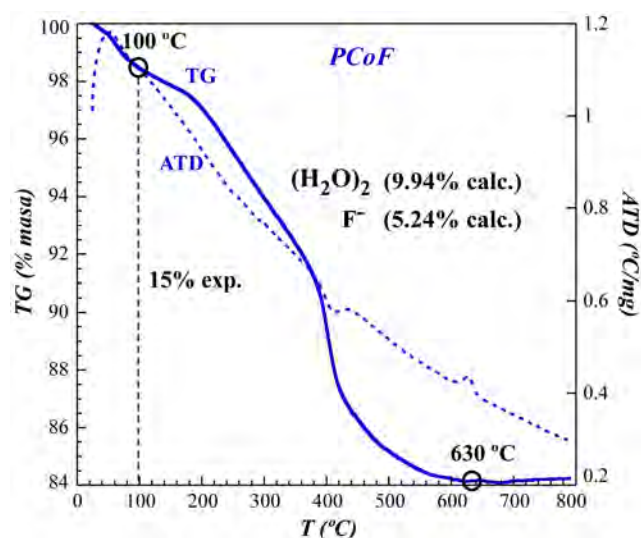


Figura II.14. Curvas termogravimétricas (TG) y de análisis térmico diferencial (ATD) de la fase PFeF, desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

#### II.4.1(b). Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$

En la Figura II.15, correspondiente al análisis termogravimétrico de la fase PCoF, se observa que se produce una pequeña pérdida de un 1% de masa desde temperatura ambiente hasta 100 °C, asignable a la eliminación de moléculas de agua adsorbidas por el compuesto. Desde 100 °C se producen cuatro pérdidas de masa observadas como bajadas en la curva TG de un 1.5 %, 7.5%, 4% y 3%, comprendidas en los intervalos de temperatura de 100 a 175 °C, 175 a 380 °C, 380 a 425 °C y 425 a 800 °C, respectivamente. Estas pérdidas de masa se atribuyen al solapamiento de los procesos de eliminación de las dos moléculas de agua de coordinación (9.94% calculado) y del ión fluoruro (5.24% calculado). A 630 °C, la curva ATD muestra un pequeño proceso exotérmico, asignable a la cristalización del residuo final, correspondiente al fosfato de cobalto (II),  $Co_3(PO_4)_2$ <sup>34</sup> ( $P2_1/n$  (14),  $a = 7.5557(7)$  Å,  $b = 8.3736(6)$  Å,  $c = 5.0615(6)$  Å,  $\beta = 94.03^\circ$ ).

<sup>34</sup> Nord A.G., *Acta Chem. Scand.*, Ser. A, 28, 150, 1974. (Ficha PDF n° 17-837).



**Figura II.15.** Curvas termogravimétricas (TG) y de análisis térmico diferencial (ATD) de la fase PCoF, desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

#### II.4.1(c). Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$

Finalmente, en la Figura II.16, correspondiente al análisis termogravimétrico de la fase  $PNiF$ , se observa que hasta los 275 °C, únicamente se pierde un 1% de masa, asignable a la pérdida de moléculas de agua adsorbidas por el compuesto. Desde esta temperatura hasta 800 °C se producen varias pérdidas de masa observadas como bajadas en escalón, en los intervalos de temperatura de 255 °C a 415 °C (4.4%), 415 °C a 475 °C (1.4%), 475 °C a 550 °C (3.8%) y 550 °C a 800 °C (2.85%), en la curva TG, asignables a la pérdida de las dos moléculas de agua de coordinación (10.0% calculado) y del ión fluoruro (5.28% calculado). Como residuo final del análisis termogravimétrico se recoge el fosfato de níquel (II),  $Ni_3(PO_4)_2$ <sup>35</sup> (P2<sub>1</sub>/c (14), a = 5.830(2) Å, b = 4.700(2) Å, c = 10.107(4) Å, β = 91.22(2)°).

<sup>35</sup> Calvo C., Faggiani R., *Can. J. Chem.*, **53**, 1516, 1975. (Ficha PDF n° 38-1473).

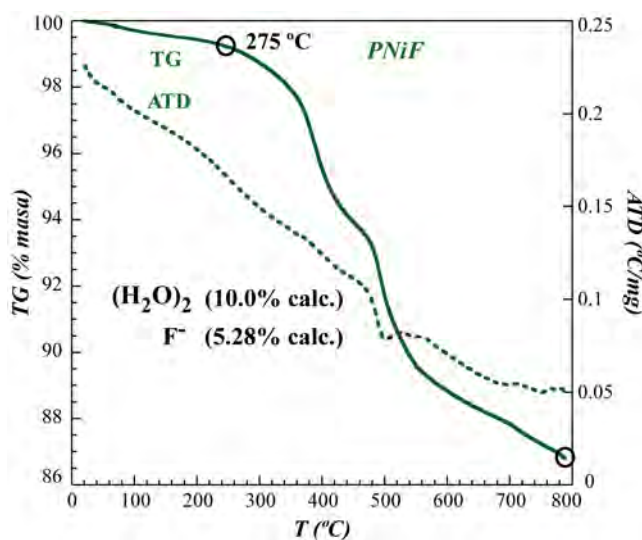


Figura II.16. Curvas termogravimétricas (TG) y de análisis térmico diferencial (ATD) de la fase PNiF, desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

#### II.4.2. Análisis Termodifractométrico

Las termodifractometrías de las fases  $PFeF$ ,  $PCoF$  y  $PNiF$  se han registrado en un difractómetro Brucker D8 Advance equipado con cámara de alta temperatura (Paar Physica TCU2000) con placa de platino para las muestras y detector Vantec unidimensional de alta velocidad con 3° de apertura angular. Los difractogramas sobre muestra policristalina se han recogido, en atmósfera de aire, desde 30 °C hasta 795 °C, en intervalos de 15 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 9 °C/min. Los difractogramas se han medido empleando un paso de 0.033° en  $2\theta$  y un tiempo de conteo de 0.4s por paso.

##### II.4.2(a). Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$

Se ha determinado el límite de estabilidad térmica del fluorofosfito de hierro en base a la desaparición de los máximos de difracción característicos de la fase a 195 °C de temperatura (Figura II.17). A partir de esta temperatura y hasta 360 °C, existen cuatro máximos de difracción sin identificar ( $\zeta$ ), los cuales aparecen desplazados hacia ángulos  $2\theta$  mayores. Desde 365 °C hasta 465°C de temperatura, el material es amorfo y, a 475 °C



comienza a cristalizar el fosfato de hierro (III) (\*),  $\text{FePO}_4$ <sup>36</sup> ( $P3_12_1$  (152),  $a = 5.036 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.255 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ). A partir de  $475 \text{ }^\circ\text{C}$  se observan tres máximos de difracción (?) que no se han identificado y que desaparecen a los  $675 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a la que cristaliza el trióxido fosfato de hierro (III) (#),  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$ <sup>37</sup> ( $R3m$  (160),  $a = 7,994 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,855 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ), el cual se recoge como residuo minoritario del estudio termodifracométrico, junto con el residuo mayoritario  $\text{FePO}_4$ .

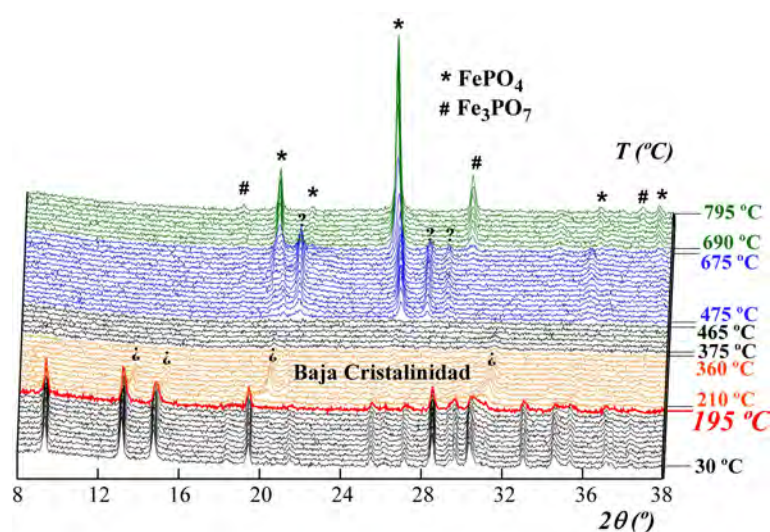


Figura II.17. Termodifracimetría de la fase PFeF desde temperatura ambiente hasta  $795 \text{ }^\circ\text{C}$  en un intervalo angular de  $8$  a  $38^\circ$  en  $2\theta$ .

#### II.4.2(b). Fase $\text{Co}_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}$

En la Figura II.18 correspondiente a la termodifracimetría del fluorofosfito de cobalto, se observa que a  $315 \text{ }^\circ\text{C}$  se produce la destrucción térmica del edificio cristalino del compuesto en estudio. En el intervalo de temperaturas de  $330$  a  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ , el compuesto es amorfo. Finalmente, a  $540 \text{ }^\circ\text{C}$  comienza a cristalizar el fosfato de cobalto (II),  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>38</sup> ( $P2_1/n$  (14),  $a = 7.5557(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.3736(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.0615(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 94.03^\circ$ ), el cual se va haciendo más cristalino con el aumento de temperatura hasta el final del experimento, a  $795 \text{ }^\circ\text{C}$ .

<sup>36</sup> Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C., *Eur. J. Mineral.*, **9**, 1101, 1997. (Ficha PDF n° 50-1635).

<sup>37</sup> Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C., *Eur. J. Mineral.*, **9**, 1101, 1997. (Ficha PDF n° 50-1634).

<sup>38</sup> Nord A.G., *Acta Chem. Scand.*, Ser. A, **28**, 150, 1974. (Ficha PDF n° 17-837).



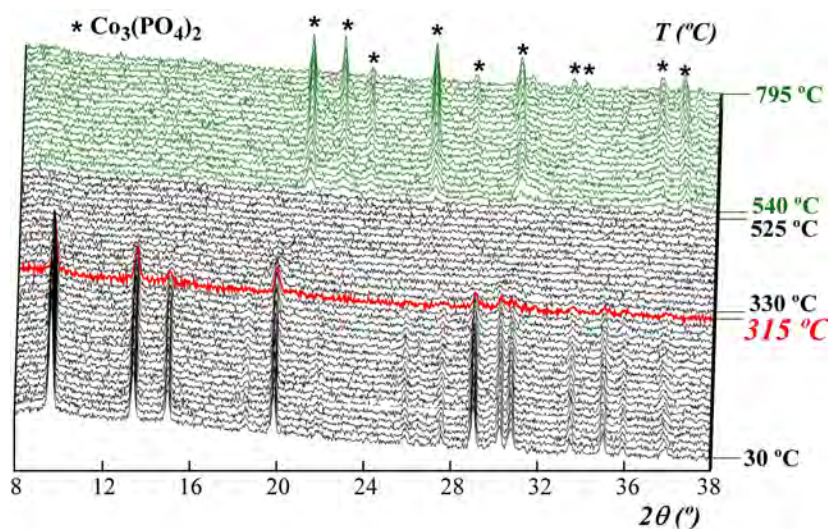
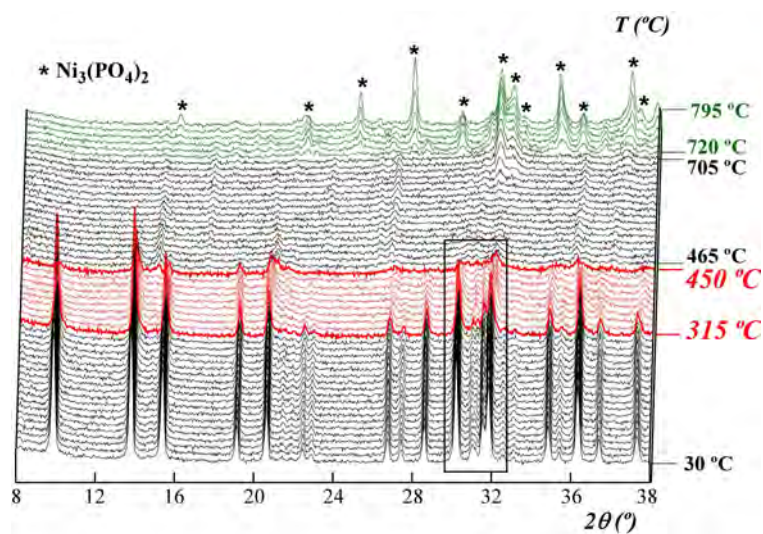


Figura II.18. Termodiffractometría de la fase PCoF desde temperatura ambiente hasta 795 °C en un intervalo angular de 8 a 38° en  $2\theta$ .

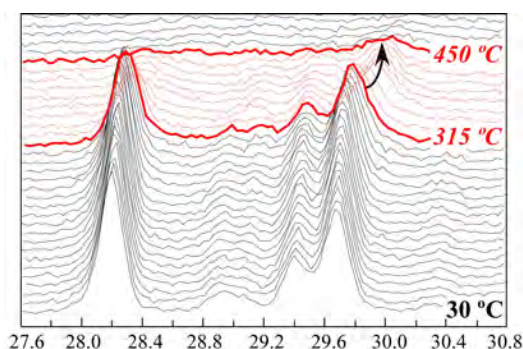
#### II.4.2(c). Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$

En la Figura II.19, se observa que el compuesto  $PNiF$  presenta una gran cristalinidad, desde temperatura ambiente hasta los 315°C, definida por la presencia de máximos de difracción estrechos e intensos. En el intervalo de temperaturas de 315 °C a 450 °C, se produce la destrucción térmica del edificio cristalino del compuesto en estudio, observándose la desviación de los máximos de difracción hacia ángulos mayores en  $2\theta$  (Figura II.20), hasta que, finalmente, desaparecen. Desde 465 hasta 705 °C de temperatura, se observan algunos máximos de difracción muy pequeños, difíciles de identificar, ya que se puede considerar que, en este intervalo de temperaturas, el material es prácticamente amorfo. A 720 °C, comienza a cristalizar el fosfato de níquel (II),  $Ni_3(PO_4)_2$ <sup>39</sup> ( $P2_1/c$  (14),  $a = 5.830(2)$  Å,  $b = 4.700(2)$  Å,  $c = 10.107(4)$  Å,  $\beta = 91.22(2)^\circ$ ).

<sup>39</sup> Calvo C., Faggiani R., *Can. J. Chem.*, **53**, 1516, 1975. (Ficha PDF n° 38-1473).



**Figura II.19.** Termodiffractometría de la fase  $\text{PNiF}$  desde temperatura ambiente hasta  $795\text{ °C}$  en un intervalo angular de  $8$  a  $38^\circ$  en  $2\theta$ .



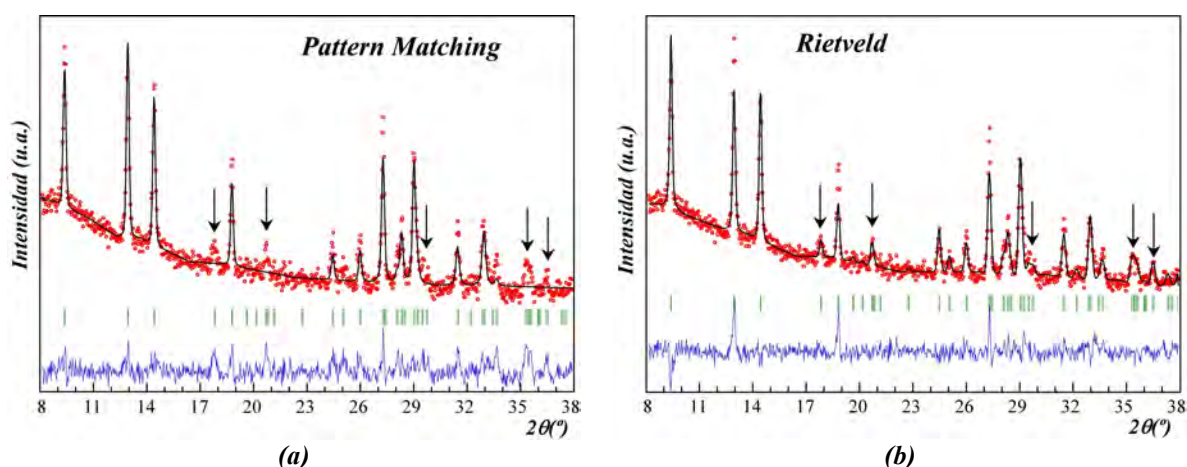
**Figura II.20.** Detalle de la desviación hacia ángulos  $2\theta$  mayores de los máximos de difracción de la fase  $\text{PNiF}$  a partir de los  $315\text{ °C}$ , como consecuencia del proceso de destrucción térmica del compuesto, el cual finaliza a  $450\text{ °C}$  de temperatura.

Con objeto de determinar el límite de estabilidad térmica de los compuestos se ha realizado el análisis de los diagramas de difracción mediante el programa FULLPROF<sup>40</sup>. Se han realizado afinamientos cíclicos de los parámetros de celda hasta los  $195$ ,  $300$  y  $350\text{ °C}$  de temperatura de las fases  $\text{PFeF}$ ,  $\text{PCoF}$  y  $\text{PNiF}$ , respectivamente. En primer lugar, se han realizado los correspondientes afinamientos de perfil completo sin modelo estructural (Pattern Matching) de los diagramas de difracción recogidos a temperatura ambiente.

En la fase  $\text{PFeF}$  se observa que el diagrama calculado no registra todos los máximos de difracción (señalados con flechas verticales en la Figura II.21(a)). Por ello, se ha

<sup>40</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns", 1994.

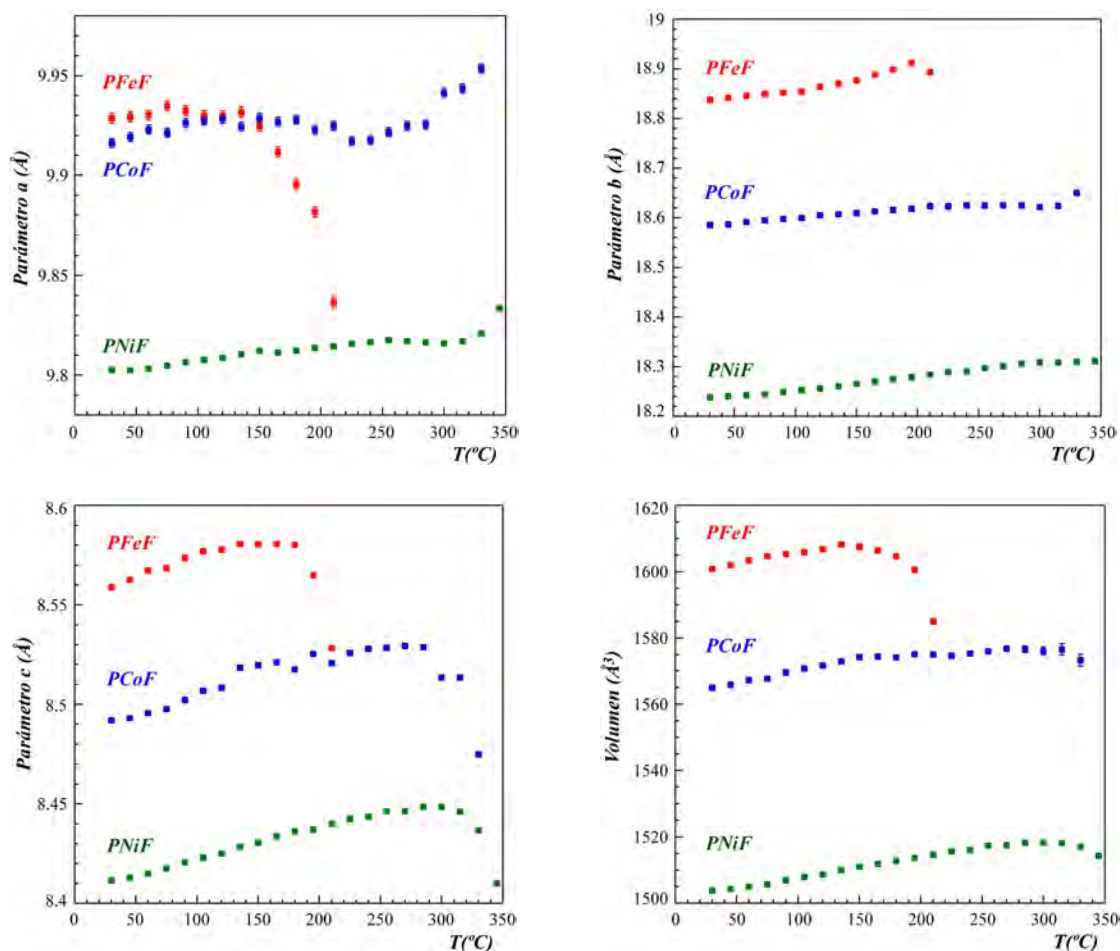
realizado el afinamiento del mismo diagrama con el modelo estructural obtenido de la toma de difracción de rayos X sobre el monocristal de la fase en cuestión. Como se observa en la Figura II.21(b), los máximos de difracción que no eran calculados en el *Pattern Matching* si son calculados en el diagrama teórico, introduciendo el modelo estructural de la fase *PFeF*. Se precisa la asignación de un factor isotrópico común para todos los átomos de hierro ( $B(\text{iso}) = 3.00 \text{ \AA}^2$ ), uno común para los átomos de fósforo ( $B(\text{iso}) = 4.12 \text{ \AA}^2$ ) y uno común para todos los átomos de oxígeno y de flúor ( $B(\text{iso}) = 3.02 \text{ \AA}^2$ ). El afinamiento del parámetro de orientación preferente de las reflexiones (020) mejora la diferencia entre el diagrama observado y el calculado del difractograma de partida, a temperatura ambiente.



**Figura II.21.** (a) Análisis de perfil completo sin modelo estructural (*Pattern Matching*) y (b) Afinamiento con modelo estructural (método Rietveld) del diagrama de difracción obtenido a  $T^a$  ambiente, perteneciente al análisis termodifractométrico del fluorofosfito *PFeF* en el intervalo angular de medida de 8 a 38° en  $2\theta$ .

En relación a la fase *PCoF*, realizando un afinamiento de perfil completo sin modelo estructural, el diagrama teórico calcula todos los máximos de difracción del difractograma observado a temperatura ambiente, pero el afinamiento no finaliza correctamente con la evolución térmica, por lo que se optó por introducir el modelo estructural de la fase *PCoF*, obtenido por difracción de rayos X en monocristal. Por último, se ha realizado el afinamiento cíclico de los parámetros y del volumen de celda, de la fase *PNiF*, hasta los 350 °C de temperatura. En este caso, no ha sido necesario realizar un afinamiento con modelo estructural del diagrama de difracción registrado a temperatura ambiente, ya que llevando a cabo un *Pattern Matching*, el afinamiento cíclico finaliza con éxito. Durante el

afinamiento cíclico de las tres fases en estudio, se han afinado el factor de escala, los parámetros de celda, los puntos de *background* y el desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro. A continuación, se muestran los gráficos de las evoluciones térmicas de cada uno de los parámetros afinados, pudiendo establecerse una rápida comparativa visual entre las tres fases (Figura II.22).



**Figura II.22.** Evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda de las fases PFeF, PCoF y PNiF en el intervalo de temperaturas de 30 a 350 °C.

En la fase PFeF, el parámetro *a* se mantiene prácticamente constante, mientras que el parámetro *c* aumenta ligeramente hasta los 150 °C, para, posteriormente, disminuir sus valores hasta la temperatura de 195 °C. La evolución del parámetro *b* es ascendente en todo el intervalo de temperaturas estudiado. La evolución del volumen es ascendente hasta los 150 °C de temperatura y, descendente, hasta 195 °C. Por lo tanto, el análisis de la evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda de la fase PFeF, ha revelado la aparición de un proceso térmico, acontecido a aproximadamente 150 °C de temperatura, que

modifica la tendencia en la evolución térmica de los parámetros antes de que se produzca la destrucción del edificio cristalino.

El parámetro  $a$  y el parámetro  $c$  de la fase  $PCoF$  presentan tendencias de evolución térmicas irregulares pero que pueden explicarse a grandes rasgos. El parámetro  $a$  presenta una tendencia ascendente hasta 150 °C y ligeramente descendente a partir de esta temperatura y hasta 225 °C. Entre los 225 y los 285 °C, el parámetro  $a$  aumenta progresivamente. La evolución del parámetro  $b$  es ascendente hasta los 225 °C, temperatura a partir de la cual se vuelve constante hasta que se produce la destrucción térmica de la fase, generando el descenso del valor del parámetro. El parámetro  $c$  evoluciona de forma ascendente, en líneas generales, hasta los 285 °C de temperatura, aunque presenta dos puntos de inflexión en 195 y 225 °C. La evolución térmica del volumen se divide en tres etapas, siendo la primera de ellas de carácter ascendente hasta los 195 °C de temperatura, la segunda, ligeramente descendente hasta 225 °C y, la tercera, ascendente hasta los 285 °C. A partir esta temperatura, el compuesto comienza a perder cristalinidad, produciéndose el descenso brusco de los valores de los parámetros, hasta que, finalmente, se destruye térmicamente a la temperatura de 315 °C (límite observado en la termodifracometría (Figura II.18)).

Las tendencias de evolución térmicas de los parámetros de la fase  $PNiF$  son las más lineales. El parámetro  $a$  presenta una tendencia ascendente hasta los 255 °C y descendente a partir de esta temperatura y hasta 315 °C, temperatura a partir de la cual comienza a aumentar el valor del parámetro. La evolución del parámetro  $b$  es ascendente en todo el intervalo de temperaturas estudiado. El parámetro  $c$  evoluciona de forma ascendente hasta los 315 °C de temperatura y, después, desciende bruscamente. La evolución térmica del volumen es de carácter ascendente hasta los 315 °C de temperatura, descendiendo, después, como consecuencia de la pérdida de cristalinidad del compuesto a partir de esta temperatura, produciéndose la destrucción total del compuesto a 450 °C de temperatura (límite observado en la termodifracometría (Figura II.19)).

Se han medido los coeficientes de expansión térmica de los parámetros de celda de los tres compuestos, con los datos obtenidos del estudio termodifracométrico. Para ello, se ha utilizado la fórmula  $V(T) = V_{Tr} \exp[\alpha_0(T-Tr)]$ , en la que  $V_{Tr}$  = Volumen a la



temperatura de referencia o inicial ( $T^a$  ambiente) y  $\alpha_0$  = coeficiente de expansión térmica, propuesta por Fei <sup>41</sup>. Los coeficientes de expansión térmica de los parámetros y del volumen de celda de los compuestos *PFeF* y *PCoF*, se han calculado de forma cualitativa y no cuantitativa debido a su variación no lineal. Sin embargo, se podría decir que la medida de los coeficientes de expansión térmica de los parámetros y el volumen de celda del compuesto *PNiF* sí tiene un carácter semicuantitativo debido a su comportamiento lineal con el aumento de la temperatura (ver Tabla II.7)

**Tabla II.7.** Coeficientes de expansión térmica de los parámetros y del volumen de celda de los compuestos *PFeF*, *PCoF* y *PNiF* en sus correspondientes intervalos de temperatura.

Compuestos	<i>PFeF</i>	<i>PCoF</i>	<i>PNiF</i>
Intervalo $T^o$ ( $^{\circ}C$ )	30 – 150	30 – 150	30 – 300
$\alpha_0 a$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$5.0 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$
$\alpha_0 b$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_0 c$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_0 V$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$4.5 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-5}$

A partir del estudio térmico realizado, podemos concluir que las fases *PFeF*, *PCoF* y *PNiF*, se destruyen térmicamente por efecto de la eliminación de las dos moléculas de agua coordinadas a los átomos de oxígeno O(2) y O(9) pertenecientes a los octaedros  $[M(2)O_5F]$  (M = Fe, Co y Ni). El estudio termodifracométrico revela que la fase *PNiF* es la más cristalina y térmicamente estable, con un límite de estabilidad situado entre 315 y 450  $^{\circ}C$ . La desaparición de los máximos de difracción de cada una de las fases en las termodifracometrías, marca la destrucción térmica total de las mismas mientras que en el análisis de la evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda se observa el comienzo de la destrucción térmica de los edificios cristalinos, pudiéndose prolongar esta última en un intervalo amplio de temperaturas. Las evoluciones térmicas de cada uno de los parámetros de las tres fases siguen tendencias similares hasta sus respectivos límites de estabilidad, a excepción del parámetro *a* de la fase *PFeF*. Es posible que la fase *PFeF* sea la menos estable debido a la presencia de los desordenes químicos de tipo  $(HPO_3)^{2-}$  -  $(PO_4)^{3-}$  y de átomos de hierro con valencia mixta que dan lugar a poliedros de

<sup>41</sup> Fei, Y., in: Ahrens, T. J. (Ed.), AGU Reference Shelf 2: *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, 1995.

coordinación con diferentes distancias de enlace, pudiendo inestabilizar, de esta manera, los edificios inorgánicos.

## II.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

El estudio espectroscópico se ha realizado mediante las siguientes técnicas: espectroscopia infrarroja, espectroscopia en la región del ultravioleta – visible (reflectancia difusa) y espectroscopia Mössbauer. La espectroscopia infrarroja de las tres fases isoestructurales nos aporta información, principalmente, sobre los modos de vibración P-O y, muy importante, sobre la presencia del enlace P-H, indicador de la presencia del grupo  $(HPO_3)^{2-}$ . La técnica de reflectancia difusa nos da información sobre los estados de oxidación de los metales, así como de sus entornos de coordinación. Por último, la espectroscopia Mössbauer del fluorofosfito de hierro, revela el estado de oxidación de los átomos de hierro y permite distinguir entre átomos de hierro cristalográficamente independientes.

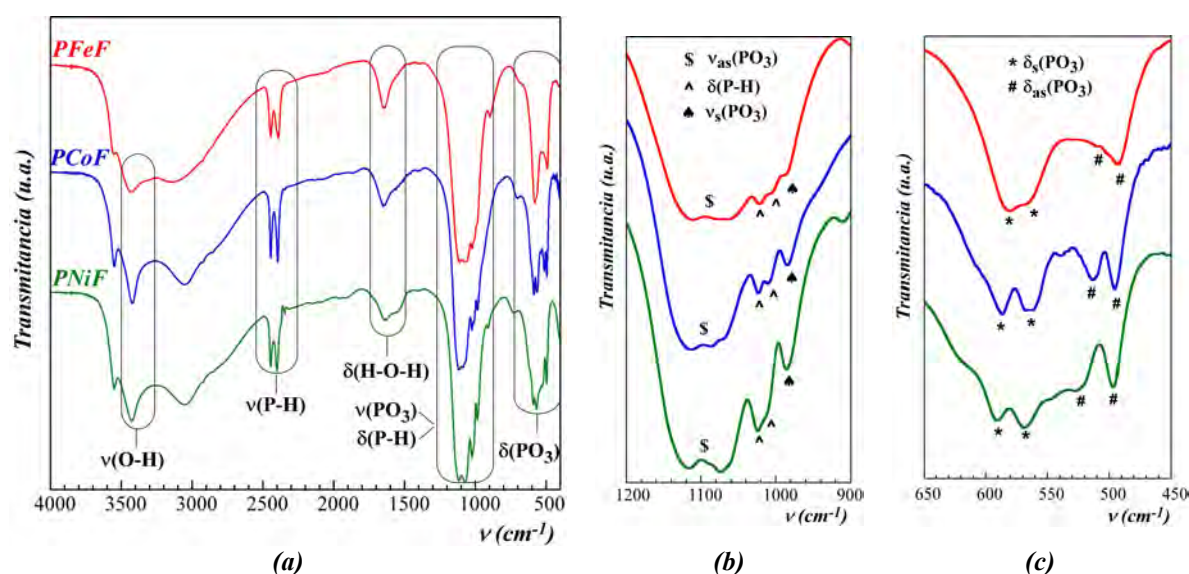
### II.5.1. Espectroscopia Infrarroja

Se han caracterizado las tres fases isoestructurales mediante espectroscopia infrarroja<sup>42</sup> en un espectrómetro JASCO FT-IR 6000 con transformada de Fourier, en el intervalo de números de onda de 4000 a 400  $cm^{-1}$ . Se han utilizado pastillas de KBr con una concentración de un 1% de las fases de estudio. En la Figura II.23 se muestra el espectro infrarrojo de las tres fases, en el que se observa la presencia de las bandas correspondientes al grupo fosfito<sup>43</sup>. La ausencia de bandas correspondientes a enlaces C-C, C-N, C-H ó N-H, nos indica que la molécula orgánica 2-metilpiperazina, utilizada en la síntesis, no forma parte de la estructura.

---

<sup>42</sup> Nakamoto K., “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, Ed. John Willey & Sons, New York, 1997.

<sup>43</sup> Tsuboi M., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 1351, 1957.



**Figura II.23.** (a) Espectro infrarrojo correspondiente a las fases PFeF, PCoF y PNiF. Detalle de las bandas presentes en el intervalo de números de onda de (b) 900 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  y de (c) 650 a 450  $\text{cm}^{-1}$ .

La asignación de las bandas de los espectros correspondientes a las fases PFeF, PCoF y PNiF se muestra en la Tabla II.8.

**Tabla II.8.** Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de las fases PFeF, PCoF y PNiF.

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	PFeF	PCoF	PNiF
$\nu(\text{P-H})$	2445, 2395 <i>ms</i>	2445, 2395 <i>ms</i>	2445, 2400 <i>ms</i>
$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	1110, 1060 <i>fa</i>	1115, 1075 <i>fa</i>	1120, 1070 <i>fa</i>
$\delta(\text{P-H})$	1020, 1005 <i>fs</i>	1025, 1010 <i>fs</i>	1025, 1010 <i>fs</i>
$\nu_s(\text{PO}_3)$	985 <i>ms</i>	985 <i>ms</i>	985 <i>ms</i>
$\delta_s(\text{PO}_3)$	580, 565 <i>fa</i>	585, 565 <i>fa</i>	590, 570 <i>fa</i>
$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	520, 495 <i>ma</i>	515, 495 <i>ma</i>	525, 495 <i>ma</i>

Las bandas se denotan como: *f* = fuerte, *m* = media, *d* = débil, *s* = estrecha, *a* = ancha,  $\nu$  = vibración de tensión,  $\delta$  = vibración de deformación.

Las moléculas de agua adsorbidas por el compuesto, o por el KBr, están representadas en el espectro por dos bandas correspondientes a los modos vibracionales de tensión y de deformación del enlace O-H libre, situados en torno a 3550 y 1640  $\text{cm}^{-1}$ . La banda situada a 3425  $\text{cm}^{-1}$  se corresponde con el modo vibracional de tensión de las moléculas de agua de coordinación.



En torno a  $2500\text{ cm}^{-1}$  se observan dos bandas estrechas correspondientes al modo vibracional de tensión ( $\nu$ ) del enlace P-H del fosfito. Estas bandas permiten diferenciar el grupo  $(HPO_3)^{2-}$  del grupo  $(PO_4)^{3-}$ . Además, dado su carácter no degenerado, la presencia de dos bandas en el espectro indica la existencia de dos grupos fosfito, cristalográficamente independientes, en cada una de las estructuras. A frecuencias más bajas, aparecen las bandas correspondientes a los modos vibracionales de tensión asimétrica ( $\nu_{as}$ ) del grupo  $PO_3$  ( $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ), de deformación ( $\delta$ ) del enlace P-H ( $\sim 1015\text{ cm}^{-1}$ ) y de vibración simétrica ( $\nu_s$ ) del grupo  $PO_3$  ( $975\text{ cm}^{-1}$ ). Finalmente, en la zona de menores energías, están presentes las bandas de deformación simétrica ( $\delta_s$ ) ( $\sim 575\text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $\delta_{as}$ ) ( $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ ) del grupo  $PO_3$ .

### ***II.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)***

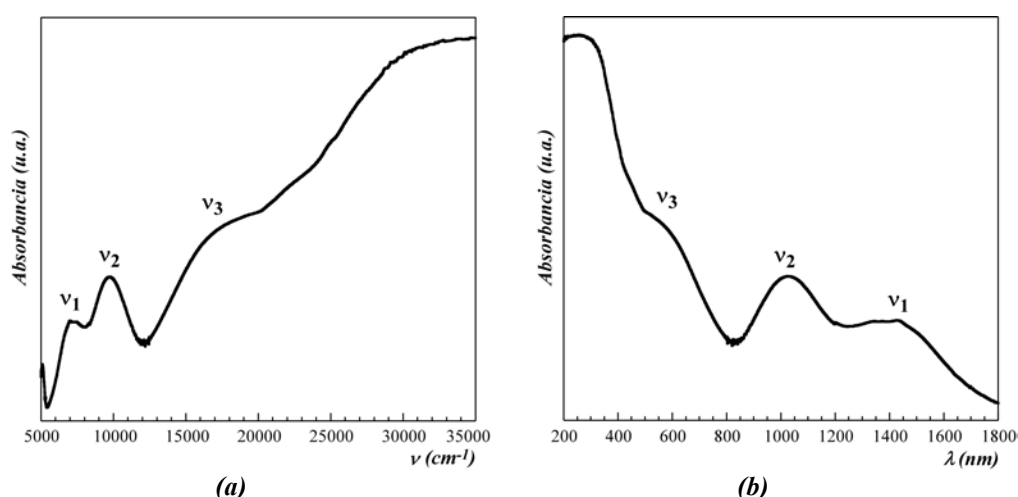
Las medidas de reflectancia difusa de las fases  $PFeF$ ,  $PCoF$  y  $PNiF$  se han realizado en el Servicio Central de Análisis de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 (versión 1.12).

#### ***II.5.2(a). Fase $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$***

En el espectro de absorción del compuesto  $PFeF$ , se observan tres bandas. Dos de ellas, son características del catión  $Fe^{2+}$  en un entorno octaédrico distorsionado <sup>44</sup> con números de onda  $\nu_1 = 7200\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_2 = 9700\text{ cm}^{-1}$  y la tercera banda, ( $\nu_3$ ), más ancha, situada a  $17500\text{ cm}^{-1}$ , se interpreta como la transferencia de carga de intervalencia  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  (Figura II.24(a) y (b)).

---

<sup>44</sup> Lever A.B.P., “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, 1984.



**Figura II.24.** Espectros de reflectancia difusa de la fase PFeF en función (a) del n° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y (b) de la longitud de onda (nm).

Las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  corresponden a la transición electrónica permitida de espín entre el estado fundamental  ${}^5T_{2g}(5D)$  y el estado excitado  ${}^5E_{2g}(5D)$ , según el diagrama de niveles de energía para un sistema con configuración electrónica  $d^6$  de alto espín <sup>45</sup>, resultado del desdoblamiento del estado fundamental  ${}^5T_{2g}(5D)$ , causado por la distorsión del octaedro metálico.

El diagrama de niveles de energía correspondiente al catión  $\text{Fe}^{2+}$  indica que la transición electrónica observada entre el estado fundamental  ${}^5T_{2g}(5D)$  y el estado excitado  ${}^5E_{2g}(5D)$ , es la única permitida de espín, y su energía corresponde, directamente, al desdoblamiento por el campo cristalino,  $Dq$ . Por lo tanto, la media de las energías de estas dos bandas ha permitido calcular el valor medio del parámetro de desdoblamiento cristalino ( $Dq$ ), siendo el mismo de  $845 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla II.9 se recogen las posiciones de las bandas observadas, asignadas a la transición electrónica correspondiente, junto con la ecuación utilizada para determinar el valor de  $\langle Dq \rangle$  de la fase PFeF.

<sup>45</sup> Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 766, 1954.

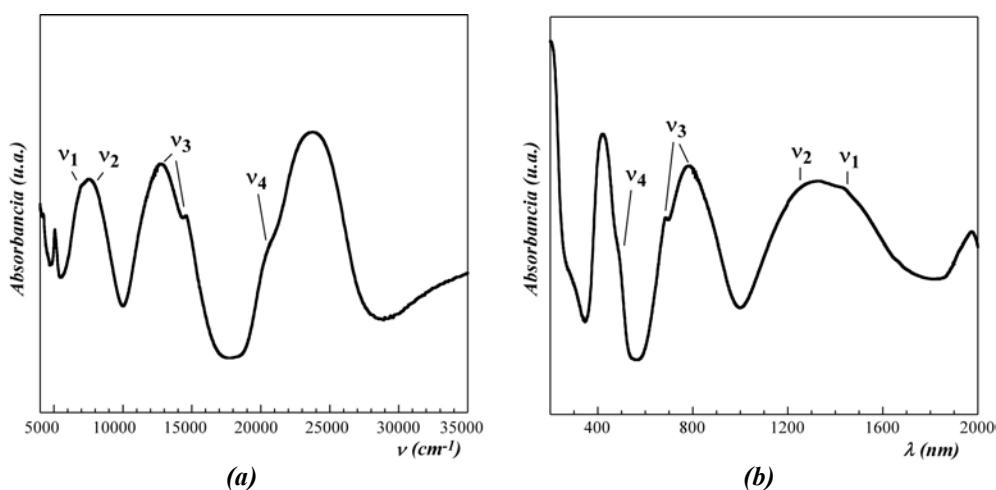
**Tabla II.9.** Asignación de las bandas de reflectancia difusa, ecuación utilizada para la transición electrónica y valor de  $Dq$  para la fase PFeF.

Banda	Transición	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Ecuación	$Dq$ ( $cm^{-1}$ )	$\langle Dq \rangle$ ( $cm^{-1}$ )
$\nu_1$	${}^5E_{2g}(5D) \leftarrow {}^5T_{2g}(5D)$	1030	9700	6Dq-(-4Dq)	970	845
$\nu_2$		1390	7200		720	
$\nu_3$	$t_{2g}(Fe^{3+}) \leftarrow t_{2g}(Fe^{2+})$	570	17500			

El resultado obtenido se encuentra dentro del intervalo habitual de valores para compuestos de hierro (II) en una simetría octaédrica distorsionada de alto espín <sup>46</sup>.

### II.5.2(b). Fase $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$

En el espectro de absorción del compuesto  $PCoF$  presentado en la Figura II.25 se observa una serie de bandas del catión  $Co^{2+}$  en un entorno de coordinación octaédrico, asignables a las transiciones electrónicas <sup>47</sup> desde el nivel fundamental  ${}^4T_{1g}({}^4F)$  a los niveles excitados  ${}^4T_{2g}({}^4F)$  ( $6950\text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^2E_{1g}({}^2G)$  ( $7550\text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4A_{2g}({}^4F)$  ( $<13695>\text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^4T_{1g}({}^4P)$  ( $20560\text{ cm}^{-1}$ ).

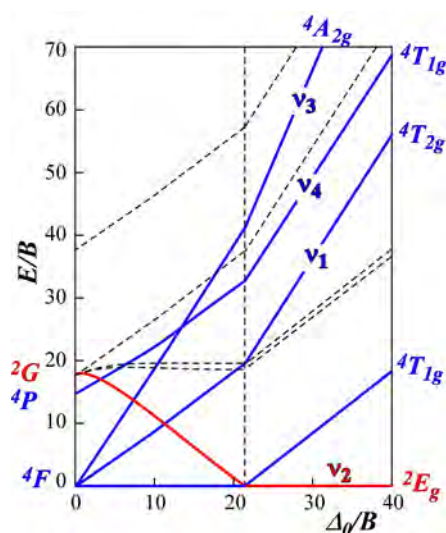


**Figura II.25.** Espectros de reflectancia difusa de la fase  $PCoF$  en función (a) del  $n^\circ$  de onda ( $cm^{-1}$ ) y (b) de la longitud de onda (nm).

<sup>46</sup> Sutton D., “*Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición*”, Ed. Reverté, S. A., Barcelona, España, 1984.

<sup>47</sup> Lever A.B.P., “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, 1984.

La asignación de estas bandas, recogida en la Tabla II.10, se ha realizado según el diagrama de niveles de energía (Figura II.26) para un sistema con configuración  $d^7$  de alto espín <sup>48</sup>.



**Figura II.26.** Diagrama de niveles de energía para un sistema con configuración  $d^7$  y coordinación octaédrica. Las transiciones marcadas en azul corresponden a las transiciones permitidas y, las rojas, a las prohibidas, observadas en el espectro de excitación.

**Tabla II.10.** Asignación de las bandas de reflectancia difusa y ecuaciones utilizadas para las transiciones electrónicas, de la fase PCoF.

Banda	Transición	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ecuación
$\nu_1$	${}^4T_{2g}({}^4F) \leftarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$	1440	6950	$-10Dq + 10B + 6C - (26B^2/10Dq)$
$\nu_2$	${}^2E_{1g}({}^2G) \leftarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$	1325	7550	$4C - 0.5B - 15Dq + \frac{60B^2}{10Dq} + 0.5[225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB]^{1/2}$
$\nu_3$	${}^4A_{2g}({}^4F) \leftarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$	780	12800	$15Dq - 7.5B + 0.5[225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB]^{1/2}$
		685	14590	
$\nu_4$	${}^4T_{1g}({}^4P) \leftarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$	486	20560	$[225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB]^{1/2}$

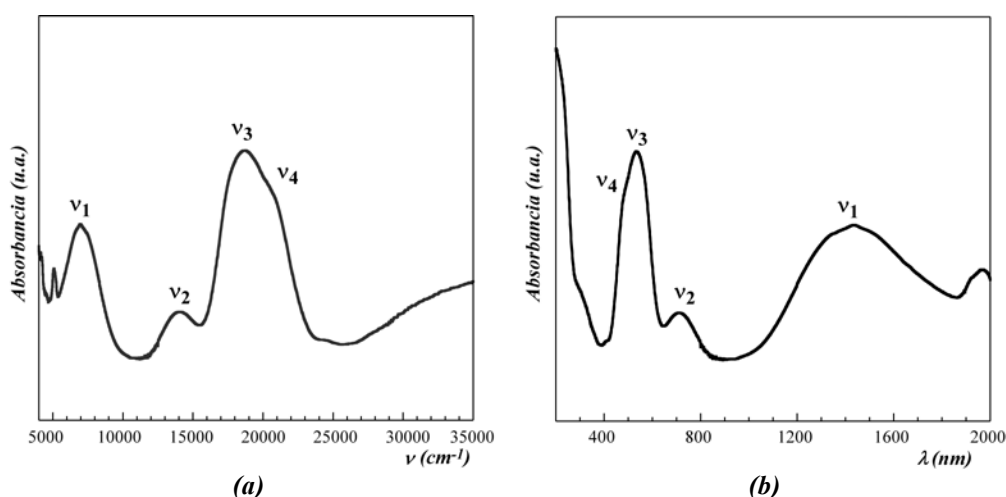
Los valores del parámetro de desdoblamiento por el campo cristalino  $Dq$  y de los parámetros de Racah,  $B$  y  $C$ , se han calculado a partir de las ecuaciones correspondientes a las transiciones  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  y  $\nu_2$ , respectivamente. Los valores de Racah obtenidos son

<sup>48</sup> Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, 766, 1954.

$B = 895 \text{ cm}^{-1}$  y  $C = 3735 \text{ cm}^{-1}$ , con un parámetro  $Dq = 675 \text{ cm}^{-1}$ . El valor de  $B$  es, aproximadamente, el 93 % del correspondiente al del ión libre <sup>49</sup> ( $960 \text{ cm}^{-1}$ ).

### II.5.2(c). Fase $Ni_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$

En el espectro de absorción del compuesto  $PNiF$  presentado en la Figura II.27 se observa una serie de bandas del catión  $Ni^{2+}$  en un entorno de coordinación octaédrico, asignables a las transiciones electrónicas <sup>50</sup> desde el nivel fundamental  ${}^3A_{2g}({}^3F)$  a los niveles excitados  ${}^3T_{2g}({}^3F)$  ( $7200 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^1E_g({}^1D)$  ( $13900 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^3T_{1g}({}^3F)$  ( $20020 \text{ cm}^{-1}$ ),  ${}^1T_{2g}({}^1D)$  ( $24500 \text{ cm}^{-1}$ ).



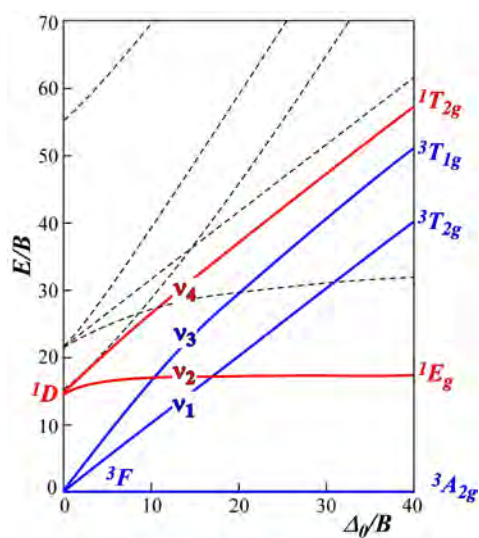
**Figura II.27.** Espectros de reflectancia difusa de la fase  $PNiF$  en función (a) del  $n^\circ$  de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y (b) de la longitud de onda (nm).

La asignación de estas bandas, recogida en la Tabla II.11 se ha realizado según el diagrama de niveles de energía (Figura II.28) para un sistema con configuración  $d^8$  de alto espín <sup>51</sup>.

<sup>49</sup> Griffith J.S., “*The Theory of Transition-Metal Ions*”, Cambridge University Press, Londres, 1964.

<sup>50</sup> Lever A.B.P., “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, 1984.

<sup>51</sup> Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, 766, 1954.



**Figura II.28.** Diagrama de niveles de energía para un sistema con configuración  $d^8$  y coordinación octaédrica. Las transiciones marcadas en azul corresponden a las permitidas y, las rojas, a las prohibidas observadas en el espectro de excitación.

**Tabla II.11.** Asignación de las bandas de reflectancia difusa junto con las ecuaciones correspondientes a las transiciones electrónicas observadas en la fase PNiF.

Banda	Transición	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ecuación
$\nu_1$	${}^3T_{2g}({}^3F) \leftarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$	1390	7200	$10Dq$
$\nu_2$	${}^1E_g({}^1D) \leftarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$	720	13900	$8B + 2C - 6B^2/10Dq$
$\nu_3$	${}^3T_{1g}({}^3F) \leftarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$	500	20020	$7.5B + 15Dq - 0.5[225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB]^{1/2}$
$\nu_4$	${}^1T_{2g}({}^1D) \leftarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$	410	24500	$10Dq + 8B + 2C - 12B^2/10Dq$

Los valores del parámetro de desdoblamiento por el campo cristalino  $Dq$  y de los parámetros de Racah,  $B$  y  $C$ , se han calculado a partir de las ecuaciones correspondientes a las transiciones  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  y  $\nu_2$ ,  $\nu_4$ , respectivamente. Los valores de Racah obtenidos son  $B = 680 \text{ cm}^{-1}$  y  $C = 4730 \text{ cm}^{-1}$ , con un parámetro  $Dq = 720 \text{ cm}^{-1}$ . El valor de  $B$  es, aproximadamente, el 70 % del correspondiente al del ión libre<sup>52</sup> ( $1030 \text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>52</sup> Sutton D., “Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición”, Ed. Reverté, S. A., Barcelona, España, 1984.

### II.5.3. Espectroscopia Mössbauer

El fluorofosfito  $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$  (*PFeF*) se ha estudiado por espectroscopia Mössbauer, con objeto de confirmar la existencia de hierro con valencia mixta en la estructura. El espectro se ha registrado empleando  $\alpha$ -Fe como referencia para evaluar los desplazamientos isoméricos. En el espectro mostrado en la Figura II.29, ajustado mediante el programa NORMOS<sup>53</sup>, se observan tres dobletes. Los valores de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta E$ ) son de 1.151(2) y 2.058(6) mm/s para el Fe(1) y de 1.1309(7) y 1.594(3) mm/s para el Fe(2), típicos del catión  $Fe^{2+}$ . El tercer doblete muestra unos valores de desplazamiento isomérico y de desdoblamiento cuadrupolar de 0.282(3) y 0.680(6) mm/s, característicos del ión  $Fe^{3+}$  (ver Tabla II.12).

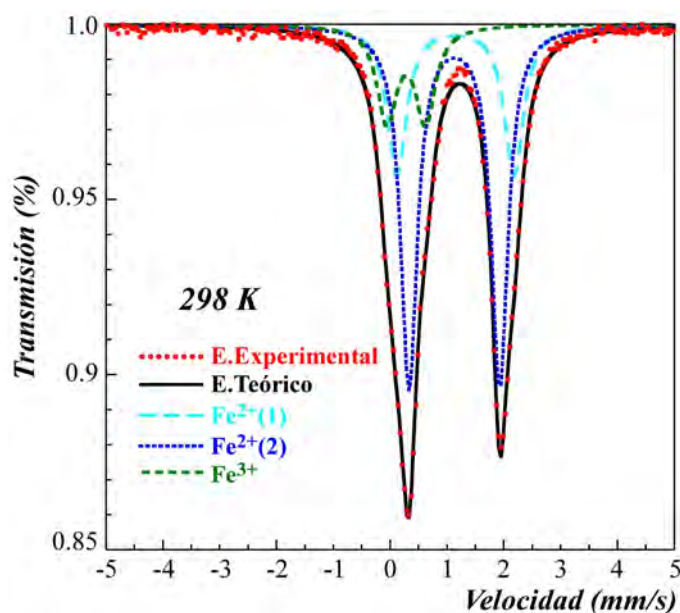


Figura II.29. Ajuste del espectro Mössbauer de la fase *PFeF* medido a temperatura ambiente.

La simulación del espectro Mössbauer de la fase *PFeF* se ha realizado considerando dos dobletes para el  $Fe^{2+}$  (Fe(1) y Fe(2)) y uno para el  $Fe^{3+}$ , obteniéndose un buen ajuste entre el espectro teórico y los datos experimentales (Figura II.29).

<sup>53</sup> Brand R.A., Lauer J., Herlach D.M., *J. Phys F: Met. Phys.*, **13**, 675, 1983.

**Tabla II.12.** Valores obtenidos en el ajuste del espectro Mössbauer de la fase PFeF para el desplazamiento isomérico ( $\delta$ ), desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta E$ ) y porcentaje del Fe total correspondientes a cada posición y estado de oxidación del Fe.

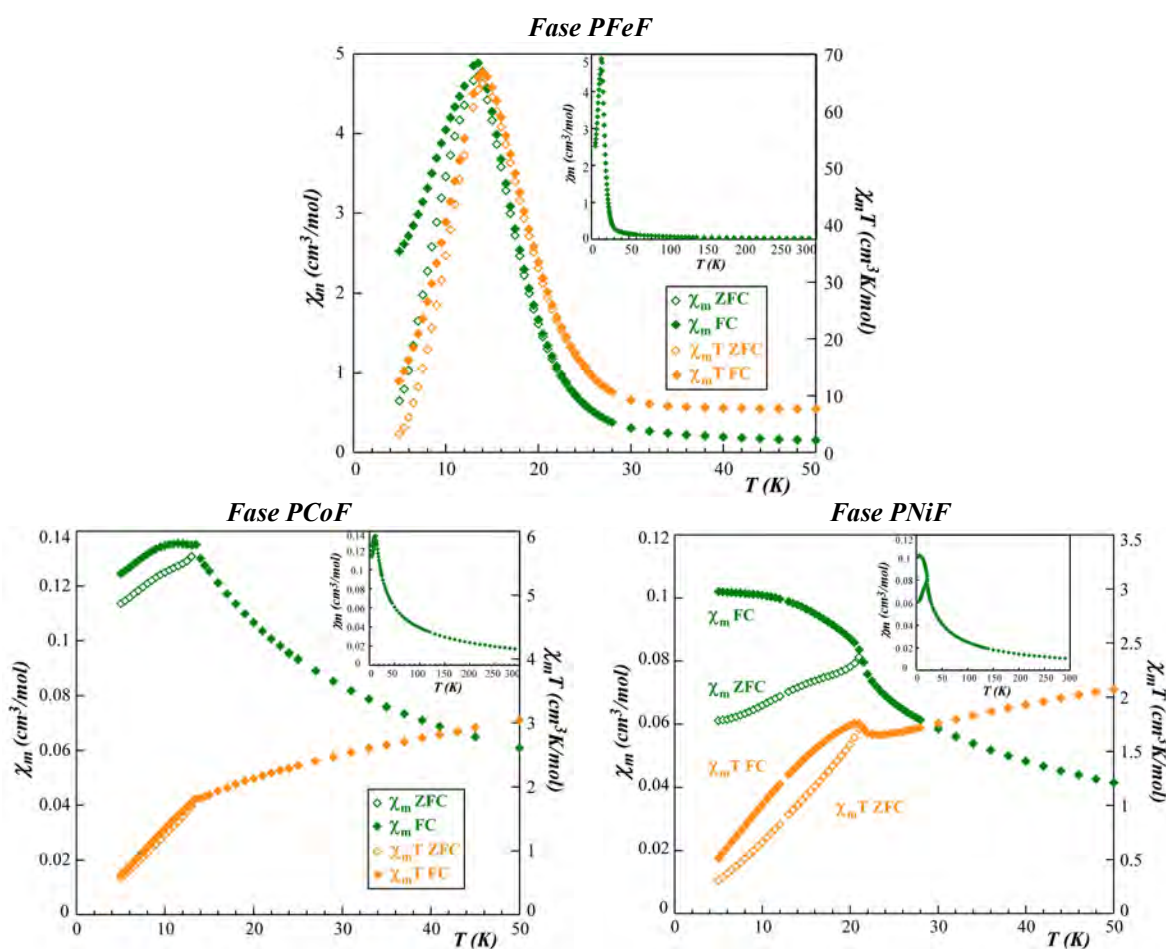
<i>Posición</i>	<i><math>\delta</math> (mm/s)</i>	<i><math>\Delta E</math> (mm/s)</i>	<i>E. oxidación</i>	<i>% respecto Fe total</i>
Fe(1)	1.151(2)	2.058(6)	2+	83.0
Fe(2)	1.1309(7)	1.594(3)	2+	
Fe(3)	0.282(3)	0.680(6)	3+	17.0

A partir de estos datos, determinamos que existen 2.08 átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  y, 0.42 átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  en la unidad asimétrica. Considerando que se han encontrado 2.5 átomos de hierro en el estudio estructural, se concluye que el hierro en estado de oxidación 3+ se encuentra emplazado totalmente en la posición cristalográfica Fe(3). El resto del hierro, en estado de oxidación 2+, se reparte en las posiciones Fe(1) y Fe(2) y, una pequeña parte (0.08 átomos), en la posición Fe(3).

## II.6. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Se ha medido la susceptibilidad magnética de las fases  $\text{Fe}^{\text{II}}_{2.08}\text{Fe}^{\text{III}}_{0.42}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_{1.58}(\text{PO}_4)_{0.42}\text{F}$  (PFeF),  $\text{Co}^{\text{II}}_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}$  (PCoF) y  $\text{Ni}^{\text{II}}_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}$  (PNiF) sobre muestra policristalina, llevándose la misma a cabo desde temperatura ambiente, 300 K, hasta 5 K, en los modos de enfriamiento sin campo (ZFC, zero field cooling) y enfriamiento con campo (FC, field cooling), con diferentes valores de campo magnético (1KOe, 500 Oe y 100 Oe). En la Figura II.30 se muestran las curvas  $\chi_m$  y  $\chi_m T$  correspondientes a las medidas realizadas en modo ZFC y FC bajo un campo aplicado de 1 KOe, sobre las muestras de las tres fases isoestructurales.





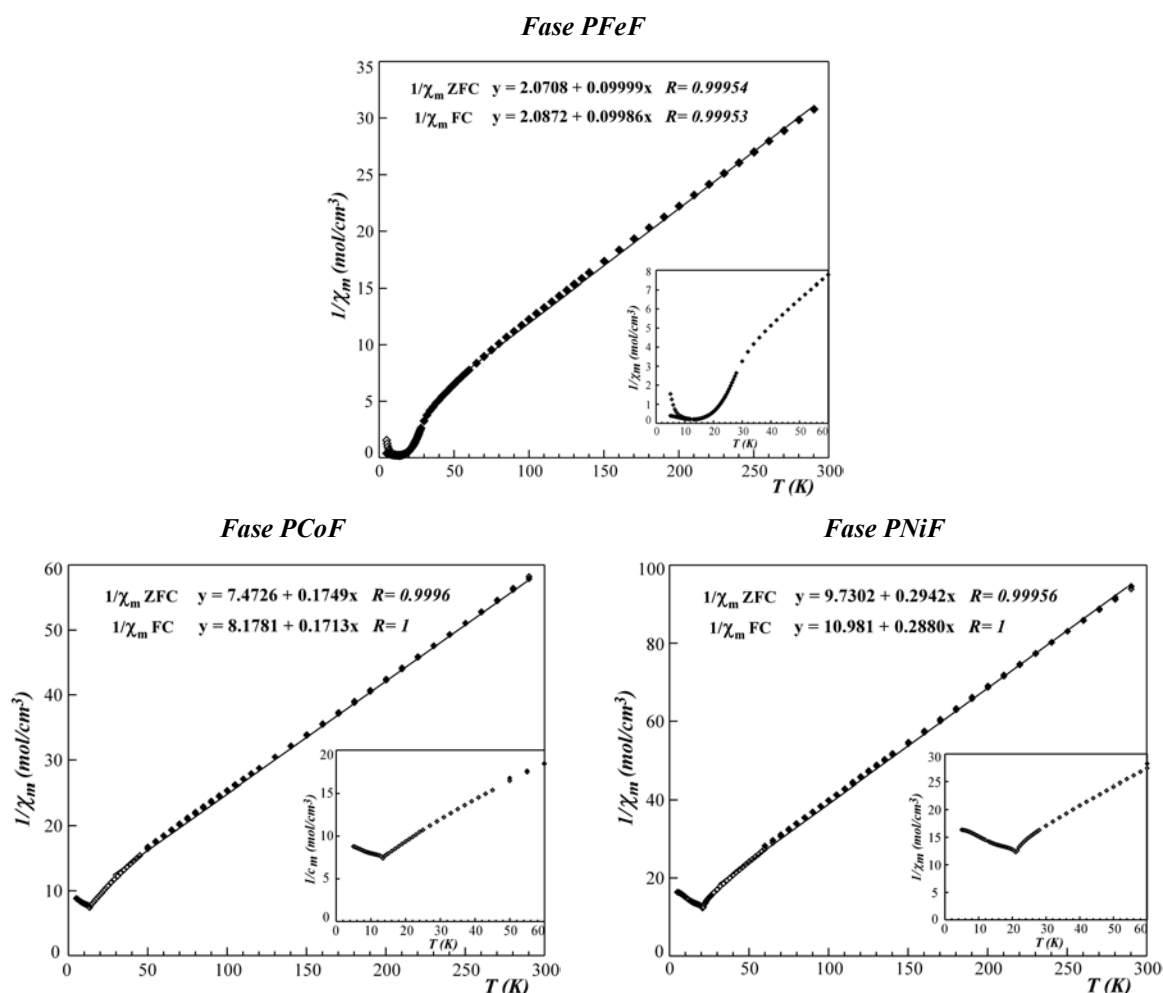
**Figura II.30.** Evolución térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , y del producto  $\chi_m T$  en los modos ZFC y FC, desde 50 a 5 K, de las fases PFeF, PCoF y PNiF, con un campo aplicado de 1 KOe. En los recuadros internos se representa  $\chi_m$  desde temperatura ambiente hasta 5 K.

En los tres compuestos, la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , asciende, progresivamente, desde temperatura ambiente (ver recuadros internos de Figura II.30). En la fase PFeF, a la temperatura de 30 K, las curvas ZFC y FC ascienden bruscamente hasta los 14 K, temperatura después de la cual, las mismas descienden rápidamente marcando un claro punto de inflexión. Para las fases de cobalto y níquel, el punto de inflexión se encuentra localizado a 14 y 21 K de temperatura, respectivamente.

La curva  $\chi_m T$  tiene una tendencia descendente a medida que disminuye la temperatura, en los tres fluorofosfitos. En la fase de hierro, a la temperatura de 50 K, la curva cambia de tendencia de forma suave hasta que, a unos 30 K, adopta, de forma brusca, un régimen ascendente e inmediatamente desciende. En las fases de cobalto y níquel, se

observan sendos mínimos en las curvas  $\chi_m T$ , a partir de los cuales adoptan un régimen ascendente para luego volver a descender inmediatamente.

La inversa de la susceptibilidad magnética (Figura II.31) cumple la ley de Curie-Weiss,  $1/\chi_m = (T-\theta)/C_m$ , por encima de los 50, 25 y 30 K para las fases *PFeF*, *PCoF* y *PNiF*, respectivamente. Los valores de la constante de Curie y de la temperatura de Weiss son  $C_m = 10.00 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  y  $\theta = -20.7 \text{ K}$  para la fase de hierro,  $C_m = 5.72 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  y  $\theta = -42.7 \text{ K}$  para la fase de cobalto y,  $C_m = 3.40 \text{ cm}^3\text{K/mol}$  y  $\theta = -33.1 \text{ K}$  para la fase de níquel. Los valores del producto  $\chi_m T$  a 300 K para las fases de hierro, cobalto y níquel, son 9.47, 5.00 y 3.11  $\text{cm}^3\text{K/mol}$ , respectivamente.



**Figura II.31.** Evolución térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética molar,  $1/\chi_m$ , en los modos ZFC y FC de las fases *PFeF*, *PCoF* y *PNiF*, bajo un campo aplicado de 1 kOe y, ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss. En los recuadros internos se representan los valores de  $1/\chi_m$ , ampliados en el intervalo de temperaturas de 60 a 5 K.

Teniendo en cuenta los datos bibliográficos<sup>54</sup>, el valor del factor giromagnético,  $g$ , para el catión  $Ni^{2+}$  es 2.2, mientras que el factor  $g$  del ión  $Co^{2+}$  varía desde 2.2 a 2.4, a causa del acoplamiento espín-órbita que presenta este ión, por lo que, para este estudio, se ha considerado un valor intermedio de 2.3. A partir de las ecuaciones [II.1], [II.2] y [II.3], y considerando los factores giromagnéticos,  $g$ , anteriormente mencionados, se han calculado los momentos magnéticos efectivos,  $\mu_{ef}$ , de sólo espín,  $\mu_{S.O.}$ , y de contribución orbital y de espín,  $\mu_{S+L}$  de las fases  $PCoF$  y  $PNiF$ . En el caso de la fase con valencia mixta,  $PFeF$ , no es posible calcular el valor del espín de los átomos metálicos debido a la presencia simultánea de cationes en estados de oxidación 2+ y 3+. Los resultados obtenidos de  $\mu_{ef}$ ,  $\mu_{S.O.}$  y  $\mu_{S+L}$  se recogen en la Tabla II.13, junto con los valores de la constante de Curie,  $C_m$ , y temperatura de Weiss,  $\theta$ .

$$\mu_{ef} = (3k_B\chi_m T/N_A\beta^2)^{1/2} = 2.828(C_m)^{1/2} \quad [II.1]$$

$$\mu_{S.O.} = [g^2(S(S+1))]^{1/2} \quad [II.2]$$

$$\mu_{S+L} = [g^2(S(S+1)) + (L(L+1))]^{1/2} \quad [II.3]$$

$k_B$  = constante de Boltzman;  $\beta$  = magnetón de Bohr

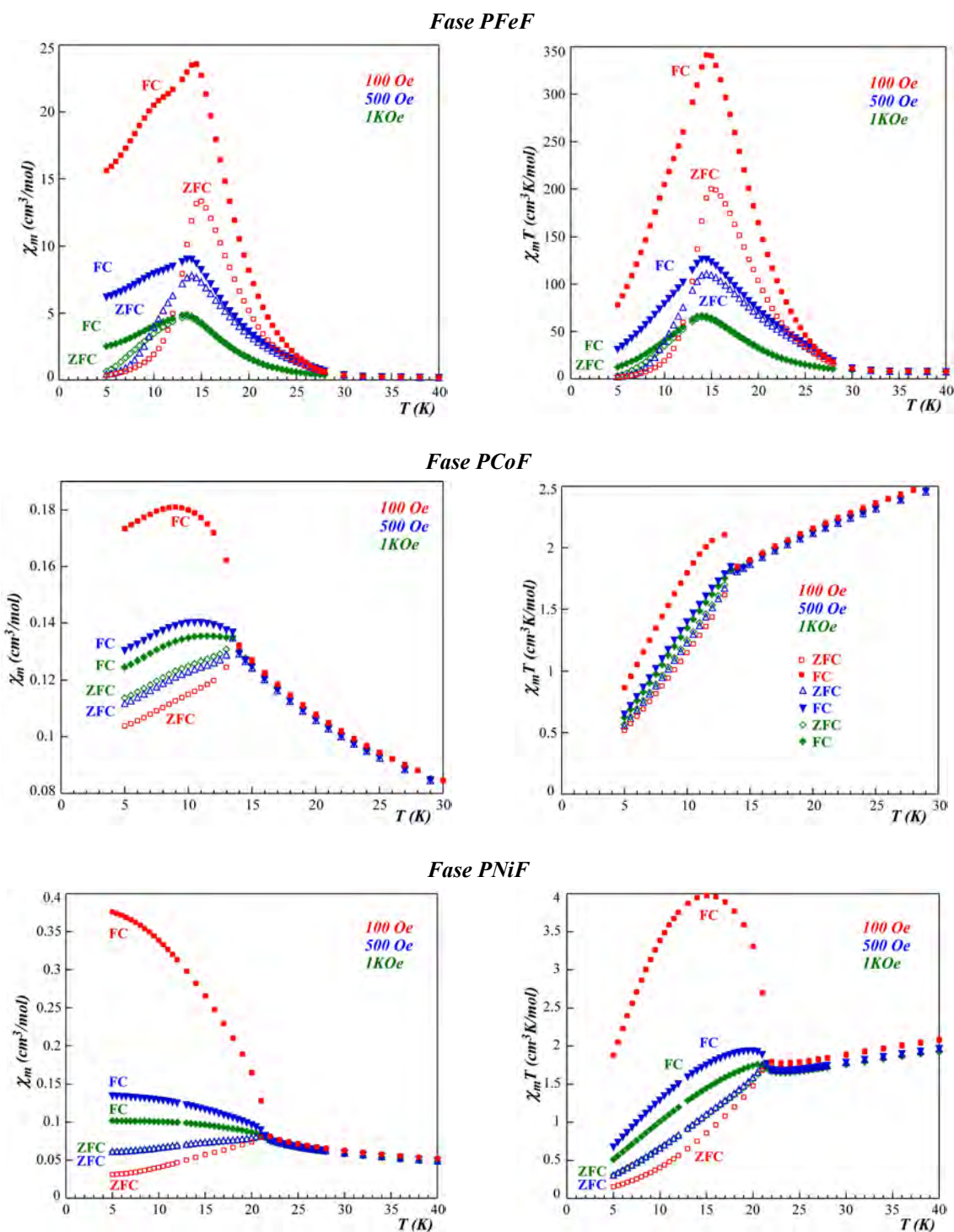
**Tabla II.13.** Valores de la constante de Curie ( $C_m$ ), temperatura de Weiss ( $\theta$ ) y momentos efectivo ( $\mu_{ef}$ ), de sólo espín ( $\mu_{S.O.}$ ) y de contribución orbital ( $\mu_{S+L}$ ) de las fases  $PFeF$ ,  $PCoF$  y  $PNiF$ .

	$C_m$ ( $cm^3 K/mol$ )	$\theta$ (K)	$\mu_{ef}$	$\mu_{S.O.}$	$\mu_{S+L}$
<i>PFeF</i>	10.00	-20.7			
<i>PCoF</i>	5.72	-42.7	4.28	4.45	5.64
<i>PNiF</i>	3.40	-33.1	3.30	3.11	4.66

El carácter general descendente de la curva  $\chi_m T$  así como el valor negativo de la temperatura de Weiss ponen de manifiesto un comportamiento global antiferromagnético de las tres fases isoestructurales. En las tres fases, a bajas temperaturas, se observa una componente ferromagnética, marcada por el repentino aumento de la susceptibilidad magnética y, por el cambio de régimen, descendente a ascendente, del producto  $\chi_m T$ . A temperaturas inferiores a la de la componente ferromagnética, las curvas *zero field cooling* y *field cooling* se separan, mostrando irreversibilidad. También, se han realizado medidas

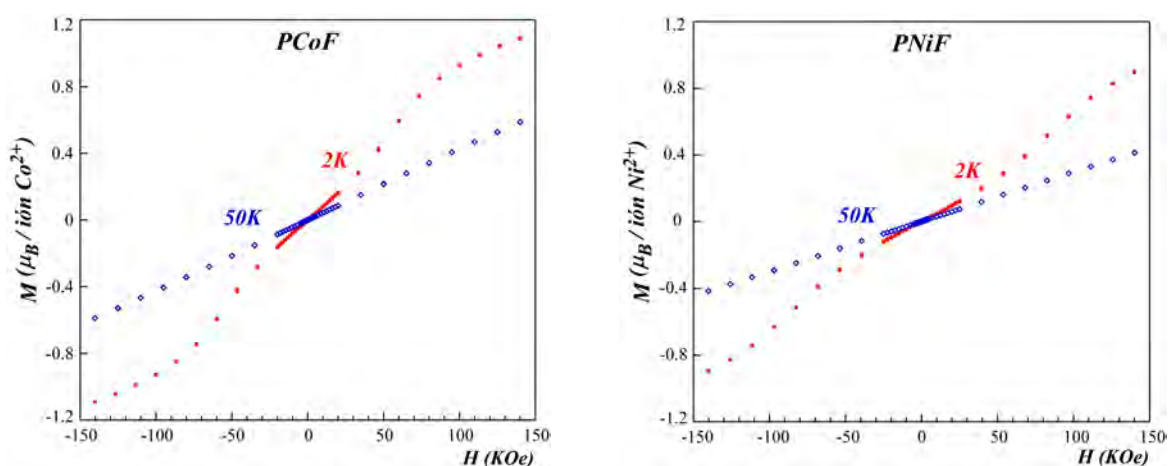
<sup>54</sup> Carlin R.L., “*Magnetochemistry*”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.

de susceptibilidad a 500 y 100 Oe sobre las tres fases, observándose que, a menor campo aplicado, se produce una mayor separación de las curvas, tal y como se observa en la Figura II.32, lo cual ratifica la existencia de una débil componente ferromagnética.



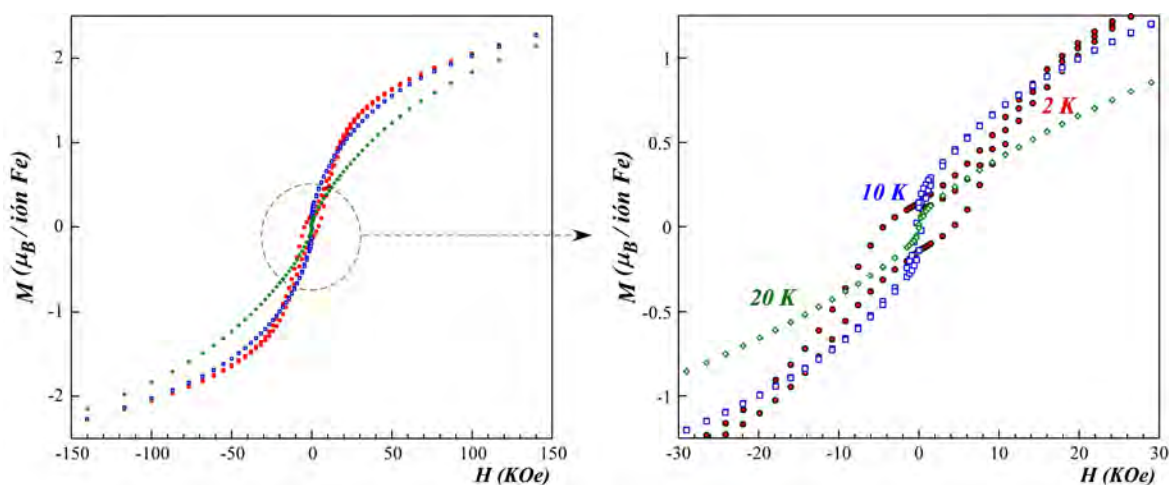
**Figura II.32.** Evolución térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , y del producto  $\chi_m T$  en los modos ZFC y FC, de las fases PFeF, PCoF y PNiF, bajo campos magnéticos aplicados de 1KOe, 500 Oe y 100 Oe.

Con el objeto de comprobar la presencia de esta componente ferromagnética en las tres fases a bajas temperaturas, se han realizado medidas de imanación frente al campo a varias temperaturas para las tres fases. Las medidas de imanación realizadas a 2 y 50 K para las fases  $PCoF$  y  $PNiF$  no muestran ciclos de histéresis (Figura II.33), observándose una disminución de la imanación cuando el campo magnético aplicado se acerca a cero y una ligera horizontalización de las curvas a valores cercanos a 140 KOe.



**Figura II.33.** Medidas de imanación frente al campo magnético aplicado a 2 y 50 K para las fases  $PCoF$  y  $PNiF$ .

A diferencia de los compuestos de cobalto y níquel, la fase  $PFeF$  sí muestra ciclos de histéresis en las medidas de imanación realizadas a 2, 10 y 20 K (Figura II.34), cuya intensidad decrece con el incremento de la temperatura. También se observa que las curvas de imanación tienden a la saturación, con la aplicación de campos magnéticos altos.



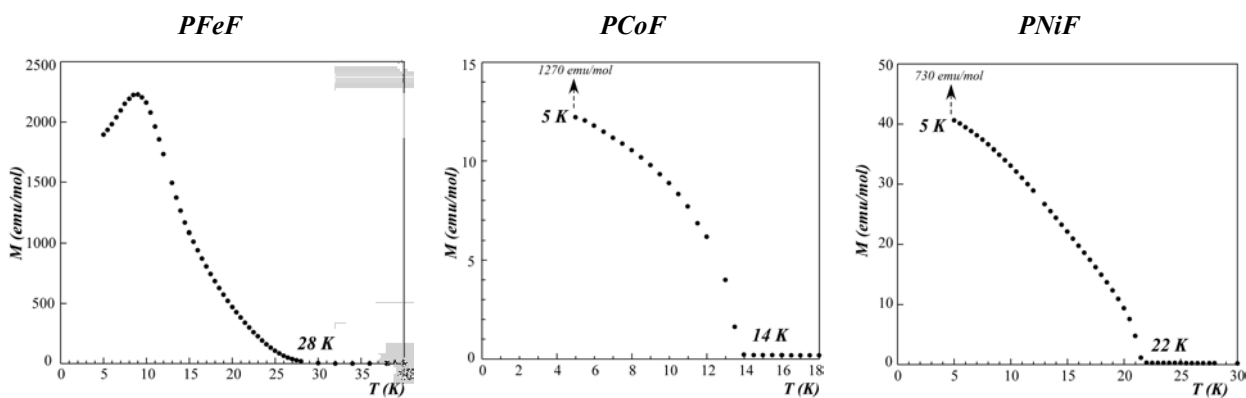
**Figura II.34.** Ciclos de histéresis de la imanación a 2, 10 y 20 K de la fase  $PFeF$ .

A 2 K se observan los valores máximos de la imanación remanente y del campo coercitivo, siendo  $0.144 \mu_B$  y 4260 Oe, respectivamente. En la Tabla II.14 se muestran los diferentes valores de estas magnitudes a las diferentes temperaturas de medida de los ciclos de histéresis de la fase *PFeF*.

**Tabla II.14.** Valores de la imanación remanente ( $\mu_B$ ) y del campo coercitivo (Oe) a las diferentes temperaturas de medida de los ciclos de histéresis de la fase *PFeF*.

Temperatura	Imanación Remanente	Campo Coercitivo
2 K	$0.144 \mu_B$	4260 Oe
10 K	$0.144 \mu_B$	440 Oe
20 K	$0.016 \mu_B$	140 Oe

Además, se ha medido, sin campo, la evolución de la imanación remanente, calentando las muestras después de haberlas enfriado con un campo magnético aplicado de 100 Oe (Figura II.35). Las medidas muestran cómo la imanación desaparece a las temperaturas de 28, 14 y 22 K para las fases *PFeF*, *PCoF* y *PNiF*, respectivamente.



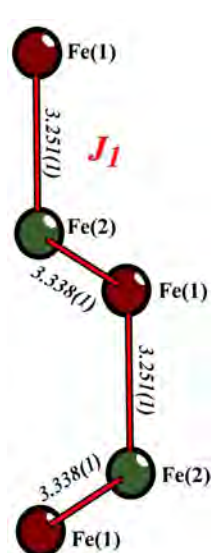
**Figura II.35.** Evolución térmica de la imanación remanente de las fases *PFeF*, *PCoF* y *PNiF*.

La irreversibilidad de las curvas *ZFC* y *FC* en las medidas de  $\chi_m$ , junto con la caída suavizada de la curva de termorremanencia en las fases *PCoF* y *PNiF*, sugieren que el débil ferromagnetismo observado por debajo de 14 K y 22 K, respectivamente, está causado por un *canting* de los espines alineados antiferromagnéticamente.

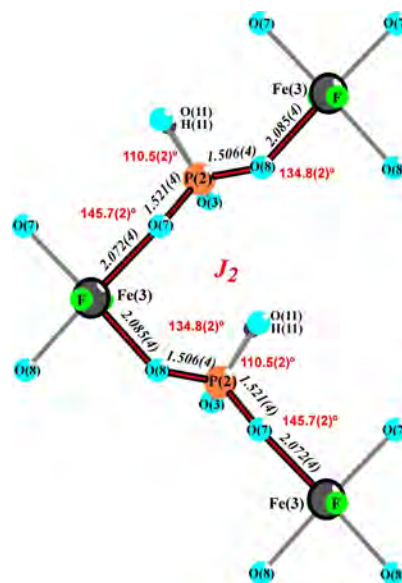
Sin embargo, en la fase *PFeF*, la tendencia a la saturación observada en las curvas de imanación frente a campo, junto con la caída más abrupta de la curva de termorremanencia sugieren la aparición de una transición ferromagnética por debajo de 28 K.

Dado el mayor carácter ferromagnético de la fase  $PFeF$ , se procede al estudio de la relación entre su estructura y las interacciones magnéticas que presenta. Las mismas se pueden dar entre centros magnéticos Fe(II) – Fe(II), Fe(III) – Fe(III) y Fe(II) – Fe(III) y, teniendo en cuenta la estructura cristalina de la fase, son de carácter tridimensional y probablemente siguen un esquema complejo. Sin embargo, las mismas se pueden simplificar en tres tipos (ver Tabla II.15):

1. Interacciones intermetálicas directas entre átomos de hierro Fe(1) y Fe(2) situados en octaedros adyacentes, a través de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ , que dan lugar a acoplamientos antiferromagnéticos. Estas interacciones suelen considerarse efectivas con distancias intermetálicas inferiores a 3 Å (Figura II.36).
2. Interacciones de supercanje vía átomos de oxígeno y vía átomos de flúor (Figura II.38 y II.39) por medio de los orbitales  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$  entre cationes  $Fe^{2+}$  (Fe(1) y Fe(2)) y  $Fe^{3+}$  (Fe(3)) de octaedros, pertenecientes a las capas A y B. Este tipo de interacciones pueden dar lugar a acoplamientos tanto ferro- como antiferromagnéticos.
3. Interacciones de super-supercanje a través de los grupos fosfito,  $[HP(1)O_3]$  y  $[HP(2)O_3]$ , que originan los acoplamientos antiferromagnéticos (Figuras II.37 - II.39).

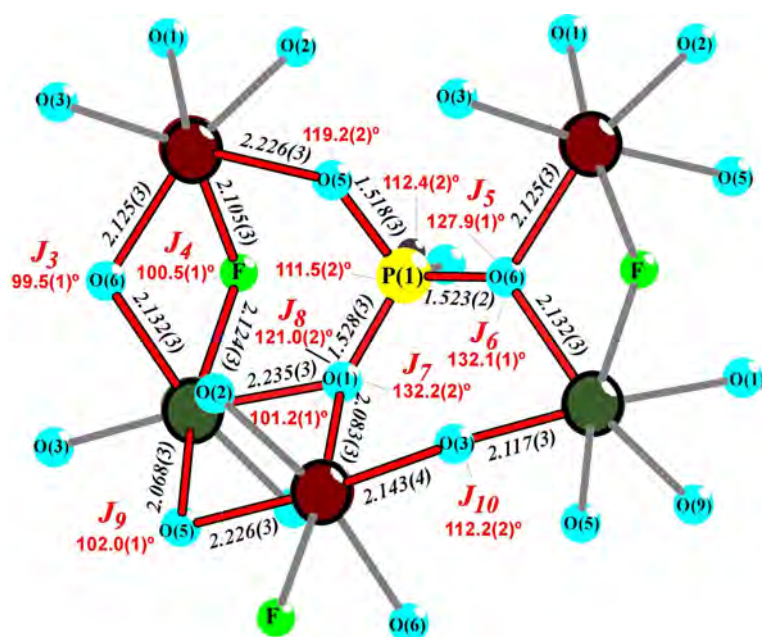


**Figura II.36.** Caminos de supercanje, en la capa B, entre centros magnéticos  $Fe^{2+}$ , a través de los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ .

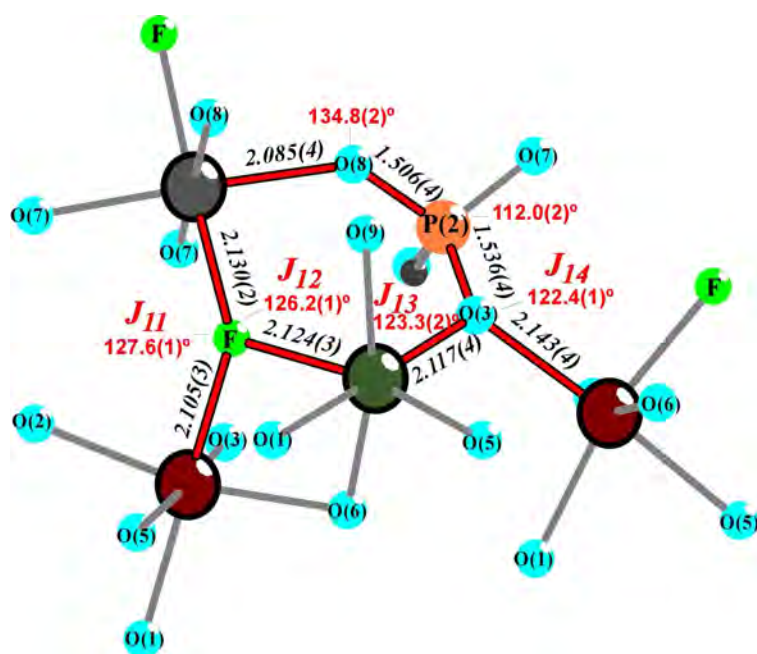


**Figura II.37.** Caminos de super-supercanje, en la capa A, entre centros magnéticos  $Fe^{3+}$  ó  $Fe^{2+}$ , vía grupos fosfito  $[HP(2)O_3]$ .





**Figura II.38.** Caminos de supercanje via átomos de oxígeno y de flúor y, caminos de super-supercanje a través de grupos fosfito  $[HP(1)O_3]$ , entre centros magnéticos  $Fe^{2+}$ , los cuales se dan en la capa B.



**Figura II.39.** Caminos de supercanje a través de un átomo de flúor y, caminos de super-supercanje a través de grupos fosfito  $[HP(2)O_3]$ , entre centros magnéticos  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$ , los cuales se dan entre las capas de tipo A y de tipo B.



Tabla II.15. Distancias (Å) y ángulos (°) de los posibles caminos de canje magnético de la fase PFeF.

<i>Interacciones intermetálicas</i>			
$J_1$	$Fe(1)-Fe(2)$	3.251(1) Å	
	$Fe(2)-Fe(1)$	3.338(1) Å	
<i>Interacciones de supercanje</i>			
$J_3$	$Fe(1)-O(6)-Fe(2)$	2.125(3) Å	99.5°
		2.132(3) Å	
$J_4$	$Fe(1)-F-Fe(2)$	2.105(3) Å	100.5(1)°
		2.124(3) Å	
$J_9$	$Fe(2)-O(5)-Fe(1)$	2.068(3) Å	102.0(1)°
		2.226(3) Å	
$J_{10}$	$Fe(1)-O(3)-Fe(2)$	2.143(4) Å	112.2(2)°
		2.117(3) Å	
$J_{11}$	$Fe(3)-F-Fe(1)$	2.130(2) Å	127.6(1)°
		2.105(3) Å	
$J_{12}$	$Fe(3)-F-Fe(2)$	2.130(2) Å	126.2(1)°
		2.124(3) Å	
<i>Interacciones de super-supercanje</i>			
$J_2$	$Fe(3)-O(7)-P(2)-O(8)-Fe(3)$	2.072(4) Å	145.7(2)°
		1.521(4) Å	
		1.506(4) Å	
		2.085(4) Å	
$J_5$	$Fe(1)-O(5)-P(1)-O(6)-Fe(1)$	2.226(3) Å	119.2(2)°
		1.518(3) Å	
		1.523(2) Å	
		2.125(3) Å	
$J_6$	$Fe(1)-O(5)-P(1)-O(6)-Fe(2)$	2.226(3) Å	119.2(2)°
		1.518(3) Å	
		1.523(2) Å	
		2.132(3) Å	
$J_7$	$Fe(1)-O(5)-P(1)-O(1)-Fe(1)$	2.226(3) Å	119.2(2)°
		1.518(3) Å	
		1.528(3) Å	
		2.085(3) Å	
$J_8$	$Fe(1)-O(5)-P(1)-O(1)-Fe(2)$	2.226(3) Å	119.2(2)°
		1.518(3) Å	
		1.528(3) Å	
		2.235(3) Å	
$J_{13}$	$Fe(3)-O(8)-P(2)-O(3)-Fe(2)$	2.085(4) Å	134.8(2)°
		1.506(4) Å	
		1.536(4) Å	
		2.117(4) Å	
$J_{14}$	$Fe(3)-O(8)-P(2)-O(3)-Fe(1)$	2.085(4) Å	134.8(2)°
		1.506(4) Å	
		1.536(4) Å	
		2.143(4) Å	

Como se ha mostrado, el esquema tridimensional de interacciones magnéticas es muy complejo, produciéndose una transición ferromagnética por debajo de 28 K, en la fase PFeF, posiblemente por la presencia simultánea de cationes  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ .

## II.7. SÍNTESIS HIDROTERMAL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS

La síntesis hidrotermal en condiciones superiores al punto crítico del agua <sup>55</sup> (374 °C, 218 atm, 0.32 g/cm<sup>3</sup>) ofrece una serie de ventajas frente a otras técnicas de síntesis. El medio acuoso en dichas condiciones presenta una serie de propiedades que favorecen la formación de estructuras compactas, el aumento del número de coordinación de los cationes y aniones que forman parte de las estructuras cristalinas, la estabilización de altos estados de oxidación, conexiones entre metales, transformaciones de espín, generación de fases metaestables <sup>56</sup>, etc. La razón principal de que se produzcan estos procesos radica en las propiedades físico-químicas del medio en estas condiciones, siendo entre otras, las más importantes el descenso de la densidad, el decrecimiento de la viscosidad, la disociación del agua en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>, el aumento del producto iónico, la disminución de la constante dieléctrica, etc.

El proceso de cristalización puede asemejarse a una síntesis por el método cerámico, dado que las etapas que dan lugar a las fases finales se producen mediante una difusión en estado sólido. La mayor diferencia no obstante, radica en que el medio de reacción es un líquido. En este tipo de síntesis se pueden diferenciar dos procesos característicos: uno inicial de nucleación y, un segundo estadio de interdifusión, con el consecuente crecimiento cristalino. La nucleación se ve dificultada por las diferencias estructurales entre los precursores y los productos, siendo necesaria una energía mínima para iniciar el proceso. La interdifusión posterior está condicionada por una serie de aspectos: la energía del sistema, el área de contacto entre las partículas, la similitud estructural entre fases, la distancia de difusión, etc <sup>57</sup>. El modo más idóneo de facilitar los procesos de cristalización es partir de una estructura cristalina previa. De esta forma, los elementos involucrados en la síntesis se encuentran a distancias cercanas y de forma homogénea.

El equipo empleado para la síntesis, consta de tres partes bien diferenciadas: un recinto de reacción, un sistema generador de presión y un sistema para el establecimiento y

---

<sup>55</sup> Ulmer G.C., Barnes H.L., “*Hydrothermal Experimental Techniques*”, John Wiley & Sons, New York, 1987.

<sup>56</sup> Kohn K., Inoue K., Horie O., Akimoto S., *J. Solid State Chem.*, **18**, 27, 1976.

<sup>57</sup> Gilman J.J., “*The Art and Science of Growing Crystals*”, John Wiley & Sons, New York, 1963.

control de la temperatura (Figura II.40). El mecanismo está constituido por una célula de reacción (cápsula de oro) y un recinto de acero. La cápsula de oro se utiliza como depósito de cristalización dado su carácter inerte y su maleabilidad, propiedad necesaria para la transmisión de la presión. La célula de reacción es de tamaño variable con una longitud entre 10 y 4 cm. El recinto de acero, de aproximadamente 200 cm<sup>3</sup> de volumen, en el que se introduce el tubo de oro, consta de una cabeza cónica para su estanqueidad, la cual se encuentra unida a un capilar a través del que se transmite la presión. El sistema generador de presión empleado consta de una bomba hidráulica manual o automática, que suministra presión a lo largo de una serie de capilares de ¼ de pulgada entre válvulas de alta presión que separan distintas partes del equipo. La presión aplicada, se controla mediante manómetros tipo “Bourdon” conectados a los capilares por uniones cónicas. Todas las uniones, entre capilares y recinto, manómetro, válvulas y bomba de presión, se realizan a través de las citadas juntas cónicas de distinto ángulo que permiten mantener la presión. El sistema posee a su vez unas válvulas de seguridad frente a posibles sobrepresiones. Se utilizan hornos cilíndricos cuya temperatura se controla por un ordenador. Un programa informático permite, establecer, rampas de temperatura, ciclos o estabilizar las condiciones. La correcta ejecución de las indicaciones especificadas se controla mediante termopares situados en los hornos.



*Figura II.40. Sistema generador de alta temperatura y presión.*

En la síntesis empleada para obtener los materiales, se introducen aproximadamente 80 mg de cada uno de los precursores cristalinos, dispersos en el medio acuoso contenido en la cápsula de reacción. Ésta se sella por presión, obteniéndose un sistema cerrado. El

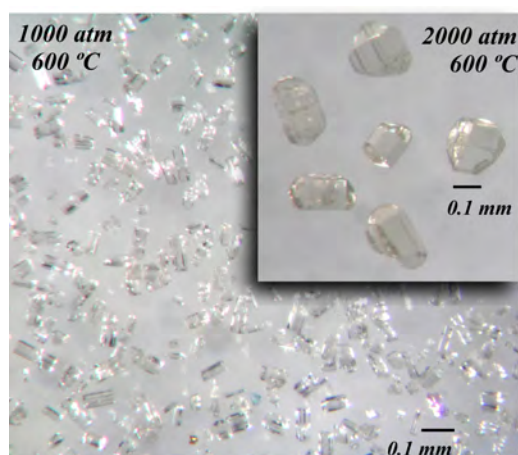
tubo de oro se introduce en el recinto de acero lleno de agua para la correcta transmisión de la presión. Se realiza el cierre mediante un disco que ejerce presión sobre una cabeza cónica que, posteriormente, se une al capilar mediante otra junta cónica. Una bomba hidráulica suministra la presión requerida al sistema, controlándose ésta mediante los manómetros. El sistema se mantiene estable durante un periodo de una hora para la detección de posibles fugas. Tras este periodo se realiza el proceso de calentamiento, purgando el sistema periódicamente, hasta la estabilización de la temperatura y la presión requerida, momento en el cual se mantiene, en dichas condiciones, el tiempo estipulado para la síntesis. Finalizado el tiempo de reacción, se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente con la consecuente pérdida de presión. Se retira el compuesto obtenido, se lava con agua y acetona y se deja secar al aire para su posterior caracterización.

La complejidad de la propia técnica tiene como consecuencia que un porcentaje importante de los experimentos comenzados no concluye de forma satisfactoria. Las causas más frecuentes son la pérdida de presión por rotura de capilares, la generación de fugas en la cabeza cónica, el excesivo aumento de la presión por calentamiento, el incorrecto sellado de la cápsula de oro, la contaminación del precursor, etc. El pequeño tamaño de la cápsula de reacción implica la obtención de una pequeña cantidad de compuesto por cada síntesis, lo que hace necesario la repetición constante de los experimentos.

La síntesis hidrotermal en condiciones de alta presión y temperatura se ha desarrollado utilizando como precursores cristalinos las fases *PFeF*, *PCoF* y *PNiF*, descritas en este capítulo, preparadas previamente por vías de cristalización en condiciones de presión y temperatura moderadas. Todas las muestras se han pulverizado previamente, para obtener el menor tamaño de partícula posible, antes de suspender el polvo cristalino resultante en un medio acuoso neutro. Las estructuras cristalinas iniciales presentan moléculas de agua de coordinación e iones  $F^-$  susceptibles de moverse en condiciones supercríticas y, de esta manera, posibilitar cambios estructurales y la consecuente cristalización de nuevos materiales con tipos estructurales más condensados.

### II.7.1. Precursor PFeF

El recinto de reacción se ha colocado en un horno cilíndrico y se han realizado dos ensayos a una temperatura de 600 °C variando la presión de 1000 a 2000 atm. El tiempo de reacción ha sido de 5 días. Posteriormente, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. En los dos casos, tras eliminar el medio acuoso, se han recogido un conjunto de monocristales incoloros, los cuales se han dejado secar al aire tras un lavado en agua y acetona.



**Figura II.41.** Fotografías de los cristales de sarcósido, obtenidos a 1000 y 2000 atm (recuadro interior) y a 600 °C en los dos casos.

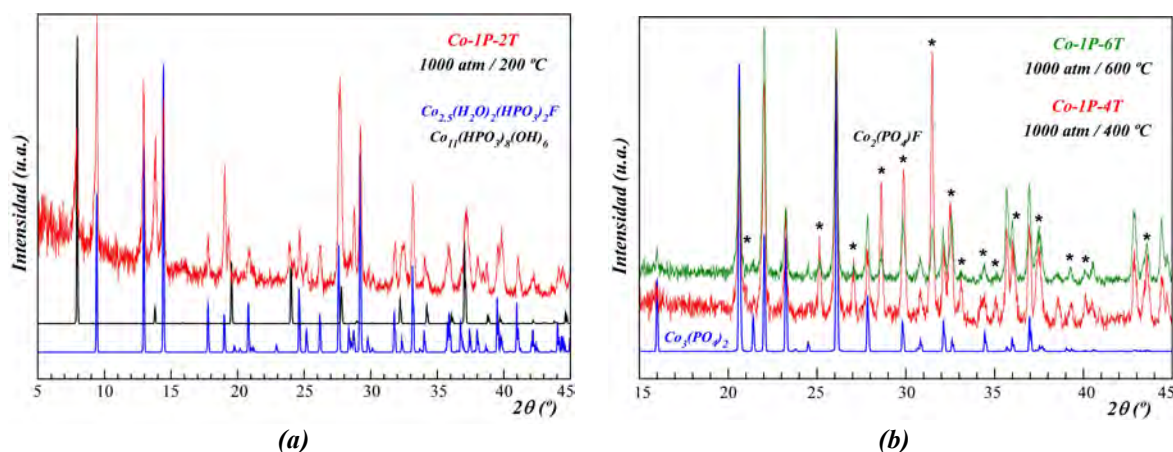
Se ha observado un aumento sustancial del tamaño de los individuos cristalinos con el aumento de la presión de 1000 a 2000 atm, tal y como se observa en la Figura II.41. La fase se ha identificado mediante difracción de rayos X en policristal como un fosfato monoclinico de  $Fe^{2+}$ , correspondiente al mineral sarcósido, de fórmula,  $Fe_3(PO_4)_2$ <sup>58</sup> ( $P2_1/c$  (14),  $a = 6.0186 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.7768 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.4192 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.952^\circ$ ).

### II.7.2. Precursor PCoF

Se han realizado tres ensayos, fijando la presión a 1000 atm y calentando el recinto de reacción a las temperaturas de 200, 400 y 600 °C, obteniéndose muestras policristalinas en todos los casos, las cuales se han identificado como *Co-IP-2T*, *Co-IP-4T* y *Co-IP-6T*. En la Figura II.42 (a) se muestra el difractograma de la muestra *Co-IP-2T*. Se puede observar, que en estas condiciones, hay parte del precursor cristalino inicial,  $Co_{2.5}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$ , que no sufre ninguna transformación aunque si se puede decir que ha comenzado a producirse el proceso de interdifusión ya que ha cristalizado la fase

<sup>58</sup> Warner J.K., Cheetham A.K., Nord A.G., Von Dreele R.B., Yethiraj M., *J. Mater. Chem.*, **2**, 191, **1992**. (Ficha PDF n° 01-081-0694).

$\text{Co}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ <sup>59</sup> (P6<sub>3</sub>mc (186),  $a = 12.8244(4)$  Å,  $c = 4.9734(2)$  Å). Las muestras obtenidas a 400 y 600 °C de temperatura, *Co-IP-4T* y *Co-IP-6T*, están formadas por el fosfato de cobalto,  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>60</sup> (P2<sub>1</sub>/c (14),  $a = 5.063(2)$  Å,  $b = 8.361(2)$  Å,  $c = 8.788(2)$  Å,  $\beta = 121.00(2)^\circ$ ) y el fluorofosfato de cobalto,  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ <sup>61</sup> (P2<sub>1</sub>/a (14),  $a = 11.9180$  Å,  $b = 12.6750$  Å,  $c = 9.6380$  Å,  $\beta = 107.82^\circ$ ) (Figura II.42 (b)).



**Figura II.42.** Difractogramas (Cu-K $\alpha$ ) de las muestras (a) *Co-IP-2T* y (b) *Co-IP-4T* y *Co-IP-6T* y diagramas de difracción teóricos de las fases presentes en las mismas. En el caso de la fase  $\text{Co}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ , presente en las muestras *Co-IP-4T* y *Co-IP-6T*, no se ha simulado el diagrama teórico porque no se dispone del modelo estructural de la fase, señalándose únicamente las posiciones de los máximos (\*).

### II.7.3. Precursor PNiF

Se han realizado 4 ensayos de síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas con el precursor cristalino  $\text{Ni}_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}$ . Los tres primeros se han llevado a cabo a 1000 atm y a temperaturas de 200 °C (*Ni-IP-2T*), 400 °C (*Ni-IP-4T*) y 600 °C (*Ni-IP-6T*). En el cuarto de los ensayos se ha fijado la temperatura a 600 °C y se ha aumentado la presión a 2000 atm (*Ni-2P-6T*). En todos los casos, se ha obtenido polvo policristalino.

Las fases *Ni-IP-2T* y *Ni-IP-4T* se han identificado por difracción de rayos X (Cu-K $\alpha$ ) en muestra policristalina, como el hidroxifosfito de fórmula  $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ <sup>59</sup> (*Ni-IP-Amorós*), mientras que las fases *Ni-IP-6T* y *Ni-2P-6T* se han identificado como el

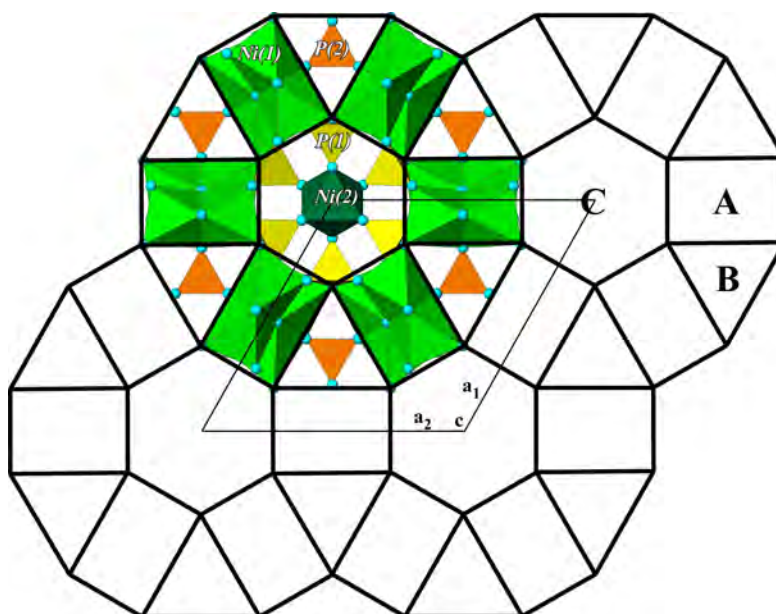
<sup>59</sup>Marcos M.D., Amorós P., Beltran-Porter A., Martínez-Manez R., Atfield J.P., *Chem. Mater.*, **5**, 121, 1993.

<sup>60</sup>Anderson J.B., Kostiner E., Miller M.C., Rea J.R., *J. Solid State Chem.*, **14**, 372, 1975.

<sup>61</sup>Auh M.S., *Thesis*, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, 1970.

hidroxifosfato  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$ <sup>62</sup>, ambas con estructura relacionada con el mineral dumortierita, la cual fue estudiada en detalle por Moore y Araki<sup>63</sup>.

En la Figura II.43 se muestra un esquema de esta red plana cuya estructura idealizada tendría la estequiometría  $M_{12}Z_xT_8(OH)_6$ , donde M hace referencia al metal de transición, T equivale a la oxoespecie aniónica pseudotetraédrica, y Z representa las posibles especies catiónicas o aniónicas necesarias para equilibrar cargas.



**Figura II.43.** Esquema de la red plana, con los tres módulos A, B y C característicos de los materiales relacionados con la dumortierita.

Los módulos A se corresponden a las dobles cadenas  $(M_4O_{12})_n$  que son paralelas a la dirección [001], y que pueden considerarse como resultado de la fusión, por compartición de caras, de dos cadenas infinitas de tipo piroxeno. Los módulos B corresponden a los canales más pequeños, de sección triangular ocupados por 2/8 de las especies tetraédricas. Los módulos C son los más importantes de esta familia. Las diferencias más notables entre los materiales conocidos tienen lugar en esta porción estructural que está relacionada con el mayor de los canales, el de sección hexagonal, que está delimitado por los restantes 6/8 de las especies tetraédricas formando una especie de corona de puntas.

<sup>62</sup> Pizarro J.L., *Tesis doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 1991.

<sup>63</sup> Moore P. B., Araki N., *N. Jb. Miner. Abh.*, 132, 231, 1978.



Para cationes divalentes de transición, y sin tener en cuenta por ahora la presencia o no de iones Z, la composición de lo que puede considerarse el esqueleto principal de esta estructura,  $M_{12}T_8(OH)_6$ , implicaría siempre la existencia de cargas sin equilibrar. Para aniones T divalentes como  $HPO_3^{2-}$ , el balance de cargas daría un valor neto de  $q_r = +2$ . Por el contrario, en el caso de aniones trivalentes como  $PO_4^{3-}$ , la carga neta sería  $q_r = -6$ . Y es precisamente esta diferencia en la carga neta obtenida para cada tipo de sistema junto con las características geométricas y químicas de las especies aniónicas lo que va a dar lugar a una diferente ocupación de los canales hexagonales. Así pues, en los derivados de fosfito  $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ , encontramos que el exceso de carga positiva se compensa por la presencia de vacantes metálicas distribuidas al azar en la red, de forma que se obtiene un factor de ocupación de 11/12 para la posición del átomo metálico. Dentro de los canales hexagonales se forman cadenas de octaedros definidos por los átomos de hidrógeno inactivos de los grupos fosfito, que comparten caras (unidades  $[H_6]$  encadenadas). Por otra parte, el exceso de carga negativa  $q_r = -6$  contabilizada en los materiales que forma el fosfato, se equilibra por la introducción en la estructura de otras tantas cargas positivas repartidas entre protones y cationes metálicos adicionales (tanto los protones como los cationes  $Ni^{2+}$  adicionales se corresponden con las especies Z en la formulación general de la familia). La formulación estequiométrica, " $M_{12+x}H_{6-2x}$ ", refleja la distribución mencionada ( $x = 0.70$ <sup>64</sup> y  $x = 0.78$ <sup>65</sup> para las especies de  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  y,  $x = 1.16$  y  $x = 1.33$ <sup>66</sup> para las de  $Ni_{12+x}H_{6-x}(AsO_4)_8(OH)_6$ ). Esta fracción adicional de iones  $Ni^{2+}$  y protones se encuentra situada en los canales hexagonales.

La obtención de las fases derivadas de fórmula  $M_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$  ( $M = Zn, Co, Ni$ )<sup>67</sup> por parte de Amorós y col. como consecuencia de una estrategia de síntesis, enfocada en los procesos de hidrólisis que los agregados catiónicos pueden experimentar en disolución, les permitió racionalizar, en parte, la química preparativa de un amplio grupo de compuestos basados en oxoaniones de fósforo con metales de transición<sup>68</sup>. Los autores postulaban que la hidrólisis y la consecuente condensación de las especies catiónicas

<sup>64</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D., *Solid State Ionics*, **63-65(1-4)**, 87, 1993.

<sup>65</sup> Pizarro J.L., *Tesis doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 1991.

<sup>66</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán D., Beltrán A., Attfield J. P., *J. Mater. Chem.*, **5(6)**, 917, 1995.

<sup>67</sup> Marcos M.D., Amorós P., Martínez-Mañez R., Beltrán A., Attfield J. P., *Chem. Mater.*, **5**, 121, 1993.

<sup>68</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D., *Solid State Ionics*, **63-65**, 96, 1993.



estaría favorecida por la presencia de grupos  $OH^-$  y/u otros aniones ligando ( $HPO_3^{2-}$  en el caso de los hidroxifosfitos) en las esferas de coordinación de los iones metálicos. En la práctica, para un catión dado, el pH es la variable que determina la presencia de grupos  $OH^-$  coordinados, mientras que la concentración del metal regula la relación ión metálico -  $OH^-$ /ligando. Por lo tanto, utilizando este método de síntesis y sustituyendo los grupos fosfito por grupos fosfato obtenían el derivado de fórmula  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  ( $x = 0.70$ ), en condiciones hidrotermales moderadas a 180 °C, utilizando recintos de teflón con un grado de llenado del 90%.

Dada la geometría tubular de los canales hexagonales presentes en este tipo de fases y su potencial aplicación en intercambio iónico, conductividad iónica o en absorción superficial, los autores intentaron aislar un material con dichos canales hexagonales libres de cationes metálicos, cuya fórmula idealizada sería  $Ni_{12}H_4(PO_4)_6(HPO_4)_2(OH)_6$  ( $x = 0$ ).

Para tal objeto, realizaron numerosos ensayos disminuyendo la relación Ni/P en los reactivos de partida, aunque siempre conseguían composiciones con valores de  $x$  en torno a 0.7(8). Por lo tanto, deducían que en el caso de oxoaniones tetraédricos trivalentes, se precisa la ocupación parcial de los canales hexagonales por átomos divalentes. Aunque, por otra parte, la ocupación total ( $x = 2$ ) de los sitios cristalográficos  $2a$ , en que se encuentran los átomos Ni(2) en los huecos hexagonales, no compensaría la carga residual total,  $q_r = -6$ , necesitándose, aún, la protonación de los oxoaniones de fósforo en los canales triangulares de tipo B. Además, la ocupación total de estas posiciones  $2a$  implicaría la formación de cadenas de octaedros  $[Ni(2)O_6]$  compartiendo caras a lo largo de los canales hexagonales, con distancias intermetálicas de alrededor de 2.40 Å. Esta situación sería bastante desfavorable para iones  $d^8$  con sus orbitales  $t_{2g}$  totalmente ocupados.

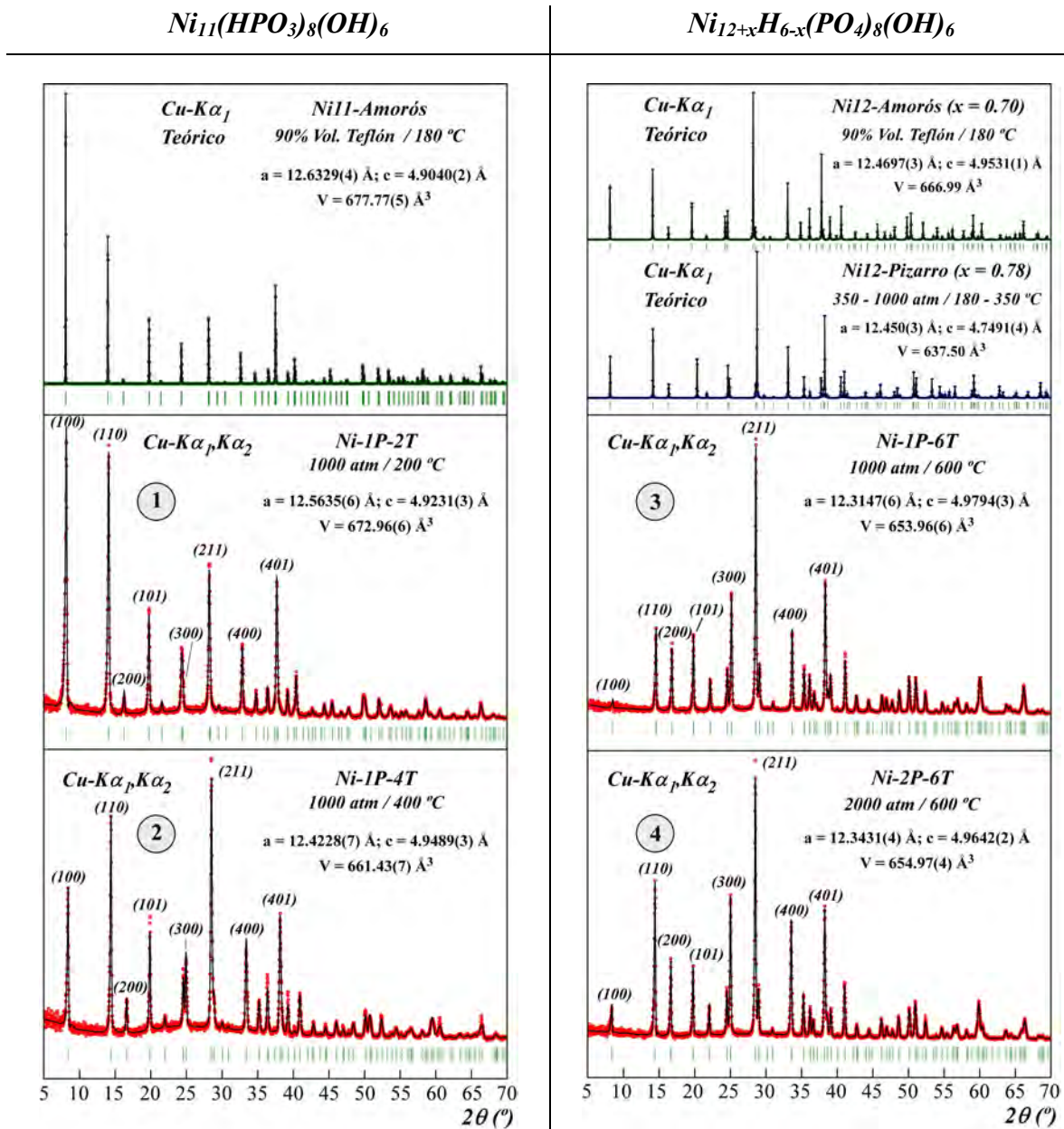
Por lo tanto, los resultados experimentales ( $x$  en torno a 0.7(8)) les sugerían que la afinidad de los aniones fosfato por los iones de níquel conducía a la incorporación de una cantidad fija de átomos de níquel, que la estructura era capaz de tolerar en la posición  $2a$ .

Pizarro y col. obtenían la fase  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$  ( $x = 0.78$ ) con un valor de  $x$  muy similar al de la fase obtenida por Amorós y col., mediante un método de síntesis diferente, basado en la utilización de precursores cristalinos octahidratados, en concreto fosfatos isoestructurales del mineral Vivianita  $\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_8(\text{PO}_4)_2$ , utilizando temperaturas entre 180 y 350 °C y una presión de 400 atm.

Nuestra estrategia de síntesis se acerca a la utilizada por Pizarro y col., utilizando como precursor cristalino el fluorofosfito  $\text{Ni}_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_2\text{F}$ , en lugar de un fosfato. Aplicando 200 y 400 °C y aumentando la presión a 1000 atm, se ha conseguido sintetizar el hidroxifosfito  $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  con su estructura más condensada. Si se aumenta la temperatura a 600 °C y a presiones de 1000 y 2000 atm, los grupos fosfito precursores se oxidan dando lugar al derivado de fosfato,  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$ , con grados de ocupación de los átomos Ni(2) (valor de  $x$ ), presentes en los canales hexagonales, mayores a los obtenidos hasta el momento para esta fase, tal y como veremos a continuación.

Partiendo de los parámetros de celda del hidroxifosfito  $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ <sup>69</sup> (*Ni-III-Amorós*) se ha realizado un afinamiento de perfil completo del diagrama de difracción sin modelo estructural (Pattern Matching) de las cuatro muestras *Ni-IP-2T*, *Ni-IP-4T*, *Ni-IP-6T* y *Ni-2P-6T* (Figura II.44), con objeto de establecer la variación de los parámetros de celda de los compuestos  $\text{Ni}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$  y  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$  en función de las condiciones de presión y temperatura. Como se puede observar en la citada figura, el volumen de las fases disminuye con el aumento de la temperatura de síntesis desde el ensayo 1 al ensayo 3, sufriendo una contracción en el eje  $a$  y una expansión en el eje  $c$ , lo que se traduce en los difractogramas con desplazamientos, hacia ángulos  $2\theta$  mayores de las reflexiones (h00) y (hk0) y, hacia ángulos  $2\theta$  menores de las (00l). Sin embargo, aumentando la presión a 2000 atm en el ensayo 4, la celda vuelve a expandirse un poco. Los cambios en el eje  $c$  son menos pronunciados que los correspondientes al eje  $a$ , lo que es congruente con el empaquetamiento tan compacto que experimentan los octaedros en la dirección [001].

<sup>69</sup>Marcos M.D., Amorós P., Beltran-Porter A., Martinez-Manez R., Atfield J.P., *Chem. Mater.*, **5**, 121, 1993.



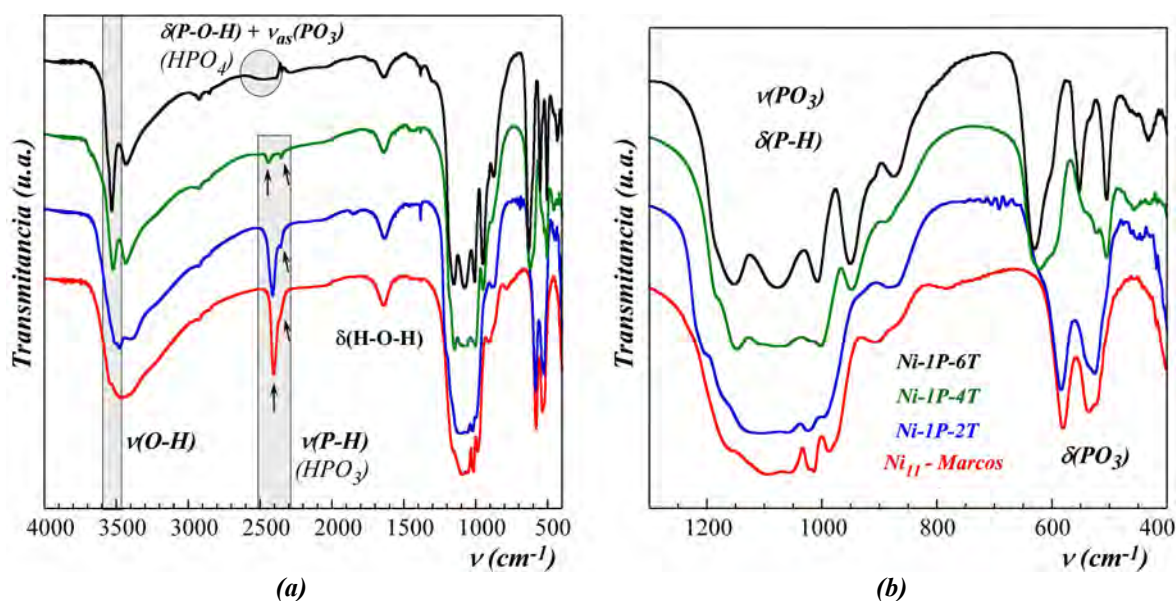
**Figura II.44.** Análisis de perfil completo de los diagramas de difracción de las fases *Ni-IP-2T*, *Ni-IP-4T*, *Ni-IP-6T* y *Ni-2P-6T* y parámetros cristalográficos de cada una de ellas. Además, se muestran los difractogramas teóricos y los parámetros cristalográficos de las fases  $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$  (*Ni11-Amorós*) y  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  (*Ni12-Amorós* y *Ni12-Pizarro*) a modo comparativo.

Además, se observan cambios en las intensidades relativas de las reflexiones. Comparando el difractograma de la fase *Ni-IP-2T* con el del hidroxifosfito  $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$ , *Ni11-Amorós*, se observa, principalmente, el aumento de un 50 a un 90% de la intensidad relativa ( $I_{rel}$ ) de la reflexión (110) y un aumento también significativo de la  $I_{rel}$  de la reflexión (211). En el diagrama de difracción de la fase *Ni-IP-4T* se observa

una disminución de la  $I_{rel}$  de la reflexión (100) y un aumento de los máximos, de la misma familia, (200), (300) y (400). A su vez la reflexión (211) aumenta hasta llegar al 100% de la  $I_{rel}$ . En las fases *Ni-1P-6T* y *Ni-2P-6T*, correspondientes al hidroxifosfato de fórmula  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$ , se observa una disminución significativa de la  $I_{rel}$  de la reflexión (100), hasta el punto de casi desaparecer en la muestra sintetizada a 1000 atm y 600 °C, *Ni-1P-6T*.

Con objeto de confirmar la naturaleza de los oxoaniones pseudotetraédricos de las fases de estudio, se han registrado los espectros de infrarrojo de las mismas. En la Figura II.45(a) se muestra el espectro infrarrojo de las fases *Ni-1P-2T*, *Ni-1P-4T* y *Ni-1P-6T* (el espectro de la fase *Ni-2P-6T* es prácticamente igual a la fase *Ni-1P-6T*). En los dos primeros se observa una señal en torno a  $2500\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a dos bandas solapadas, una mucho más intensa que la otra, en la fase *Ni-1P-2T* y dos bandas muy débiles de igual intensidad y bien diferenciadas en la fase *Ni-1P-4T*. Estas señales se corresponden con los modos vibracionales de tensión ( $\nu$ ) del enlace P-H de dos grupos fosfito cristalográficamente independientes, confirmándose la fórmula  $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$  para cada una de estas dos fases. En el caso de las fases *Ni-1P-6T* y *Ni-2P-6T*, a estas frecuencias, se observa una señal ancha de baja intensidad en el espectro, lo que se podría relacionar con los modos de distorsión,  $\delta(P-O-H)$  y con los modos de tensión asimétrica  $\nu_{as}(PO_3)$  de grupos hidrogenofosfato,  $HPO_4$ <sup>70</sup>. A frecuencias más bajas, entre 900 y  $1200\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas correspondientes a los modos vibracionales de tensión asimétrica  $\nu(PO_3)$  y de deformación  $\delta(P-H)$ , las cuales están mejor definidas en las muestras sintetizadas a mayor temperatura. En torno a 500,  $600\text{ cm}^{-1}$  están presentes las bandas de deformación simétrica y asimétrica del grupo  $PO_3$ . Mediante su observación puede diferenciarse entre las fases de fórmula  $Ni_{11}(HPO_3)_8(OH)_6$  (*Ni-1P-2T* y *Ni-1P-4T*) y las fases de fórmula  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  (*Ni-1P-6T* y *Ni-2P-6T*), ya que los hidroxifosfitos presentan dos bandas y los hidroxifosfatos presentan 3 bien diferenciadas (Figura II.45(b)). A alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda que aumenta de intensidad y se hace más estrecha en los hidroxifosfatos *Ni-1P-6T* y *Ni-2P-6T*, correspondiente al modo vibracional de tensión del enlace O-H libre.

<sup>70</sup> Pizarro J.L., *Tesis doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 1991.

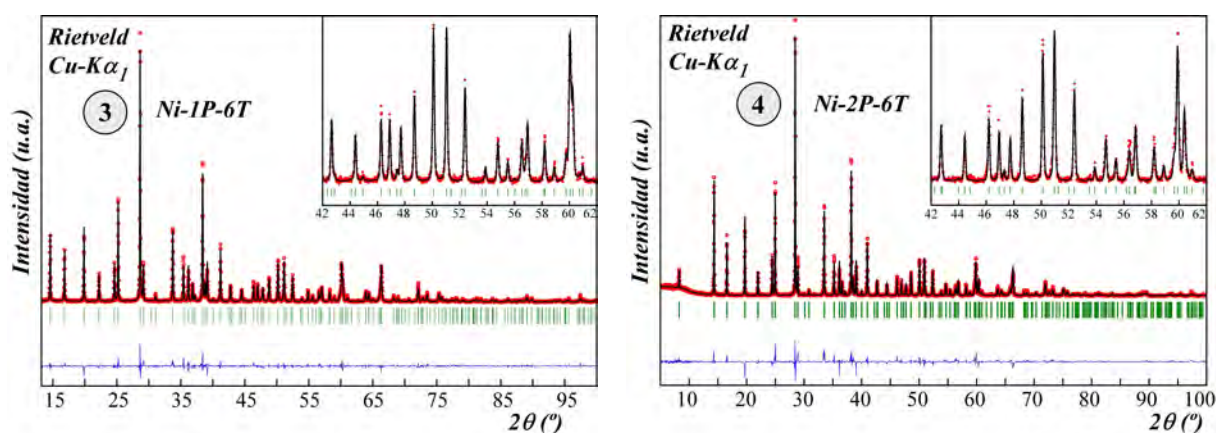


**Figura II.45.** (a) Espectros infrarrojo de los compuestos Ni11-Amorós, Ni-1P-2T, Ni-1P-4T y Ni-1P-6T. (b) Detalle de las bandas presentes en el intervalo de frecuencias de 400 a 1300  $cm^{-1}$ . El espectro de la fase Ni11-Amorós se muestra a modo comparativo con nuestras fases de estudio.

Se ha realizado un afinamiento Rietveld de las fases Ni-1P-6T y Ni-2P-6T con objeto de determinar la variación de las distancias de enlace y el grado de ocupación de los átomos de níquel Ni(2) ( $x$ ) en los huecos hexagonales de tipo C de la fase  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$ , en las condiciones de síntesis supercríticas estudiadas (1000 atm y 600 °C y 2000 atm y 600 °C, respectivamente). Las medidas de los difractogramas de rayos X en muestra policristalina de las muestras en cuestión se han realizado en un difractómetro Bruker D8 Advance Vario utilizando radiación Cu- $K_{\alpha 1}$ . El intervalo angular medido es de 13 a 100° y de 5 a 100° en  $2\theta$ , para las fases Ni-1P-6T y Ni-2P-6T, respectivamente, con un tamaño de 0.02° ( $2\theta$ ) y un tiempo por paso de 15 segundos, en ambos casos. En el caso de la fase Ni-1P-6T, no se ha empezado a medir desde 5° en  $2\theta$  ya que la reflexión (100), que aparece en torno a 8.27° en la fase Ni-2P-6T, apenas registra intensidad. Se ha utilizado el programa FULLPROF para realizar, en un primer paso, un afinamiento de perfil completo de los diagramas de difracción sin modelo estructural (*Pattern Matching*) utilizando el grupo de Laue 6/m 2/m 2/m. En un segundo paso, se ha introducido el modelo estructural y el grupo espacial,  $P6_3mc$ , del compuesto  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  (Ni12-Pizarro;  $x = 0.78$ ). En los dos casos, primeramente, se ha afinado, la escala junto con el factor de ocupación del átomo Ni(2) situado en el centro de los canales hexagonales. Posteriormente, se han afinado las coordenadas atómicas y los

parámetros de desplazamiento. Se han introducido factores isotrópicos independientes para cada uno de los átomos de níquel (Ni(1) y Ni(2)) y fósforo (P(1) y P(2)) y uno común para los átomos más ligeros, O(1), O(2), O(3), O(4), O(5) y O(6). En los afinamientos de las dos fases, se hace necesario utilizar restricciones para los enlaces Ni(1)-O(1) y P(1)-O(2) con valores de 2.05(2) y 1.50(1) Å, respectivamente y, en el caso de la fase *Ni-1P-6T*, ha sido necesario restringir, a su vez, la distancia P(2)-O(6) a un valor de 1.50(2) Å. Finalmente, todos los parámetros (estructurales y de perfil) fueron afinados, simultáneamente, para obtener sus correspondientes desviaciones estándar, obteniendo un buen acuerdo entre los difractogramas calculados y los experimentales (Figura II.46), con unos parámetros de celda de  $a = 12.3424(3)$  Å y  $c = 4.9645(1)$  Å y de  $a = 12.3141(1)$  Å y  $c = 4.97870(8)$  Å para las fases *Ni-2P-6T* y *Ni-1P-6T*.

En las tablas cristalográficas de los Anexos A II.4 y A II.5 se recogen las coordenadas atómicas, los factores térmicos isotrópicos,  $B_{\text{iso}}$  (Å<sup>2</sup>), y las distancias y ángulos de enlace obtenidos tras los afinamientos de las fases *Ni-2P-6T* y *Ni-1P-6T*.



**Figura II.46.** Afinamiento por el método de Rietveld de las fases *Ni-1P-6T* y *Ni-2P-6T*. El intervalo de medida comprende desde los 13° y los 5° en las fases *Ni-1P-6T* y *Ni-2P-6T*, respectivamente, hasta los 100° en  $2\theta$ , en los dos casos. En los recuadros interiores se muestran los detalles de los afinamientos en el intervalo de 42 a 62° en  $2\theta$ .

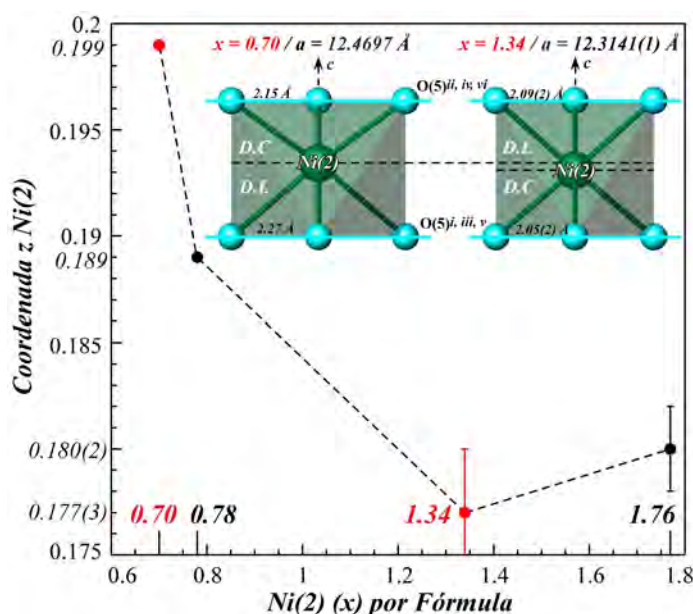
El ajuste ha permitido el afinamiento del factor de ocupación del átomo Ni(2) siendo igual a 0.112(2) y 0.147(1) lo que equivale a un 67% y un 82% de ocupación química respecto al sitio  $2a$  que ocupa este átomo, en las fases *Ni-2P-6T* y *Ni-1P-6T*. Estos valores de ocupación, trasladados a la fórmula química del hidroxifosfato,  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$ , se corresponden con unos valores de  $x$  igual a 1.34 y 1.76. Factores de ocupación química,



de esta posición  $2a$ , superiores al 50 % como ocurre en estos nuevos miembros, tienen como consecuencia la formación de pares  $[Ni(2)_2O_9]$  de octaedros compartiendo caras. En el compuesto  $Ni-2P-6T$  ( $x = 1.34$ ), 2/3 de las posiciones especiales  $2a$  se encuentran ocupadas, lo que implica una alternancia de unidades diméricas  $[Ni(2)_2O_9]$  y vacantes octaédricas a lo largo de los canales hexagonales. En el compuesto  $Ni-1P-6T$  ( $x = 1.76$ ), 7/8 de las posiciones especiales  $2a$  se encuentran ocupadas, lo que implica la formación de una cadena casi continua de octaedros que comparten sus caras a lo largo de los canales, con distancias intermetálicas de 2.489 Å. Es muy probable que la repulsión catiónica existente a consecuencia de las cortas distancias entre iones  $d^8 Ni^{2+}$  con sus orbitales  $t_{2g}$  totalmente ocupados, cause desórdenes en las posiciones catiónicas <sup>71</sup>.

En la Figura II.47 se han representado los valores de la coordenada  $z$  de la posición del átomo Ni(2) respecto al valor de  $x$  de los miembros conocidos,  $x = 0.70$  y  $x = 0.78$ , y de los miembros obtenidos por nosotros,  $x = 1.34$  y  $x = 1.76$ , de la fase  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$ . Se puede observar que con el aumento de la cantidad del ión metálico en el interior de los canales hexagonales se produce un desplazamiento del mismo hacia valores más bajos a lo largo del eje  $c$  de la estructura hasta alcanzar el mínimo en el miembro  $x = 1.34$ , lo que provoca un acercamiento del átomo de níquel hacia el plano definido por los átomos de oxígeno O(5), situados a una distancia más corta, 2.05(2) Å. A su vez, dicho desplazamiento a lo largo del eje  $c$  se correlaciona con la contracción sufrida por la estructura a lo largo del eje  $a$ , pasando de un parámetro de 12.4697 a 12.3141(1) Å en los miembros, con mayor diferencia entre las coordenadas  $z$  de sus átomos Ni(2),  $x = 0.70$  y  $x = 1.34$ , respectivamente. Interpretamos que este fenómeno está inducido por el aumento de la fuerza del campo electrostático resultante del incremento ocupacional de los iones metálicos. El desplazamiento de la coordenada  $z$  hacia valores mayores en el miembro con más cantidad de átomos metálicos en el interior de los canales hexagonales,  $x = 1.76$ , es resultado de la competencia entre el campo electrostático y la alta condensación.

<sup>71</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán D., Beltrán A., Attfield J. P., *J. Mater. Chem.*, **5(6)**, 917, 1995.



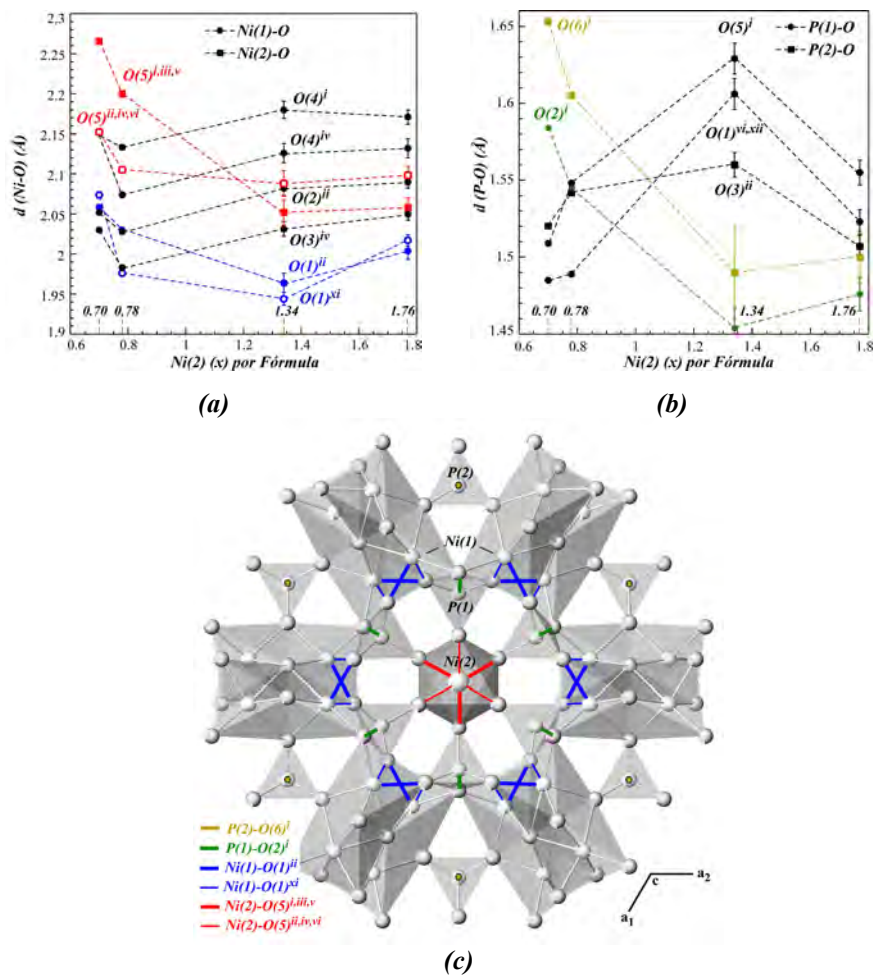
**Figura II.47.** Dependencia de la coordenada  $z$  de la posición (00 $z$ ) del átomo Ni(2) respecto a su factor de ocupación. Las siglas D.C y D.L significan distancia corta y distancia larga, respectivamente.

En la Figura II.48 se ha representado la variación de las distancias de enlace Ni-O y P-O en función de la cantidad de átomos Ni(2) ( $x$ ) por fórmula del compuesto  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$ . Las distancias Ni(1)-O se han representado con círculos y las distancias Ni(2)-O con cuadrados y, a su vez, se han unido los puntos correspondientes a cada distancia mediante líneas discontinuas con el objeto de observar las tendencias que experimentan en función del grado de ocupación de los átomos Ni(2). En color negro se muestran las distancias Ni(1)-O(2), Ni(1)-O(3) y Ni(1)-O(4), las cuales presentan el mismo patrón, con un descenso acusado de sus valores desde el miembro  $x = 0.70$  a  $0.78$ , un aumento moderado hasta  $x = 1.34$  y un leve aumento (o prácticamente invariable en el caso de la distancia Ni(1)-O(4)<sup>i</sup>) hasta  $x = 1.76$ . En color rojo y azul se muestran las distancias Ni(2)-O(5) y Ni(1)-O(1), respectivamente, las cuales presentan la misma tendencia que las distancias anteriormente comentadas, con la diferencia de que sufren un importante descenso en sus valores desde el miembro  $x = 0.78$  al de  $x = 1.34$ . En el caso de las distancias P-O, en negro se muestran los valores pertenecientes a las distancias P(1)-O(5), P(1)-O(1) y P(2)-O(3), con un aumento pronunciado desde  $x = 0.70$  a  $x = 1.34$  y un descenso de magnitud similar hasta el miembro de  $x = 1.76$  en las distancias P(1)-O(5) y P(1)-O(1). Las distancias P(2)-O(3) experimentan cambios en sus valores menos significativos. Con colores verde y amarillo se muestran las distancias P(1)-O(2) y



P(2)-O(6), respectivamente, cuyos patrones son completamente diferentes a los observados en las distancias P-O mostradas en negro.

Se puede observar que las distancias níquel oxígeno, Ni(2)-O(5) (rojo) y Ni(1)-O(1) (azul) y las distancias fósforo oxígeno, P(1)-O(2) (verde) y P(2)-O(6) (amarillo) presentan patrones similares con el aumento del grado de ocupación de los átomos Ni(2) presentes en los canales hexagonales. Estas distancias son las que experimentan un mayor acortamiento, alcanzando sus valores mínimos en el miembro de  $x = 1.34$ , posiblemente debido a la fuerza del campo electrostático resultante de la ocupación de 2/3 de los canales hexagonales por los iones  $Ni(2)^{2+}$  (Figura II.48(c))



**Figura II.48.** Variación de las distancias de enlace (a) Ni-O y (b) P-O en función de la cantidad de átomos Ni(2) (x) por fórmula del compuesto  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$ . (c) Representación de la estructura del hidroxifosfato, en la que se han señalado, con un código de colores, las distancias de enlace que sufren mayor acortamiento en función del aumento de la ocupación de los átomos Ni(2).

**Códigos de simetría:**  $i = x, y, z$ ;  $ii = x-y, x, z+1/2$ ;  $iii = -y, x-y, z$ ;  $iv = -x, -y, z+1/2$ ;  $v = -x+y, -x, z$ ;  $vi = y, -x+y, z+1/2$ ;  $vii = -y, -x, z$ ;  $viii = -x, -x+y, z+1/2$ ;  $ix = -x+y, y, z$ ;  $x = y, x, z+1/2$ ;  $xi = x, x-y, z$ ;  $xii = x-y, -y, z+1/2$ .

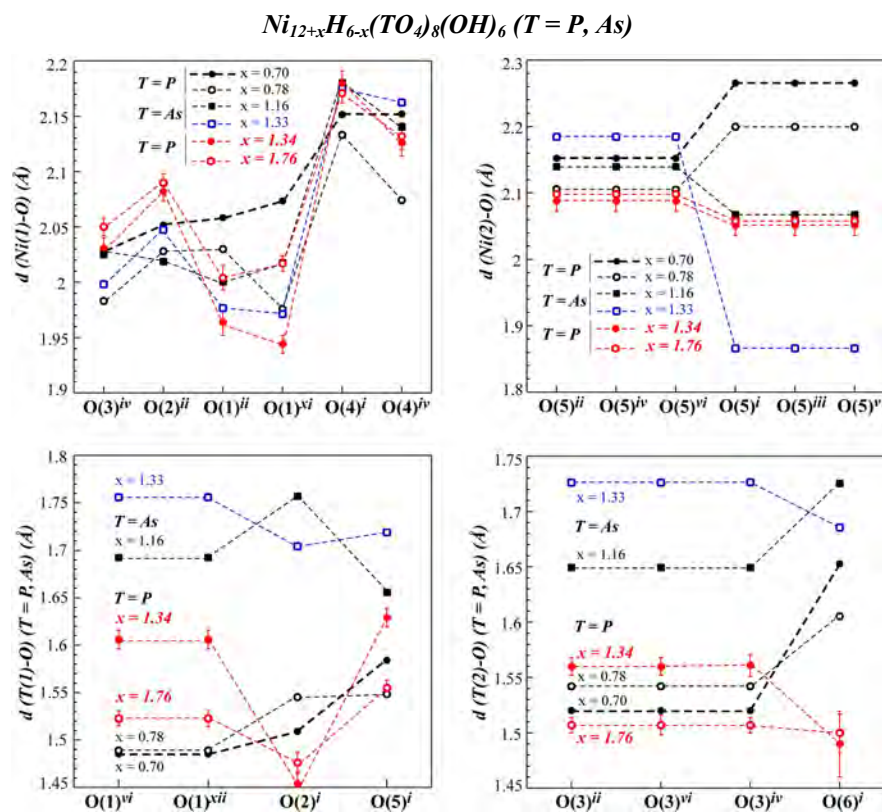
Atendiendo a los parámetros y al volumen de celda de los miembros conocidos,  $x = 0.70$  y  $x = 0.78$ , y los miembros obtenidos mediante nuestro método de síntesis,  $x = 1.34$  y  $x = 1.76$ , de la fase  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$ , junto con la influencia de la ocupación parcial de los átomos Ni(2) en los canales hexagonales, se pueden realizar las siguientes observaciones:

- El ligero aumento de ocupación de los átomos de Ni(2) desde el miembro  $x = 0.70$  a  $x = 0.78$ , parece ser que induce a un aumento de la fuerza del campo electrostático en los canales hexagonales, provocando una condensación de la estructura con una disminución sustancial de los valores de los parámetros de celda y del volumen, desde un valor de 666.99 hasta 637.50 Å<sup>3</sup> (ver Figura II.44).
- Un aumento de casi el doble del factor de ocupación de los átomos Ni(2) hasta un valor de  $x = 1.34$ , induce un aumento importante de la fuerza del campo electrostático en esta porción estructural, provocando, una contracción significativa de la celda a lo largo del eje  $a$  (disminución del parámetro  $a$  de 12.450(3) a 12.3147(6) Å) y por motivos de espacio, una expansión en el eje  $c$ .
- Se puede observar que al seguir aumentando la cantidad de Ni(2) hasta el valor de  $x = 1.76$ , no se produce contracción de la celda a lo largo del eje  $x$ , al contrario, se expande ligeramente hasta un valor del parámetro  $a$  de 12.3431(4) Å. Este comportamiento, posiblemente, se deba a que el campo electrostático resultante de la ocupación de un 82% de los canales hexagonales por parte de los iones metálicos no pueda competir con la falta de espacio existente en dichos canales.

En la Figura II.49, se ha representado la distribución de distancias Ni-O y P-O, de izquierda a derecha con sentido creciente de sus valores, del miembro con menor valor de  $x$ , igual a 0.70. A partir de esta distribución de distancias, se han representado los valores de los otros tres miembros de hidroxifosfatos ( $x = 0.78$ , 1.34 y 1.76). En este gráfico, también se han añadido los valores de las distancias de enlace de los hidroxarseniato de fórmula  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$  ( $x = 1.16$  y  $x = 1.33$ )<sup>72</sup>. Los autores del trabajo, decidieron reemplazar los grupos  $\text{PO}_4^{3-}$  por entidades más flexibles como los oxoaniones  $\text{AsO}_4^{3-}$ , los

<sup>72</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán D., Beltrán A., Attfield J. P., *J. Mater. Chem.*, 5(6), 917, 1995.

cuales en un principio, podrían favorecer la generación de sólidos con un mayor contenido de iones metálicos  $Ni(2)^{2+}$  en los canales hexagonales.



**Figura II.49.** Patrones de distribución de las distancias de enlace Ni-O y P-O de los poliedros de coordinación de las fases  $Ni_{12+x}H_{6-x}(TO_4)_8(OH)_6$  ( $T = P$  ( $x = 0.70, 0.78, 1.34$  y  $1.76$ ),  $As$  ( $x = 1.16, 1.33$ )). En el caso de la fase  $Ni_{12+x}H_{6-x}(AsO_4)_8(OH)_6$  ( $x = 1.33$ ), se han representado únicamente, los valores de distancias asociados a las posiciones atómicas con el mayor factor de ocupación dentro del modelo de desorden.

**Códigos de simetría:**  $i = x, y, z$ ;  $ii = x - y, x, z + 1/2$ ;  $iii = -y, x - y, z$ ;  $iv = -x, -y, z + 1/2$ ;  $v = -x + y, -x, z$ ;  $vi = y, -x + y, z + 1/2$ ;  $vii = -y, -x, z$ ;  $viii = -x, -x + y, z + 1/2$ ;  $ix = -x + y, y, z$ ;  $x = y, x, z + 1/2$ ;  $xi = x, x - y, z$ ;  $xii = x - y, -y, z + 1/2$ .

A partir de este gráfico podemos deducir conclusiones similares a las obtenidas a partir del estudio de la variación de las distancias de enlace Ni-O y P-O en función de la cantidad de átomos  $Ni(2)$  ( $x$ ) por fórmula del compuesto  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  (ver Figura II.48 (a) y (b)). Trazando líneas discontinuas que unen los puntos representados, se observa que los patrones de distribución de distancias, presentan mínimos más acusados en las distancias Ni(2)-O(5), Ni(1)-O(1), P(1)-O(2) y P(2)-O(6), las cuales sufren un mayor acortamiento, alcanzando sus valores mínimos en el miembro de  $x = 1.34$ . A su vez el gráfico ilustra, de forma muy intuitiva, la gran similitud entre las tendencias del fosfato con valor de  $x = 1.34$  (círculos rojos rellenos) y del arseniato con valor de  $x = 1.33$  (cuadrados

azules). De esta observación podemos deducir que las estructuras, tanto de los hidroxifosfatos como de los hidroxarseniato relacionados con el mineral dumortierita, están fuertemente condicionados por la ocupación parcial de los iones metálicos Ni(2), de tal forma que con valores de  $x$  similares, tanto los poliedros octaédricos como los tetraédricos sufren una redistribución de sus átomos de oxígeno coordinados, dando lugar a distribuciones de distancias Ni-O y T-O (T = P, As) comparables.

Se ha realizado el análisis de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases de fórmula  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$  ( $x = 0.70, 0.78, 1.34$  y  $1.76$ ) según el método de Avnir<sup>73, 74</sup>, basado en la medida continua de la simetría (CSM).

En la Figura II.50(a) se representan los valores de la distorsión ( $S(\text{O}_h)$  y  $S(\text{itp})$ ) de los octaedros  $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$  y  $[\text{Ni}(2)\text{O}_6]$ . Los comportamientos de los octaedros  $[\text{Ni}(2)\text{O}_6]$  se encuentran prácticamente sobre la curva de distorsión de tipo Bailar<sup>75</sup>, con valores en sus ángulos *cis* entre 87 y 92 ° y de ángulos *trans* de 179°, muy cercanos a los ideales, en los miembros de  $x = 1.34, 1.76$ . Sin embargo, los octaedros  $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$  presentan desviaciones hacia la distorsión de inclinación axial de tipo oblicuo y hacia la distorsión de antiprisma trigonal elongado (APT). Este comportamiento está provocado por la elongación y compresión de los poliedros a lo largo de un eje trigonal, lo que se traduce en un incremento del valor de  $S(\text{O}_h)$ .

En el caso de las fases con valor de  $x = 1.34, 1.76$ , sus octaedros  $[\text{Ni}(1)\text{O}_6]$  presentan valores de sus ángulos *cis* en un intervalo que va de 79° (siete distancias) a 105° (5 distancias) y de sus ángulos *trans* de 164 a 172°. Además, cumplen el requisito de presentar un valor de  $S(\text{itp})$  comprendido entre 14 y 17 para antiprismas trigonales elongados<sup>76</sup>.

---

<sup>73</sup> Zabrodsky H., Peleg S., Avnir D., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7843, 1992.

<sup>74</sup> Prinsky M., Avnir D., *Inorg. Chem.*, **37**, 5575, 1998.

<sup>75</sup> Álvarez S., Avnir D., Lluell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, 2002.

<sup>76</sup> Álvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Lluell M., Avnir D., *Coordin. Chem. Rev.*, **249**, 1693, 2005.

De igual manera, en la Figura II.50(b) se representan los valores de la distorsión ( $S(D_{4h})$  y  $S(T_d)$ ) de los tetraedros  $[P(1)O_4]$  y  $[P(2)O_4]$ . Los comportamientos de los poliedros  $[P(2)O_4]$  se sitúan sobre la curva de distorsión de tipo Spread<sup>77</sup>, con ángulos cercanos al valor ideal de  $109^\circ$ , como se espera para la hibridación  $sp^3$  de los átomos de fósforo, a excepción del presentado por el poliedro del miembro con  $x = 0.70$ . En esta fase, el poliedro presenta tres distancias de  $105^\circ$  y tres de  $113^\circ$ , desviándose hacia la distorsión de tipo *Paraguas*. Sin embargo, los tetraedros  $[P(1)O_4]$  describen desplazamientos hacia la distorsión de *Fuera de eje*, ya que, por ejemplo, en el miembro  $x = 1.34$ , el poliedro presenta 5 ángulos en torno a  $110$ ,  $112^\circ$  y el ángulo  $O(1)^{vi}-P(1)-O(1)^{vi}$ , más pequeño con un valor de  $103.3(8)^\circ$ .

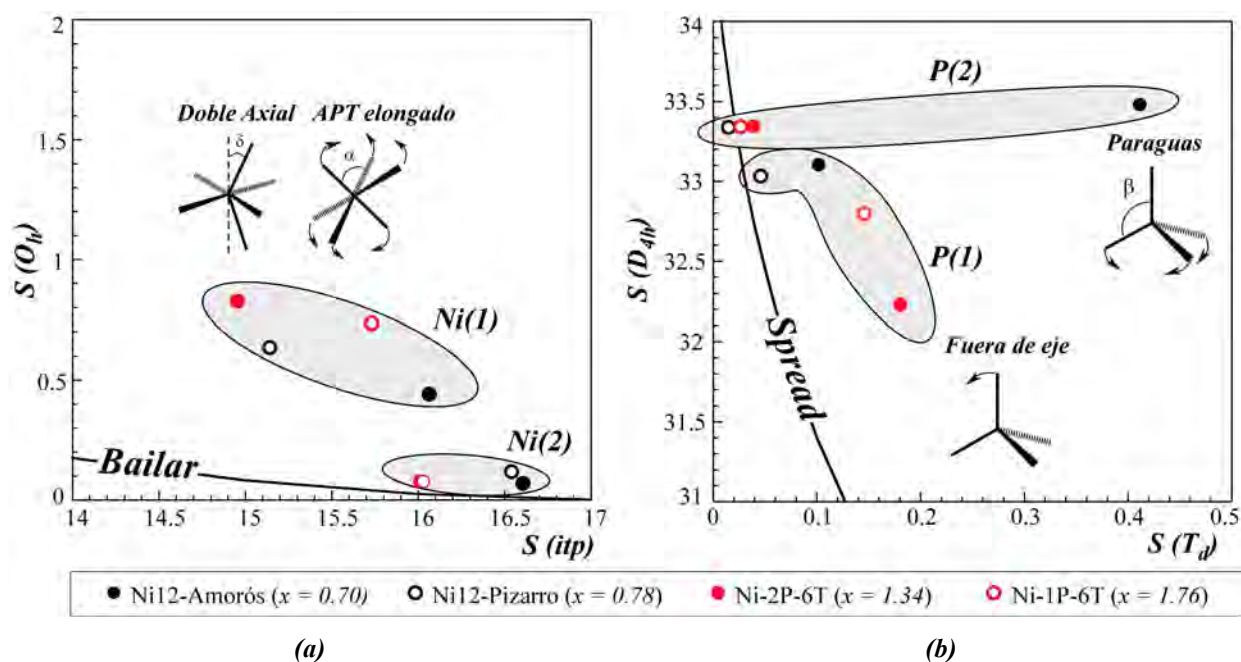


Figura II.50. Distorsión de (a) los octaedros  $[Ni(1)O_6]$  y  $[Ni(2)O_6]$  y de (b) los tetraedros  $[P(1)O_4]$  y  $[P(2)O_4]$ , pertenecientes a las fases  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  ( $x = 0.70, 0.78, 1.34$  y  $1.76$ ).

<sup>77</sup> Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, 2004.

En cuanto al comportamiento térmico de los sólidos relacionados con la dumortierita, Amorós y col. realizaron un detallado estudio comparativo de las fases  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{AsO}_4)_8(\text{OH})_6$  ( $x = 1.16$  y  $1.33$ ) y  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$  ( $x = 0.70$ ), determinando que presentaban una fuerte estabilidad térmica.

Con objeto de determinar la influencia del mayor grado de ocupación de los canales hexagonales por parte de los iones metálicos y los cambios estructurales que conllevan, se han realizado termodifractometrías de los miembros  $x = 1.34$  y  $x = 1.76$  (Figura II.51).

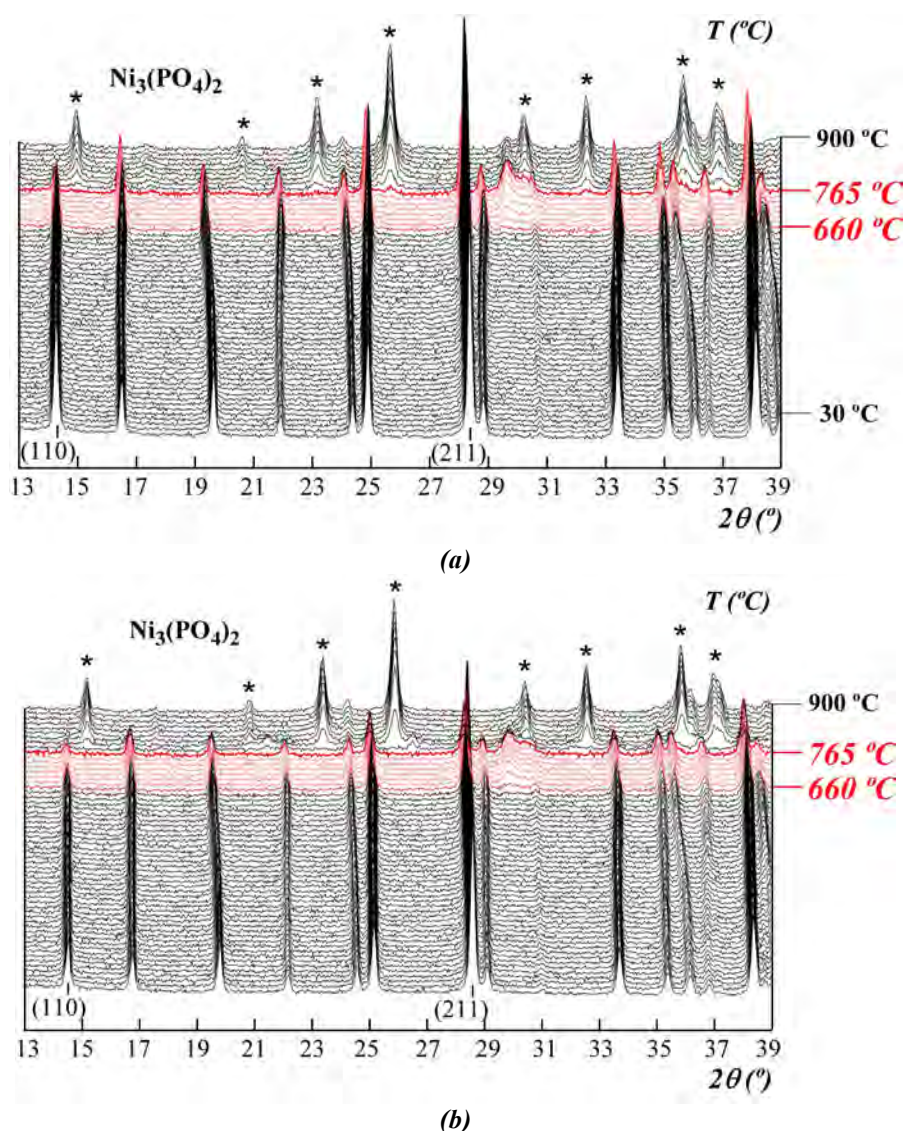
Los difractogramas sobre muestra policristalina se han registrado, en un difractómetro Bruker D8 Advance equipado con cámara de alta temperatura, en atmósfera de aire, desde 30 °C hasta 900 °C, en intervalos de 15 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 9 °C/min. Los difractogramas se han medido empleando un paso de 0.033° en 2θ y un tiempo de contaje de 0.4s por paso.

En las Figuras II.51(a) y (b), se puede apreciar que los máximos observados a temperatura ambiente se encuentran presentes en sus correspondientes termodifractogramas hasta los 765 °C, temperatura a la cual comienza a cristalizar el residuo final,  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>78</sup> (P2<sub>1</sub>/a (14),  $a = 10.106$  Å,  $b = 4.696$  Å,  $c = 5.827$  Å,  $\beta = 91.138^\circ$ ). Sin embargo a 660 °C, los máximos de difracción de las fases, comienzan a reducir su intensidad respecto a la intensidad inicial registrada a temperatura ambiente. Por ejemplo, la reflexión (110) se reduce al 55 % a 660 °C y al 20 % a 765 °C en ambas fases,  $x = 1.34$ ,  $1.76$ . La reflexión (211), a 660 °C, pasa al 90 y al 60 % de su intensidad inicial, en las fases  $x = 1.34$  y  $x = 1.76$ , respectivamente, y al 35 % a la temperatura considerada como el límite de estabilidad térmica, 765 °C, de ambas fases. A su vez, la aparición de máximos muy poco definidos en el intervalo de 29.40 a 30.75 en 2θ a la temperatura de 660 °C, es indicativo del comienzo del proceso de inestabilidad térmica del edificio cristalino de las fases.

---

<sup>78</sup> McMurdie H., Morris M., Evans E., Paretzkin B., Wong-Ng W., Zhang Y., *Powder Diffraction*, **2**, 49, 1987. (Ficha PDF n° 38-1473).





**Figura II.51.** Termogravimetría de las fases  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  (a)  $x = 1.34$  y (b)  $x = 1.76$  desde temperatura ambiente hasta 900 °C en un intervalo angular de 13 a 39° en  $2\theta$ .

A su vez, se ha realizado el análisis de los diagramas de difracción a través del programa FULLPROF<sup>79</sup>, mediante afinamientos cíclicos de los parámetros y del volumen de celda hasta el límite de estabilidad térmica de las fases  $x = 1.34, 1.76$ . En primer lugar, se han realizado los correspondientes afinamientos de perfil completo sin modelo estructural (Pattern Matching) de los diagramas de difracción recogidos a temperatura ambiente. Seguidamente, se han introducido los modelos estructurales resultado de los correspondientes afinamientos realizados con radiación monocromática (ver Figura II.46).

<sup>79</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns", 1994.

Durante el afinamiento cíclico de las dos fases de estudio, se han afinado el factor de escala, los parámetros de celda, los puntos de *background* y el desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractor.

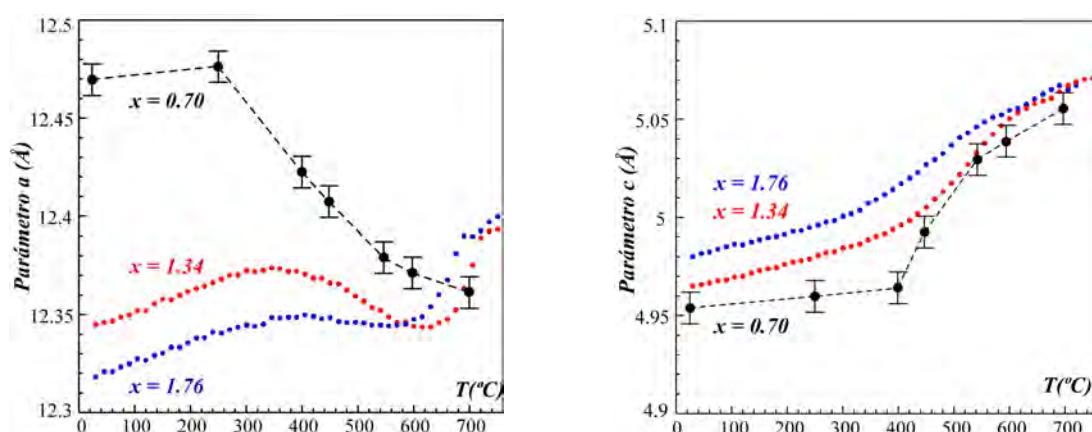
A continuación, se muestran los gráficos de las evoluciones térmicas de los parámetros  $a$  y  $c$  de las fases  $x = 1.34$ ,  $1.76$  y, a modo comparativo del hidroxifosfato con  $x = 0.70$ <sup>80</sup> (Figura II.52). En ambas fases, el parámetro  $a$  aumenta hasta los 345 °C de temperatura, como consecuencia del proceso de expansión térmica. En la fase  $x = 1.34$ , desde esta temperatura, hasta 630 °C, el parámetro  $a$  cambia, por completo, su tendencia y disminuye hasta prácticamente su valor inicial. Este proceso se atribuye a la reducción de parte de los grupos hidrogenofosfato,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , a aniones  $\text{HPO}_3^{2-}$ , los cuales presentan un menor tamaño.

Amorós y col. ya interpretaron esta expansión térmica negativa del parámetro  $a$  como una reducción topoquímica de los aniones  $\text{HAsO}_4^{2-}$  a grupos  $\text{HAsO}_3^{2-}$ , a partir de datos de espectroscopia infrarroja registrados a las temperaturas en las que se observaban pérdidas de masa en el estudio termogravimétrico<sup>80</sup>. En la fase  $x = 1.76$ , el parámetro  $a$  permanece constante en el intervalo de 345 a 585 °C, como consecuencia, probablemente, de la competencia entre los procesos de expansión térmica y de reducción de los aniones hidrogenofosfato. A partir, de estas temperaturas y hasta los 765 °C, el parámetro  $a$  comienza a aumentar rápidamente como consecuencia del proceso de destrucción térmica de los materiales. El parámetro  $c$  en ambas fases, gobernado por el sistema de enlaces de las cadenas dobles  $(\text{Ni}_4\text{O}_{12})_n$ , se ve inalterado por la reducción de los aniones  $\text{HPO}_4^{2-}$ , aumentando su valor en todo el intervalo de temperaturas, debido a la expansión térmica.

---

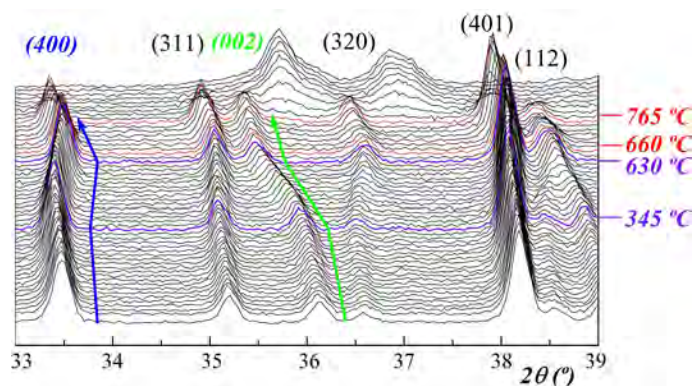
<sup>80</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán D., Beltrán A., Atfield J. P., *J. Mater. Chem.*, **5(6)**, 917, 1995.





**Figura II.52.** Evolución térmica de los parámetros de celda de las fases  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  ( $x = 1.34$  y  $1.76$ ) en el intervalo de temperaturas de estabilidad térmica de las mismas. A modo comparativo, se muestran los datos publicados del miembro  $x = 0.70$ <sup>81</sup>.

En la Figura II.53, se muestra un detalle de los desplazamientos en  $2\theta$ , de la evolución térmica de las reflexiones existentes en el intervalo angular de  $33$  a  $39^\circ$  de la fase  $x = 1.34$ . Se han señalado en color azul y verde las reflexiones (400) y (002), respectivamente, como representativas de la evolución térmica de los parámetros  $a$  y  $c$ .



**Figura II.53.** Detalle de los desplazamientos en  $2\theta$ , de la evolución térmica de las reflexiones existentes en el intervalo angular de  $33$  a  $39^\circ$  de la fase  $x = 1.34$ .

Se han medido los coeficientes de expansión térmica de los parámetros de celda de las dos fases, determinándose cuatro intervalos de temperatura para el parámetro  $a$  y tres para el parámetro  $c$  (Tabla II.16). Ambas fases experimentan una expansión positiva de sus celdas durante el tratamiento térmico con un valor, aproximado, del coeficiente de expansión térmica del volumen de  $3.0 \cdot 10^{-5}$  hasta los  $630$  °C.

<sup>81</sup> Marcos M.D., Amorós P., Beltrán D., Beltrán A., Attfield J. P., *J. Mater. Chem.*, **5**(6), 917, 1995.

**Tabla II.16.** Coeficientes de expansión térmica de los parámetros de celda de los compuestos  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  ( $x = 1.34$  y  $1.76$ ) en sus correspondientes intervalos de temperatura.

$x = 1.34$	$T^{\phi}$ ( $^{\circ}C$ )	0-345	345-630	630-675	675-730	$T^{\phi}$ ( $^{\circ}C$ )	0-400	400-630	630-750
	$\alpha_{\phi a}$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$8 \cdot 10^{-6}$	$-1 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$\alpha_{\phi c}$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$5.5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
$x = 1.76$	$T^{\phi}$ ( $^{\circ}C$ )	0-345	345-585	615-690	705-780	$T^{\phi}$ ( $^{\circ}C$ )	0-330	330-570	570-780
	$\alpha_{\phi a}$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$8 \cdot 10^{-6}$	$-2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\alpha_{\phi c}$ ( $^{\circ}C^{-1}$ )	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$

A partir del estudio estructural realizado, podemos concluir que, a pesar de la desfavorable disposición que presentan los octaedros  $[Ni(2)O_6]$  a lo largo de los canales hexagonales y, del menor tamaño y polarizabilidad de los grupos  $PO_4^{3-}$  con respecto a los oxoaniones  $AsO_4^{3-}$ , se ha demostrado mediante afinamientos estructurales, que es posible conseguir miembros de la familia de compuestos  $Ni_{12+x}H_{6-x}(PO_4)_8(OH)_6$  con altos grados de densidad catiónica en su interior ( $x = 1.34, 1.76$ ), posiblemente como consecuencia de la utilización de un método de síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas.

## ***CAPÍTULO III***

---

---

***Fosfito-Fosfatos 3D de V(III) con  
Ciclohexilamina y Ciclopentilamina***

---

---



La síntesis de materiales microporosos, como zeolitas, aluminosilicatos, aluminofosfatos u otros zeotipos, los cuales son de interés debido a sus posibles usos industriales como catalizadores sólidos ácidos, como intercambiadores iónicos o en la separación de gases <sup>1-3</sup>, se ve facilitada, en ocasiones, con el uso de agentes directores de la estructura (SDAs) (*templates* o plantillas <sup>4</sup>).

En concreto, las bases orgánicas ciclohexilamina (C6) y ciclopentilamina (C5) se han utilizado como SDAs para la obtención de materiales con poros extragrandes, como por ejemplo, los fluorofosfatos de galio ULM-16 <sup>5</sup> y MIL-46 <sup>6</sup> con canales de 16 y 18 miembros, respectivamente, o los fosfitos de zinc Cr-NKU-24 <sup>7</sup> (dopado con aluminio y cromo) y (ZnHPOCJ2), (ZnHPOCJ3) <sup>8</sup> con canales de 24 miembros. En todos ellos, los cationes orgánicos residen dentro de las ventanas estructurales, con sus grupos hidrocarbonados dirigidos hacia el centro de los poros y los grupos NH<sub>3</sub><sup>+</sup> formando enlaces de hidrógeno con el edificio inorgánico. Esta disposición recuerda a la interacción existente entre las moléculas surfactantes (largas cadenas alquilo con una cabeza hidrofílica cargada (ej: amonios cuaternarios o fosfatos) y un extremo hidrofóbico (ej: grupo metilo)) con el entramado silicatado dentro de los canales de los compuestos mesoporosos (MCM-41 series) <sup>9,10</sup>.

Por lo tanto, las plantillas cíclicas C6 y C5 son buenas candidatas para la formación de materiales porosos debido a la rigidez de la parte cíclica hidrofóbica y su dificultad, en un principio, para torsionarse y adoptar diferentes conformaciones.

La utilización de dichas plantillas junto con la inserción del catión V<sup>3+</sup>, debido a la buena actividad catalítica del vanadio, ha llevado a la obtención de las fases con estructura abierta, PVC6 y PVC5, que se presentan en este capítulo.

---

<sup>1</sup> Davis M. E., Lobo R. F., *Chem. Mater.*, **4**, 756, 1992.

<sup>2</sup> Morris R. E., Weigel S. J., *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 309, 1997.

<sup>3</sup> Venuto P. B., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2**, 297, 1994.

<sup>4</sup> Barrer R.M., "*Hydrothermal Chemistry of Zeolites*", Academic, London, 1992.

<sup>5</sup> Loiseau T., Férey G., *J. Mater. Chem.*, **6**, 1073, 1996.

<sup>6</sup> Sassoie C., Marrot J., Loiseau T., Férey G., *Chem. Mater.*, **14**, 1340, 2002.

<sup>7</sup> Yang Y., Li N., Song H., Wang H., Chen W., Xiang S., *Chem. Mater.*, **19**, 1889, 2007.

<sup>8</sup> Li J., Li L., Liang J., Chen P., Yu J., Xu Y., Xu R., *Cryst. Growth Des.*, **8(7)**, 2318, 2008.

<sup>9</sup> Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature*, **359**, 710, 1992.

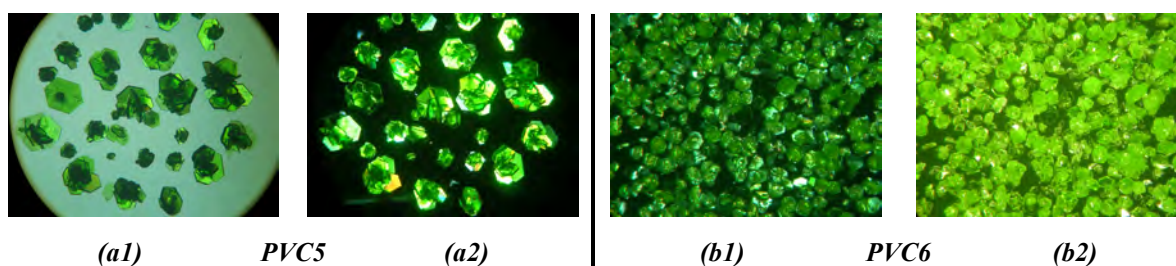
<sup>10</sup> Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834, 1992.

### III.1. SÍNTESIS

#### III.1.1. Fases PVC6 y PVC5

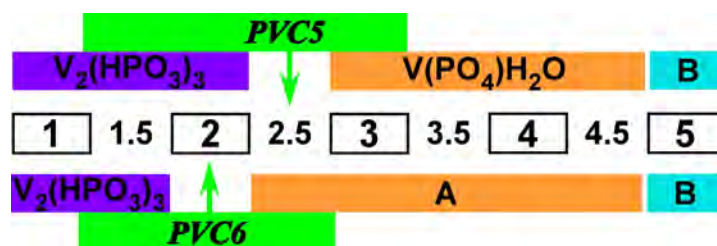
La obtención de los compuestos *PVC6* y *PVC5* se ha logrado en condiciones solvotermales suaves, disolviendo 15 mmol de ácido fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) y 0.6 mmol de cloruro de vanadio (III) ( $\text{VCl}_3$ ) en una mezcla de 20 ml de codisolvente y 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . En el caso del compuesto *PVC6*, se consideró el metanol como mejor alternativa para obtener una buena relación entre la cantidad de producto y la calidad de los monocristales. Para la consecución del compuesto *PVC5* se utilizó butanol como codisolvente, consiguiéndose tamaños cristalinicos muy grandes y evitándose la aparición de inclusiones de impurezas de menor tamaño. La mezcla en agitación forma un gel, el cual es, posteriormente, rediluido al añadir las correspondientes aminas orgánicas.

Para la obtención del compuesto *PVC5* se aumenta el pH de la disolución hasta un valor de 2.5 añadiendo, con una pipeta, 90 gotas (2.81 ml, 28.50 mmol) de la molécula orgánica ciclopentilamina ( $\text{C}_5\text{NH}_{11}$ ). En el caso de la síntesis del compuesto *PVC6*, el pH no sobrepasa el valor de 2.0 al añadir 80 gotas (2.5 ml, 21.86 mmol) de ciclohexilamina ( $\text{C}_6\text{NH}_{13}$ ). Las consecuentes mezclas se han transvasado a sus correspondientes recintos de reacción, utilizándose diferentes temperaturas de síntesis, 200 y 170 °C, para la obtención de los compuestos *PVC5* y *PVC6*, respectivamente, durante 3 días para ambos. Tras el tiempo de reacción, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. En los dos casos, se han obtenido cristales automorfos tabulares de base hexagonal, los cuales aparecían de forma aislada o formando agregados. El tamaño de los cristales del compuesto *PVC5* era muy superior al del compuesto *PVC6* (Figura III.1).



**Figura III.1.** Fotografías de los cristales de los compuestos *PVC5* y *PVC6*, obtenidas en lupa binocular (**a1**) sin nicoles cruzados, (**a2**) y (**b1**) con nicoles cruzados y (**b2**) con luz reflejada.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso de síntesis es muy similar en la obtención de los dos compuestos de estudio. Las dos únicas diferencias son el tipo de codisolvente utilizado y la temperatura de síntesis, aunque hay que ser muy rigurosos en el ajuste del pH de las disoluciones. Para la obtención del compuesto *PVC5*, se ha elegido al butanol como codisolvente, consiguiéndose el producto deseado a partir de una mezcla de 30 ml al 50% de agua y butanol. Pero es necesario aumentar el volumen de butanol hasta 20 ml para evitar la aparición del fosfato tetragonal  $V(PO_4) \cdot H_2O$ <sup>11</sup>. Aunque a 170 °C, es posible la formación del compuesto *PVC5*, es imprescindible aumentar la temperatura de síntesis a 200 °C para conseguir unos cristales de calidad y una buena cantidad de producto. El pH es una variable muy determinante en la consecución de estas fases, siendo necesario ajustar los pH<sub>s</sub> a 2 y 2.5 para obtener, libres de impurezas, las fases *PVC6* y *PVC5*, respectivamente (Figura III.2). En el caso de cristalizar otras fases minoritarias adicionales, eran fácilmente eliminadas mediante ultrasonidos.



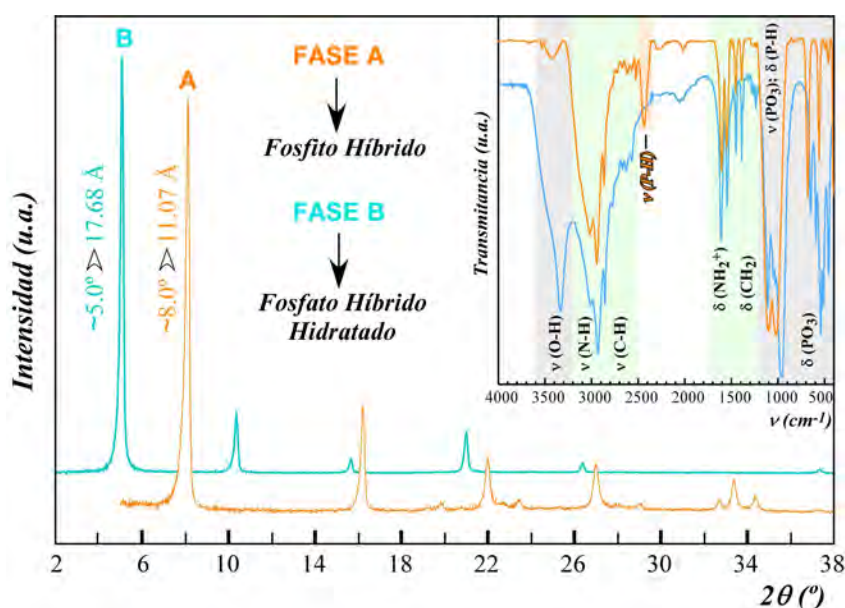
**Figura III.2.** Relación de fases que cristalizan en el intervalo de pH<sub>s</sub> de 1 a 5 en el proceso sintético de obtención de las dos fases de estudio, *PVC6* y *PVC5* (en color verde). Las flechas verdes indican el valor de pH al que se obtienen los compuestos, aislados de otras fases.

En los procesos de síntesis para obtener las dos fases de estudio, a pH<sub>s</sub> muy ácidos cristaliza en el sistema hexagonal un fosfito inorgánico de vanadio recientemente publicado<sup>12</sup>,  $V_2(HPO_3)_3$ , y, a un valor de pH de 5, lo hace una fase no identificada (B) de carácter muy laminar, probablemente de  $V^{4+}$  por el color azul turquesa del compuesto. En el proceso de síntesis del compuesto *PVC6* se observa la presencia de otra fase no identificada (A) de color anaranjado cuya aparición se extiende en el intervalo de pH<sub>s</sub> de 2.5 a 4.5. Interpretamos que la naturaleza laminar de estas fases, A y B, dificulta el crecimiento de monocristales de calidad para poder realizar un estudio de difracción de

<sup>11</sup> El Badraoui A., Pivan J.Y., Maunaye M., Pena O., Louer M., Louer D., *Ann. Chim. (Paris)*, **23**, 97, 1998.

<sup>12</sup> Zhang H., Wang L-p., Song T-y., Wang L., Shi S-h., Yang L., *Chem. Res. Chinese U.*, **25**(4), 417, 2009.

rayos X con ellos y así resolver sus estructuras. La aparición de pocos máximos en los diagramas de difracción en muestra policristalina, posiblemente debido a las altas simetrías y a la presencia de un máximo principal muy intenso a bajos ángulos, no nos ha permitido obtener, con garantías, una celda, mediante los programas de indexación. Sin embargo, la espectroscopia infrarroja nos ha ofrecido información sobre la naturaleza híbrida de las dos fases y sobre los grupos aniónicos presentes, determinando que la fase A es un fosfito híbrido y que la fase B es un fosfato híbrido hidratado (Figura III.3).



**Figura III.3.** Diagramas de difracción y espectros de infrarrojo de los productos A y B obtenidos en el proceso de síntesis del compuesto PVC6.

Huang y col.<sup>13</sup> proponen el sistema de reacción  $\text{VOSO}_4\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_3\text{PO}_3\text{-ciclohexilamina-H}_2\text{O}$  con una relación molar 1:1.5:6:5:278 a 180 °C durante 3 días, para formar un compuesto de fórmula  $(\text{Hcha})_3(\text{H}_3\text{O})_{1+x}[\text{V}^{3+}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_3)_{14-x}(\text{BO}_3)_x(\text{H}_2\text{PO}_3)_3].2\text{H}_2\text{O}$  (cha =  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$  y  $x = 0.1\sim 1.2$ ). Dicho compuesto presenta una estructura muy similar, a la que tienen los compuestos PVC6 y PVC5. Los autores interpretan que el poder reductor de la amina orgánica inhibe la oxidación del  $\text{V}^{4+}$  ( $\text{VOSO}_4$  como reactivo de partida) haciendo posible la conversión del catión vanadilo,  $\text{VO}^{2+}$ , en  $\text{V}^{3+}$ , estado de oxidación en el que se encuentra el vanadio en el compuesto mencionado. Además, sugieren que el papel

<sup>13</sup> Huang H-L., Wang S-L., *Chem. Commun.*, 46, 6141, 2010.



del ácido bórico en la obtención del compuesto es crucial ya que, en los ensayos de síntesis, variando la relación V:B de 1:1.5 a 0.5:5, no detectan ninguna fase sin boro.

### ***III.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA***

Una vez realizada la síntesis de los dos compuestos descritos, se procede a describir la caracterización de los mismos: medida de densidad, análisis químico y difracción de rayos X en muestra policristalina.

#### ***III.2.1. Densidad de los Materiales***

Se han realizado las medidas de la densidad de los dos compuestos por flotación en el seno de una mezcla de bromoformo ( $\rho = 2.89 \text{ g/cm}^3$ ) y cloroformo ( $\rho = 1.48 \text{ g/cm}^3$ ). En el caso del compuesto *PVC5* el seguimiento del monocristal en la columna de disolventes orgánicos ha sido más sencillo debido a que el individuo cristalino presentaba más de 1 mm de diámetro. Los resultados obtenidos son acordes con las densidades calculadas a partir del estudio estructural (Apartado III.3.1), con valores de 1.79(3) y 1.79(4)  $\text{g/cm}^3$  para los compuestos *PVC5* y *PVC6* respectivamente.

#### ***III.2.2. Análisis Químico***

La Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) ha permitido determinar el porcentaje de vanadio, siendo 19.5(5) % (19.8 % calc.) y 19.4(5) % (19.7 % calc.) para los compuestos *PVC5* y *PVC6*, respectivamente.

Los porcentajes de nitrógeno y carbono obtenidos mediante el análisis elemental atienden a cantidades de molécula orgánica ligeramente diferentes para cada uno de los compuestos (Tabla III.1). A partir del estudio estructural se han determinado las fórmulas generales de los dos compuestos, siendo complicada la estimación de la cantidad de molécula orgánica debido a la anisotropía térmica de estas partes orgánicas situadas en poros estructurales. Considerando la isoestructuralidad de las dos fases, tal y como se verá en el apartado de estudio estructural, y los porcentajes de nitrógeno y carbono obtenidos en

el análisis elemental, se ha estimado que los dos compuestos presenten 0.55 moles de molécula orgánica por fórmula unidad.

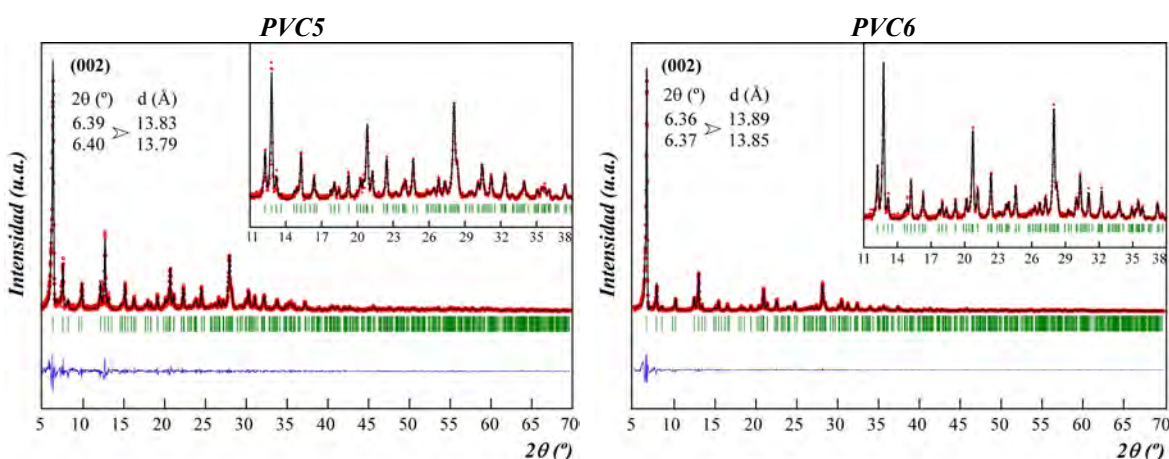
**Tabla III.1.** Porcentajes de nitrógeno y carbono obtenidos en el análisis elemental y cálculos de las cantidades de molécula orgánica presentes en los compuestos.

<b>PVC5</b> $(C_5NH_{12})_{0.55}V_{1.5}(H_2O)[(HPO_3)_{1.75}(HPO_4)_{0.58}](H_2PO_4)_{0.5}$	<b>PVC6</b> $(C_6NH_{14})_{0.55}V_{1.5}(H_2O)(HPO_3)_{2.33}[(H_2PO_3)_{0.39}(H_2PO_4)_{0.11}] \cdot 0.53 H_2O$
N (%) $\rightarrow$ 1.921 $\rightarrow$ $(C_5NH_{12})_{0.53}$	N (%) $\rightarrow$ 1.768 $\rightarrow$ $(C_6NH_{14})_{0.49}$
C (%) $\rightarrow$ 9.173 $\rightarrow$ $(C_5NH_{12})_{0.59}$	C (%) $\rightarrow$ 10.101 $\rightarrow$ $(C_6NH_{14})_{0.55}$

### III.2.3. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina

Se han realizado diagramas de difracción de rayos X en muestra policristalina de los compuestos *PVC5* y *PVC6*, en un difractómetro Philips PW1710, equipado con anticátodo de cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El difractograma de la fase *PVC5* se ha podido indexar con el programa TREOR<sup>14</sup>, obteniendo una celda hexagonal con un volumen de, aproximadamente,  $4300 \text{ \AA}^3$ . Posteriormente, dada la similitud de los dos compuestos, se ha realizado un afinamiento de perfil completo sin modelo estructural de ambos, utilizando los parámetros de celda,  $a = 13.405 \text{ \AA}$  y  $c = 27.669 \text{ \AA}$ , obtenidos en la indexación del compuesto *PVC5* y, el grupo de Laue  $6/m \ 2/m \ 2/m$ . Se han afinado las variables del desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro, los parámetros de celda, la forma, anchura a media altura (U, V, W, X) y los parámetros de asimetría de los máximos de difracción, llegando a un buen acuerdo entre los difractogramas observado y calculado, tal y como se puede apreciar en la Figura III.4.

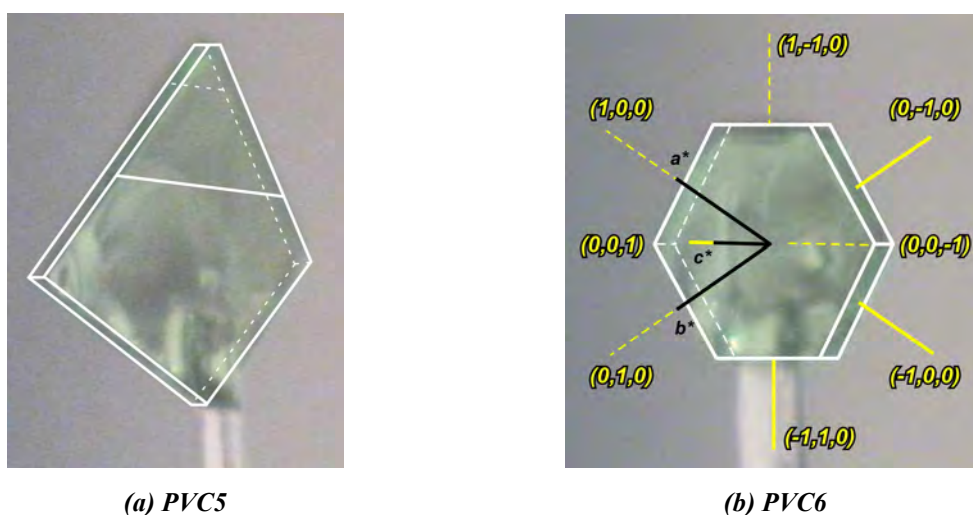
<sup>14</sup> Werner P., Eriksson L., Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367, 1985.



**Figura III.4.** Análisis de perfil completo, sin modelo estructural, de los difractogramas de las fases PVC5 y PVC6. En los recuadros interiores se muestran los ajustes en el intervalo de 11 a 38° en  $2\theta$ .

### III.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL

Las fases *PVC5* y *PVC6* se han analizado por difracción de rayos X sobre monocristal a temperatura ambiente y a 100 K. Se han seleccionado dos prismas hexagonales con hábito tabular (Figura III.5). En el caso del individuo seleccionado de *PVC5* se trataba de un fragmento perteneciente a un monocristal de mayor tamaño.



**Figura III.5.** Fotografías de los monocristales de (a) *PVC5* (0.480 x 0.340 x 0.063 mm) y (b) *PVC6* (0.420 x 0.350 x 0.065 mm) sometidos a difracción de rayos X.

Los cristales seleccionados extinguían completamente bajo una luz polarizada y carecían de grietas ó inclusiones en su interior.

### III.3.1 Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural

Las tomas de datos a temperatura ambiente y a 100 K se han realizado en el difractor automático Oxford Diffraction XCALIBUR2, menos la toma a 100 K del compuesto *PVC6*, que se ha recogido en el STOE IPDS (Imaging Plate Diffraction System). Ambos equipos están dotados de un tubo de rayos X con anticátodo de molibdeno ( $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Las distancias desde el monocristal al detector han sido de 80 y 90 mm para las medidas realizadas en los difractómetros XCALIBUR2 y STOE IPDS, respectivamente. A partir de tomas de corta duración, se han obtenido los parámetros de celda, se ha evaluado la calidad de los cristales y se han optimizado los tiempos de exposición en los programas de toma de datos final.

La estructura de los dos compuestos (Figura III.6) se ha resuelto en el grupo espacial hexagonal  $P6_3/m$ , utilizando métodos directos, mediante el programa de cálculo SHELXS97. En un primer estadio de la resolución se han localizado los tres átomos más pesados, de vanadio, V(2) en posición general y, V(1) y V(3) en posición especial con multiplicidades de 2 y 4, respectivamente. Seguidamente, se han localizado cuatro átomos de fósforo, P(1) y P(2) en posición general y, P(3) y P(4) en posición especial con multiplicidades de 4 y 6, respectivamente. Posteriormente, mediante sucesivas síntesis de Fourier realizadas con el programa SHELXL97, se han obtenido diez posiciones atómicas pertenecientes a los átomos de oxígeno en la estructura del compuesto *PVC6* y once en la de *PVC5*. Nueve de ellas se encuentran en posición general y los oxígenos O(10) y O(11), este último exclusivo del compuesto *PVC5*, en posición especial, ambos con multiplicidad 6. A su vez se ha obtenido una posición general para un átomo de nitrógeno y 5 átomos de carbono en el compuesto *PVC5* y 6 en el compuesto *PVC6*, todos ellos en posición general. Los átomos de oxígeno O(4') y O(10) en el compuesto *PVC6* y los átomos O(10), O(11A) y O(11B) en el compuesto *PVC5*, pertenecientes a los poliedros pseudotetraédricos del fósforo central P(4), presentan valores de parámetros de desplazamiento,  $U_{\text{iso}}$ , bastante grandes. Este hecho es explicable con su posición cristalográfica dentro de la estructura, ya que actúan de *pilares* entre las capas inorgánicas presentando una fuerte libertad de rotación (ver apartado III.3.2 de Descripción Estructural).

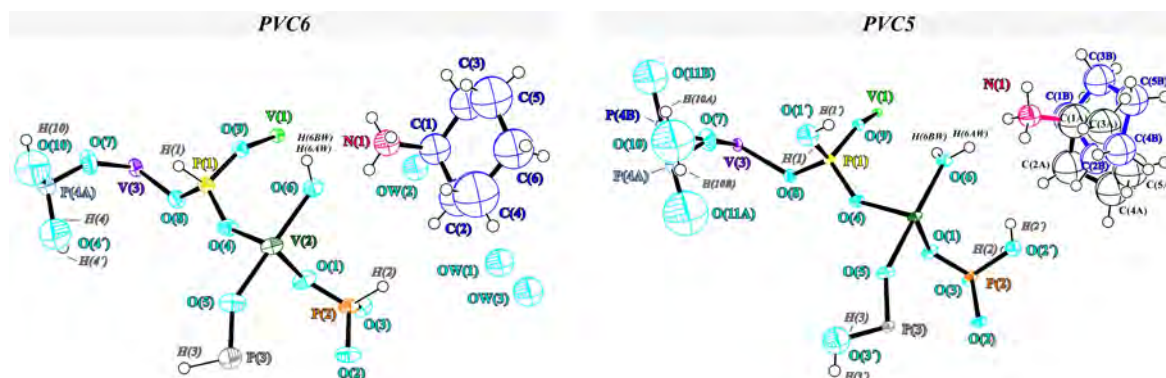
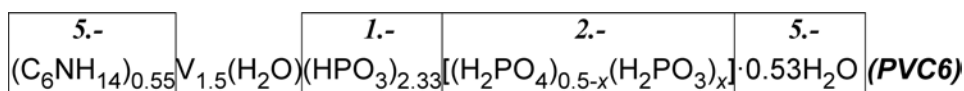


Figura III.6. Unidades asimétricas de los compuestos PVC6 y PVC5.

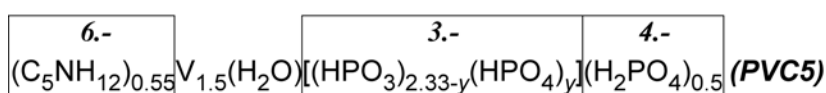
Durante el afinamiento estructural se han detectado dos tipos de desórdenes, *posicionales* y *químicos*. Dada la complejidad de las estructuras, se ha elaborado un esquema en el que se desglosan las fórmulas químicas de los compuestos en las partes que a continuación se explicarán con detalle, con objeto de entender el afinamiento estructural seguido (Figura III.7).



1.-  $(HPO_3)_{2.33}$  (P = P(1), P(2) y P(3))

2.-  $[(H_2P(4)O_4)_{0.5-x}(H_2P(4)O_3)_x]$  (Desorden Químico)

5.-  $(C_6NH_{14})_{0.55}$  / O(W1) O(W2) O(W3) (Desorden Posicional)



3.-  $[(HPO_3)_{2.33-y}(HPO_4)_y]$  (P = P(1), P(2) y P(3)) (Desorden Químico)

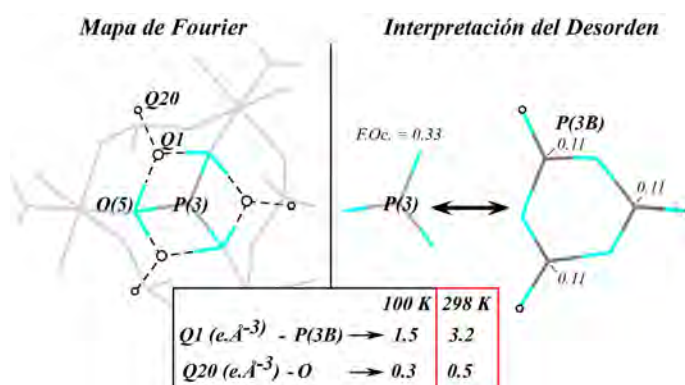
4.-  $(H_2P(4)O_4)_{0.5}$  (P(4A) y P(4B)) (Desorden Posicional)

5.-  $(C_5NH_{12})_{0.55}$  (Orientación A y B) (Desorden Estático)

Figura III.7. Desglose de las fórmulas químicas de los compuestos PVC6 y PVC5.

1.- En el compuesto *PVC6* los poliedros de los átomos centrales P(1), P(2) y P(3) presentan un hidrógeno apical correspondiéndose con grupos fosfito,  $(HPO_3)^{2-}$ . Se ha fijado la distancia de enlace P(3)-H(3) al valor de 1.30(1) Å. A 1.6 Å de distancia de los átomos P(3), entre los oxígenos O(5), se observan densidades electrónicas (Q1) de 1.5 y de 3.2 e. Å<sup>-3</sup> en las medidas realizadas a 100 y 298 K, respectivamente. Estas densidades

residuales no afectan al modelo estructural global, pudiéndose explicar como un desorden local de los átomos P(3), desde una posición especial a una posición general. Las densidades electrónicas denominadas como Q20 (Figura III.8) podrían ser los átomos de oxígeno que completarían la base de los pseudotetraedros desordenados (P(3B)). El valor de las densidades electrónicas residuales, Q(1) y Q(20), asociadas al desorden del fósforo P(3), son congruentes con las temperaturas de medida, observándose que a la temperatura más baja, 100 K, sus valores son menores que a temperatura ambiente. Esto significa que el desorden del átomo P(3), en posición especial como más estable, se hace mayor con el aumento de la temperatura (Figura III.8). La posición atómica, denominada en la Figura III.8 como P(3B), no se ha considerado a la hora de preparar la tablas cristalográficas del Anexo A, ya que su interpretación es complicada y la ausencia de la misma no afecta al modelo estructural global. Simplemente, se apunta como posible interpretación del mapa de densidades residual.



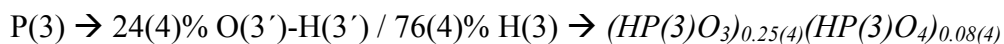
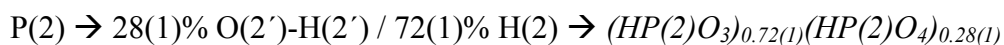
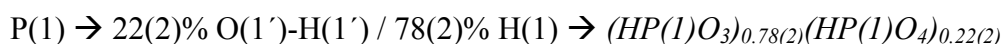
**Figura III.8.** Posible interpretación del desorden posicional del átomo P(3).

2.- En el pseudotetraedro del átomo P(4) encontramos valores, de densidad electrónica y de distancia P-Q, mayores a los asignables para un hidrógeno apical y menores para un oxígeno. Por ello, ha sido necesario crear un sistema de desorden posicional mediante la instrucción *PART*<sup>15</sup>, disponible en el programa SHELXL 97 (*Part 1 = H4* y *Part 2 = O4', H4'*). La relación de factores de ocupación de las componentes (*Part 1* y *Part 2*) se estima afinando sus factores de ocupación como variables libres. Es importante afinar el desorden, de forma isotrópica con objeto de que la

<sup>15</sup> Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Scheneider T.R., Sawaya M.R., "Crystal Structure Refinement", Oxford University Press Inc., New York, 2006.

anisotropía de los parámetros de desplazamiento no ignore el desorden y el programa de afinamiento intente describir ambas posiciones atómicas con un solo elipsoide elongado. De esta manera, los porcentajes de ocupación obtenidos, en la medida realizada a 100 K, para el sistema de desorden del fósforo P(4) son de un 22(3)% de O(4')-H(4') frente a un 78(3)% de H(4). A su vez, por cuestiones de neutralidad eléctrica y de balance de cargas del compuesto, se precisa la presencia de un hidrógeno enlazado al oxígeno O(10). Por lo tanto, describimos a los poliedros de P(4) como sustituciones de grupos hidrogenofosfito,  $(\text{H}_2\text{PO}_3)^{1-}$ , por dihidrogenofosfato,  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{1-}$ , repartidos de forma estadística en el total de la estructura, con una fórmula aproximada para este desorden de  $(\text{H}_2\text{P}(4)\text{O}_3)_{0.39(3)}(\text{H}_2\text{P}(4)\text{O}_4)_{0.11(3)}$ . Con objeto de mantener estable el afinamiento de estos dos grupos tetraédricos desordenados, se han fijado las distancias P(4)-H(4) y P(4)-O(4') a los valores de 1.30(1) y 1.50(1) Å. Además, ha sido necesario dejar como variable libre las distancias del H(4) a los átomos de oxígeno de la pirámide del hidrogenofosfito P(4), obteniéndose un valor de 2.253 Å y manteniendo la perpendicularidad del enlace P(4)-H(4) respecto a la base pseudotetraédrica.

3.- En la estructura de PVC5, también ha sido necesario crear sistemas de desorden químico para los poliedros de coordinación de los átomos de fósforos P(1) (*Part 1 = H1 y Part 2 = O1', H1'*), P(2) (*Part 1 = H2 y Part 2 = O2', H2'*) y P(3) (*Part 1 = H3 y Part 2 = O3', H3'*). Los porcentajes de ocupación obtenidos para estos tres sistemas, a 100 K, han sido:



Estos poliedros se han descrito como sustituciones de grupos fosfito,  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  por grupos hidrogenofosfato,  $(\text{HPO}_4)^{2-}$ , con una fórmula aproximada, para este desorden químico, de  $(\text{HPO}_3)_{1.75}(\text{HPO}_4)_{0.58}$ . En este caso, también se han fijado las distancias P-H a un valor de 1.30(1) Å y, las distancias de los átomos de fósforo a los átomos de oxígeno desordenados (O(1'), O(2') y O(3')) a 1.50(1) Å. A su vez, se han fijado las distancias de los átomos de hidrógeno apicales a las bases pseudotetraédricas de cada una de las pirámides de fosfito implicadas en estos desórdenes químicos.

4.- En este mismo compuesto, *PVC5*, el fósforo P(4) se encuentra desordenado en dos posiciones (*Part 1 = P4A, O11A, H11A* y *Part 2 = P4B, O11B, H11B*). Tras el afinamiento a 100 K, se ha obtenido un porcentaje de ocupación del 73(1)% para la posición del átomo P(4A) frente a un 27(1)% del átomo P(4B). A distancias de alrededor de 0.75 Å del átomo O(10) se encuentran dos densidades electrónicas cercanas a la unidad, las cuales se han afinado como los hidrógenos H(10A) y H(10B). A su vez, se observa que las distancias P(4A)-O(11A) (1.55(2) Å) y P(4B)-O(11B) (1.63(4) Å), son superiores al resto de las observadas en sus respectivos poliedros, y que estos oxígenos O(11A) y O(11B) presentan un déficit en el balance de cargas que se subsana con la introducción de hidrógenos enlazados a sendos átomos de oxígeno. En este caso, no se observa desorden químico, por lo que todo el fósforo presente en las posiciones P(4A) y P(4B) se encuentra en estado de oxidación 5+, formando grupos dihidrogenofosfato, (H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>1-</sup>.

5.- Asimismo, en el compuesto *PVC6*, se han localizado los átomos de oxígeno de tres moléculas de agua de cristalización, O(W1), O(W2) y O(W3), las dos primeras en posición general y la última en posición especial ( $m = 4$ ). A priori, las densidades electrónicas, encontradas en el mapa de Fourier, de las mismas, se corresponden con factores de ocupación de los átomos de oxígeno de 0.30, 0.25 y 0.08, respectivamente.

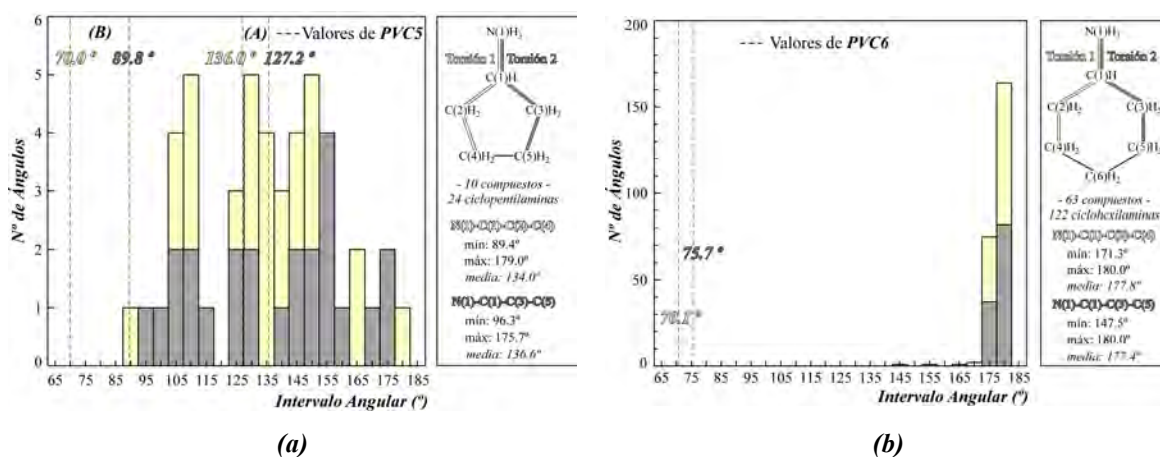
Como se ha comentado en el apartado de análisis químico, a partir de los porcentajes de nitrógeno y carbono obtenidos en el análisis elemental, se ha estimado que los dos compuestos presenten 0.55 moles de molécula orgánica por fórmula unidad. En el compuesto *PVC6* se han fijado las distancias C-N (1.50(1) Å) y C-C (1.51(2) Å) con objeto de mantener estable la geometría hexagonal del anillo. Como consecuencia de la anisotropía térmica de estas partes orgánicas situadas en poros estructurales, todos los átomos de la molécula han sido afinados con parámetros de desplazamiento isotrópicos.

Se observa que las moléculas de agua de cristalización O(W1) y O(W2) se encuentran a distancias demasiado cortas de las ciclohexilaminas. Esta situación se ha interpretado como un desorden posicional, como ya se explicará gráficamente en el Apartado de Descripción Estructural. Por lo tanto, se han recalculado los factores de ocupación de los átomos O(W1) y O(W2) a 0.25 y 0.20, cuya suma es igual al porcentaje que deja sin ocupar la parte orgánica en los poros.



6.- En el compuesto *PVC5*, a partir de la medida realizada a 100 K, se ha logrado determinar un desorden estático del ciclo pentagonal, creando un sistema de desorden posicional con dos tipos de conformaciones para el anillo (*Part 1 = C1A...C5A* y *Part 2 = C1B...C5B*). Se han fijado las distancias C-N y C-C a un valor de 1.45(1) Å y las distancias entre carbonos no consecutivos a un valor de 2.24(3) Å, con el objetivo de lograr discernir, de una forma más o menos clara, entre las dos conformaciones (*A* y *B*) de los anillos pentagonales. Se ha utilizado la instrucción *EADP*, para restringir al mismo valor de desplazamiento isotrópico para cada una de las conformaciones ( $U_{\text{iso}} \text{C(A)} = 0.099(6) \text{ \AA}^2$ ,  $U_{\text{iso}} \text{C(B)} = 0.082(8) \text{ \AA}^2$ ). Finalmente, se ha estimado que la conformación de tipo *A* está presente en un 62% (F. Oc = 0.34(1)) frente a un 38% (F. Oc = 0.21(1)) la de tipo *B*.

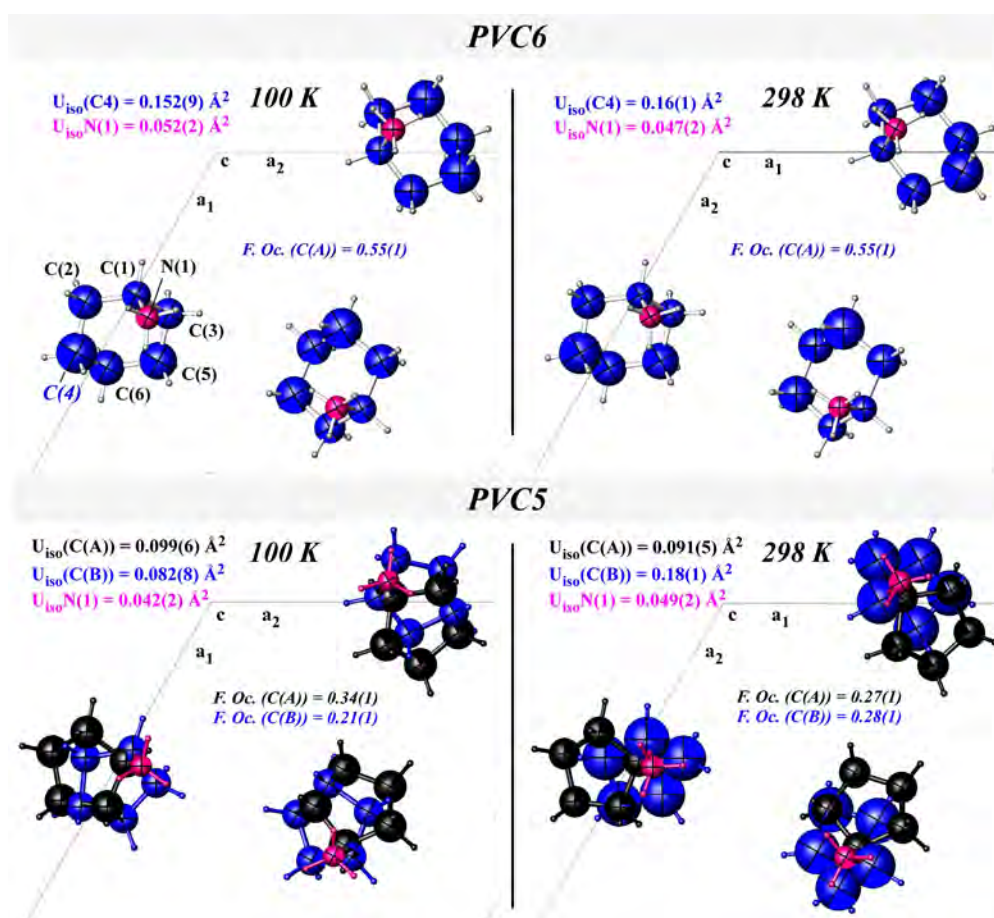
Se ha realizado una búsqueda, en la base de datos *CSD* (*Cambridge Structure Database*), de todos los compuestos existentes con las moléculas orgánicas ciclohexilamina y ciclopentilamina, protonadas. Se han registrado los valores de los ángulos de torsión en los que está implicado el enlace C(1)-N(1) de sendas moléculas y se han realizado sus respectivos histogramas (Figura III.9).



**Figura III.9.** Histogramas relativos a los ángulos de torsión en los que está implicado el enlace C(1)-N(1) de las moléculas orgánicas (a) ciclopentilamina y (b) ciclohexilamina de los compuestos encontrados en la CSD.

Sólo se han encontrado 10 compuestos con la molécula orgánica ciclopentilamina, en los cuales, las 24 moléculas cristalográficamente independientes presentes en los mismos, muestran valores de sus ángulos de torsión muy dispares, desde totalmente ecuatoriales,  $180^\circ$ , a totalmente axiales,  $90^\circ$ , con un ángulo medio de alrededor de  $136^\circ$ . En el compuesto *PVC5*, la ciclopentilamina en conformación *A* (62%) presenta sus dos ángulos de torsión cercanos a la media, mientras que en conformación *B* (38 %) registra valores axiales. Respecto a los compuestos con ciclohexilamina, hemos encontrado 63, con 122 moléculas cristalográficamente independientes, las cuales presentan ángulos de torsión ecuatoriales, cercanos a  $180^\circ$ , sin excepción. Los ángulos de torsión de la ciclohexilamina en el compuesto *PVC6*, presentan valores en torno a  $75^\circ$  (axiales), inusuales en la bibliografía. Parece ser que la ciclohexilamina en el compuesto *PVC6* adopta la conformación de tipo *B* de la ciclopentilamina en el compuesto *PVC5*, condicionando de esta manera, la axialidad de los ángulos de torsión en los que se implica el enlace C(1)-N(1).

La necesidad de realizar una medida de difracción a 100 K de temperatura está justificada, en parte, por la posibilidad de obtener una mayor información sobre los cationes orgánicos presentes en las dos fases. En la fase *PVC6* se obtiene una información similar en las medidas realizadas a 100 y 298 K. Se ha observado que los átomos de nitrógeno N(1) presentan valores de  $U_{iso}$  similares en las dos medidas, correlacionables con su condición de átomo *dador* en el sistema de enlaces de hidrógeno de tipo intercapa. Sin embargo, los átomos C(4) del anillo hexagonal de las ciclohexilaminas presentan valores de desplazamiento isotrópico ligeramente mayores a temperatura ambiente. Este hecho es explicable con una mayor vibración atómica por efecto de la temperatura de la parte orgánica con mayor libertad de movimiento dentro de los huecos de la estructura. En el compuesto *PVC5*, como se ha comentado anteriormente, la medida a baja temperatura ha permitido discernir el desorden estático de las ciclopentilaminas (Figura III.10).



**Figura III.10.** Vista de las moléculas orgánicas con sus parámetros de desplazamiento isotrópicos correspondientes a las medidas realizadas a 100 y a 298 K de las fases PVC6 y PVC5.

Finalmente, se han localizado los átomos de hidrógeno pertenecientes a la molécula de agua coordinada al octaedro de vanadio V(2) a través del átomo de oxígeno O(6). Se ha fijado la geometría de la molécula de agua coordinada con valores de 0.85(1) Å para las distancias O(6W)-H(6AW) y O(6W)-H(6BW) y a un valor de 1.35(2) Å la distancia entre los átomos de hidrógeno.

Tras la finalización de la resolución y el afinamiento estructural y junto con los datos de análisis elemental se han determinado las fórmulas químicas de los dos compuestos, observándose que quedan 0.11 cargas negativas por compensar. En base a la existencia del fósforo en estados de oxidación 3+ y 5+ y a la heterogeneidad de los grupos aniónicos, hemos interpretado que algunos cationes  $V^{3+}$  puedan estar oxidados a  $V^{4+}$  confirmando, de esta manera, la neutralidad eléctrica a los compuestos de estudio. Los procesos de resolución y afinamiento estructural se han llevado a cabo mediante el sistema de programas WINGX (versión 1.70.01). En la Tabla III.2 se muestran los parámetros

crystalográficos, así como algunas características del afinamiento estructural, a 100 K y a 298 K.

**Tabla III.2.** Parámetros cristalográficos, condiciones de medida y afinamiento estructural obtenidos para las fases PVC6 y PVC5.

### Datos Cristalográficos

Fórmula	$(C_6NH_{14})_{0.55}V_{1.5}(H_2O)(HPO_3)_{2.33}$ $[(H_2PO_4)_{0.5-x}(H_2PO_3)_x] \cdot 0.53H_2O$		$(C_5NH_{12})_{0.55}V_{1.5}(H_2O)$ $[(HPO_3)_{2.33-y}(HPO_4)_y](H_2PO_4)_{0.5}$	
Acrónimo	PVC6		PVC5	
Sistema Cristalino	Hexagonal			
Grupo Espacial, N°	P6 <sub>3</sub> /m (n° 176)			
Unidades Fórmula, Z	12			
Masa Molecular (g/mol)	386.8		386.3	
Temperatura (K)	100 K	298 K	100 K	298 K
a (Å)	13.4578(2)	13.4623(5)	13.4107(3)	13.4370(2)
c (Å)	27.6928(7)	27.6089(15)	27.5678(7)	27.7047(6)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4343.6(1)	4333.3(3)	4293.7(2)	4332.0(1)
F(000)	2337	2338	2327	2335
ρ (calc.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.775	1.779	1.793	1.780

### Medidas

Radiación (λ(Å))	0.71073			
Corrección de Absorción	Integración: 0.654/0.913		Integración: 0.633/0.926	
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.339		1.357	
Tamaño del Cristal (mm)	0.420 x 0.350 x 0.065		0.480 x 0.340 x 0.063	
Intervalo de 2θ (°), Complejidad (%)	1.90 ≤ θ ≤ 28.50, 99.7	2.95 ≤ θ ≤ 25.0, 99.0	2.83 ≤ θ ≤ 25.68, 99.2	2.82 ≤ θ ≤ 25, 99.6
Intervalo h k l	-18 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 17, l ± 37	h ± 19, -19 ≤ k ≤ 11, -40 ≤ l ≤ 37	h ± 16, k ± 16, l ± 33	h ± 18, k ± 18, -38 ≤ l ≤ 37
N° Reflexiones Medidas / Independientes / Observadas	54238 / 3741 / 3184	20002 / 4703 / 3532	32685 / 2769 / 2368	46955/ 3968 / 3150
R (int) / R(sigma)	0.0441 / 0.0185	0.0259 / 0.0365	0.0289 / 0.0188	0.0340 / 0.0264

### Afinamiento estructural

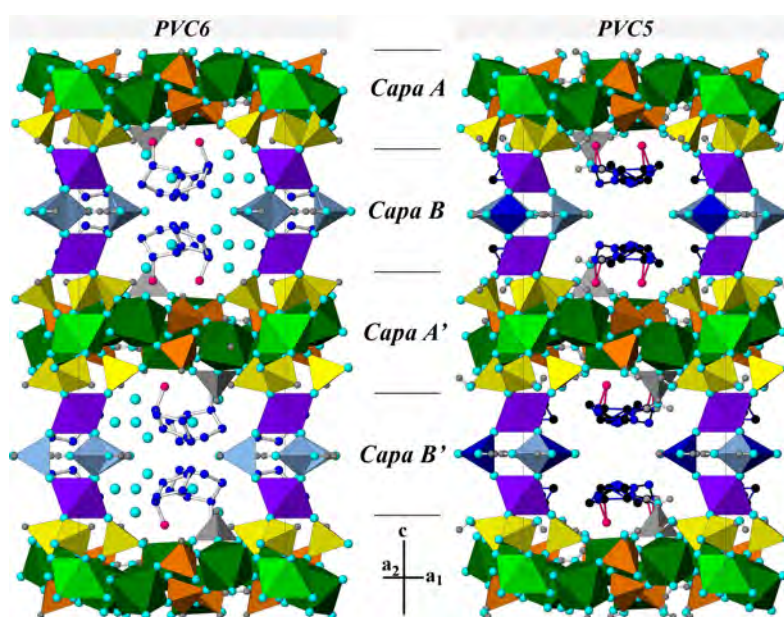
Parámetros / Restricciones	192 / 16	193 / 18	207 / 44	209 / 46
R [I>2σ(I)]	R1= 0.0623, wR2= 0.1811	R1= 0.0641, wR2= 0.1843	R1= 0.0469, wR2= 0.1306	R1= 0.0516, wR2= 0.1452
R [todos los datos]	R1= 0.0714, wR2= 0.1881	R1= 0.0819, wR2= 0.1925	R1= 0.0546, wR2= 0.1342	R1= 0.0649, wR2= 0.1501
Factor de Pesada	x = 0.1147 y = 9.2677	x = 0.0993 y = 18.0464	x = 0.0696 y = 15.6671	x = 0.0746 y = 11.1568
Bondad del Ajuste (GOOF)	1.074	1.042	1.097	1.106
Máx. y Mín. Dif. Mapa Fourier (e.Å <sup>-3</sup> )	1.456, -1.927	3.187, -2.632	1.084, -0.837	2.486, -1.176

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}} \quad w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|^2) + (xp)^2 + yp} \quad p = \frac{|F_o|^2 + 2|F_c|^2}{3}$$

En las tablas cristalográficas de los Anexos A.III.1 y A.III.2 se recogen las coordenadas atómicas y los factores térmicos equivalentes,  $U(\text{eq})$  ( $\text{\AA}^2$ ), y las distancias y ángulos de enlace de las fases *PVC6* y *PVC5*, obtenidas en las medidas realizadas a 100 K de temperatura.

### III.3.2. Descripción Estructural

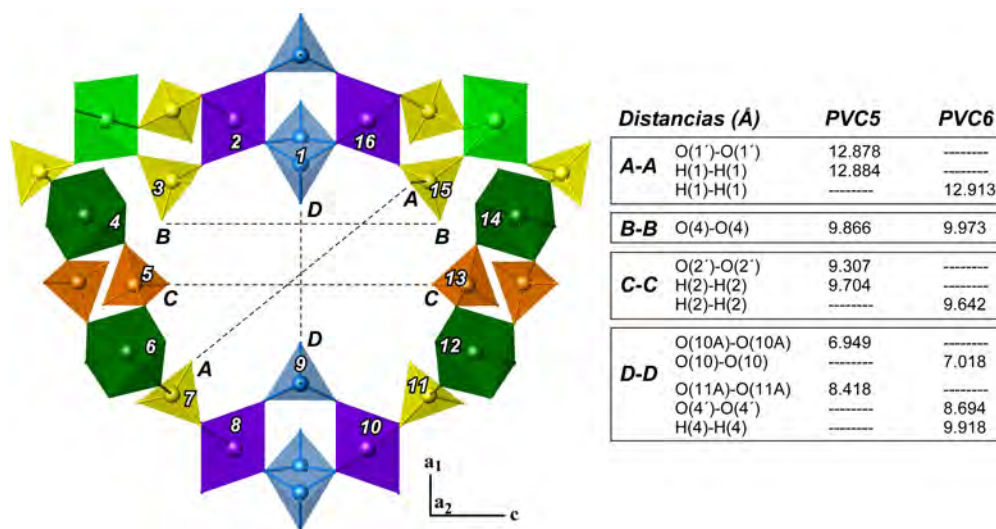
Las estructuras de los compuestos *PVC6* y *PVC5* se basan en redes inorgánicas tridimensionales formadas por octaedros  $[\text{VO}_6]$  y  $[\text{VO}_5(\text{H}_2\text{O})]$  y pseudotetraedros  $[\text{HPO}_3]$  y  $[\text{H}_2\text{PO}_4]$  con canales 1D situados a lo largo de los ejes  $a_1$  y  $a_2$ . Estos canales están ocupados por los cationes orgánicos y las moléculas de agua de cristalización. Las estructuras se han desglosado en “capas”, con el objeto de simplificar sus descripciones estructurales (Figura III.11).



**Figura III.11.** Vista de la estructura tridimensional de los compuestos *PVC6* y *PVC5* a lo largo del eje  $a_2$ .

La unión entre capas da lugar a los canales monodimensionales, los cuales están delimitados por 16 poliedros tal y como se muestra en la Figura III.12. Las distancias máximas de apertura del canal se encuentran alrededor de los 13  $\text{\AA}$  y, las mínimas, en torno a los 6  $\text{\AA}$ , las cuales se corresponden con las encontradas entre los vértices de los pseudotetraedros del átomo P(3) ( $\text{O}(3')\text{-O}(3') = 5.570 \text{\AA}$  y  $\text{H}(3)\text{-H}(3) = 6.137 \text{\AA}$ ) en las fase

*PVC5* y,  $H(3)-H(3) = 6.279 \text{ \AA}$  en las fase *PVC6*). Las dimensiones de los anillos se describen en la Figura III.12.



**Figura III.12.** Morfología y dimensiones de los canales de 16 poliedros de los compuestos *PVC6* y *PVC5*.

Las “capas A” del compuesto *PVC6* están compuestas por octaedros  $V(1)O_6$  y  $V(2)O_5(H_2O)$  conectados con las pseudopirámides  $HP(1)O_3$ ,  $HP(2)O_3$  y  $HP(3)O_3$  a través de vértices de oxígeno. Los octaedros  $V(1)O_6$  se sitúan en el origen de la celda unidad, sobre los ejes senarios helicoidales  $6_3$ , conectando únicamente con las unidades  $HP(1)O_3$  a través de los oxígenos O(8) y O(9). Cada poliedro  $V(2)O_5(H_2O)$  se encuentra enlazado a tres grupos  $HP(2)O_3$  a través de los oxígenos O(1), O(2) y O(3), a un grupo  $HP(1)O_3$  a través del oxígeno O(4) y a un grupo  $HP(3)O_3$  a través del oxígeno O(5). El átomo O(6) perteneciente al poliedro del vanadio V(2), corresponde a una molécula de agua de coordinación.

La conectividad dentro de las capas A del compuesto *PVC5* es exactamente la misma, con la diferencia de que las especies aniónicas de fósforo presentan sustituciones parciales de grupos hidrogenofosfato,  $(HP^V O_4)^{-2}$ , por fosfito,  $(HP^{III} O_3)^{-2}$ , tal y como se ha comentado en el apartado de afinamiento estructural y como se muestra en la Figura III.13. Las capas de tipo A y A' están relacionadas mediante los planos de simetría  $m$ , situados a  $1/4$ , característicos del grupo espacial  $P6_3/m$



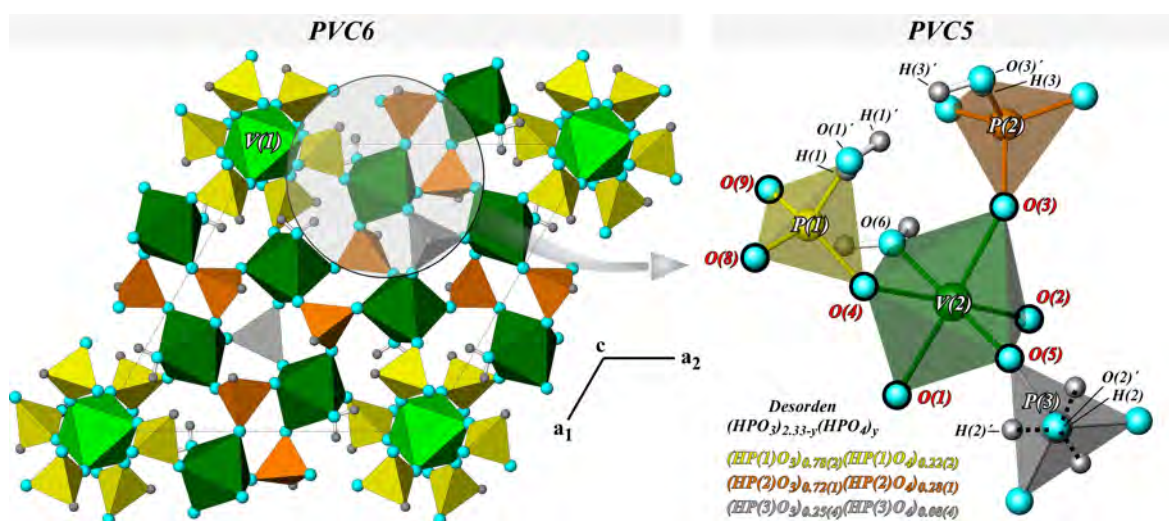


Figura III.13. Conectividad dentro de las capas inorgánicas perpendiculares al eje  $c$ .

Las capas  $A$  y  $A'$  se unen mediante los octaedros  $\text{V}(3)\text{O}_6$  y los dihidrogenofosfatos,  $\text{H}_2\text{P}(4)\text{O}_4$ , parcialmente sustituidos por grupos, hidrogenofosfito,  $(\text{H}_2\text{P}(4)\text{O}_3)^{1-}$ , en la fase  $\text{PVC6}$  (Figura III.14). Los octaedros  $\text{V}(3)\text{O}_6$  se conectan con las capas inorgánicas ( $A$  y  $A'$ ) a través de los oxígenos  $\text{O}(8)$ . Los grupos pseudotetraédricos del fósforo  $\text{P}(4)$  actúan como pilares<sup>16</sup> conectándose con los octaedros  $\text{V}(3)\text{O}_6$  a través de los vértices de oxígeno  $\text{O}(7)$ , formando el entramado tridimensional inorgánico observado con canales de tipo monodimensional a lo largo de los ejes  $a_1$  y  $a_2$ .

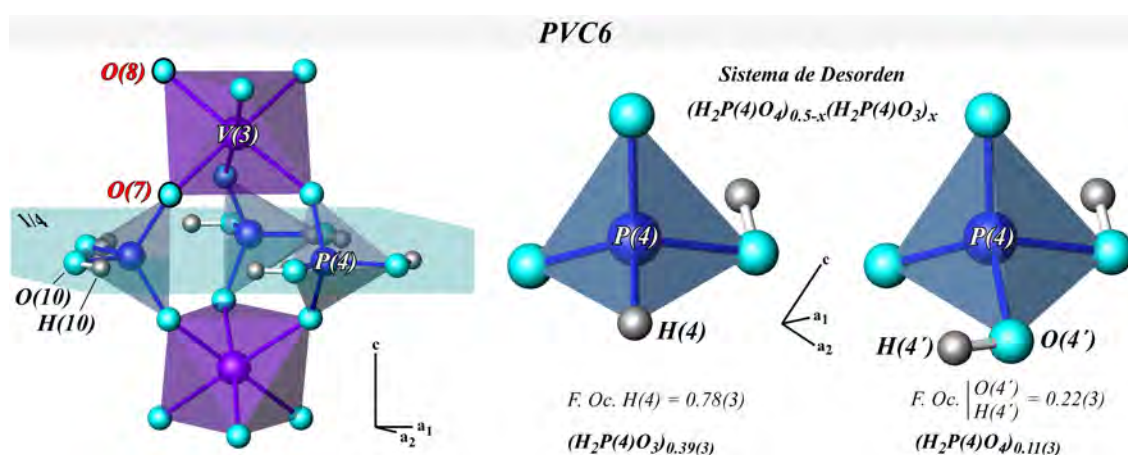
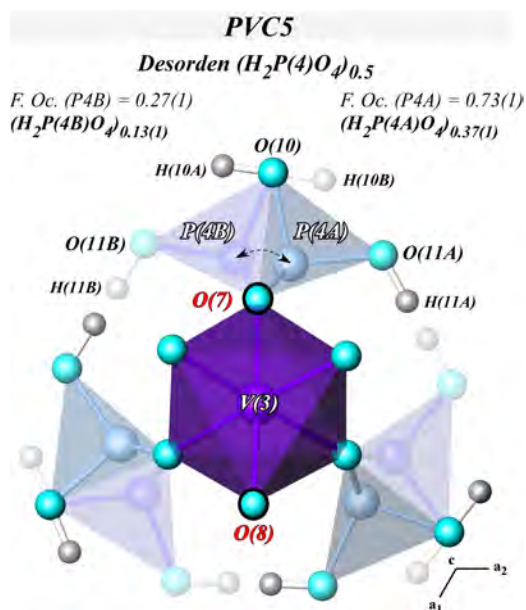


Figura III.14. Vista de la conectividad entre los octaedros  $\text{V}(3)\text{O}_6$  y los grupos pseudotetraédricos que actúan como pilares. Sistema de desorden químico  $(\text{H}_2\text{P}(4)\text{O}_4)_{0.5-x}(\text{H}_2\text{P}(4)\text{O}_3)_x$ , con factores de ocupación estimados a 100 K, en la fase  $\text{PVC6}$ .

<sup>16</sup> Mandal S., Natarajan S., *Inorg. Chem.*, 47, 5304, 2008.

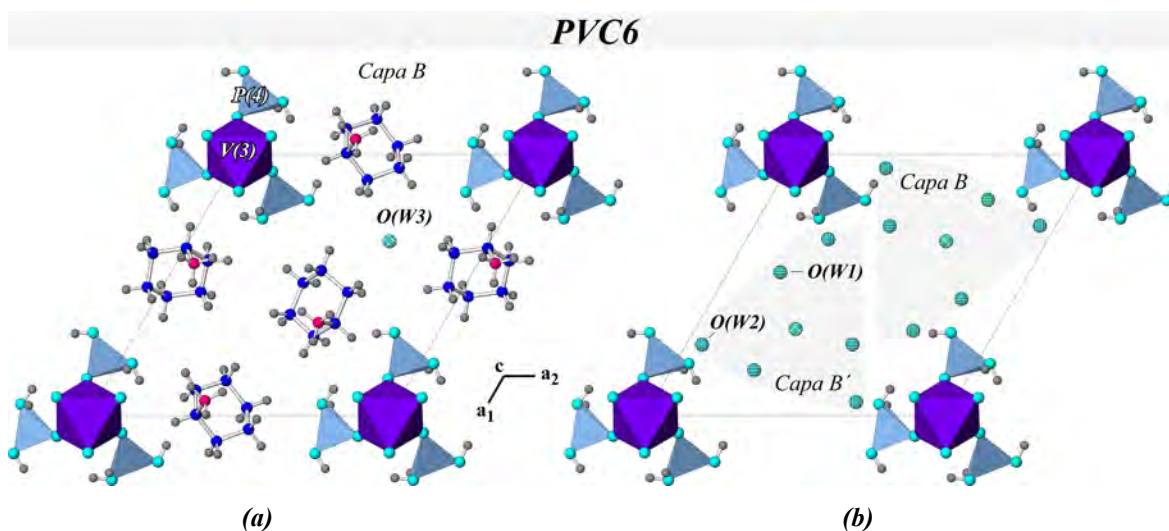


**Figura III.15.** Sistema de desorden posicional de los grupos  $H_2P(4)O_4$ , en las posiciones A y B, con factores ocupación estimados a 100 K, en la fase PVC5.

Como se comentaba en el apartado de afinamiento estructural, los átomos de oxígeno ligados a los poliedros de los átomos centrales P(4), presentan valores de  $U_{iso}$  bastante elevados. Su posición cristalográfica dentro de la estructura, les confiere una fuerte libertad de rotación sobre el plano de simetría  $m$  a  $1/4$  sobre el que se sitúan. Este hecho es de especial relevancia en el compuesto PVC5, donde se observa que los grupos  $H_2P(4)O_4$  se encuentran desordenados en dos posiciones, estimándose un factor de ocupación de 0.73(1) para la posición A y un 0.27(1) para la posición B (Figura III.15).

En la "capa B" del compuesto PVC6 se observa que las moléculas de agua de cristalización O(W1) y O(W2) se encuentran a distancias de 0.61 y 1.10 Å de los átomos de hidrógeno H(11) (perteneciente al C(1)) y H(4A) (perteneciente al C(4)) de las ciclohexilaminas. Estas distancias son demasiado cortas como para que puedan coexistir en la misma celda unidad los cationes ciclohexilamonio junto con las moléculas O(W1) y O(W2), por lo que se interpreta como un desorden posicional (Figura III.16). El factor de ocupación de la ciclohexilamina es de 0.55, mientras que los factores de las moléculas de agua asociadas a los átomos O(W1) y O(W2) son de 0.25 y 0.20, respectivamente. La suma de los valores de ocupación de éstas es igual al porcentaje que deja sin ocupar la parte orgánica en los poros. Las moléculas de agua O(W3) se encuentran a distancias lógicas de las moléculas orgánicas pudiendo coexistir con ellas.





**Figura III.16.** Vista de la “capa B” del compuesto PVC6 en la que se observa el sistema de desorden posicional entre (a) los cationes ciclohexilamonio / O(W3) y (b) las moléculas de agua de cristalización O(W1) y O(W2).

Los octaedros V(1)O<sub>6</sub> y V(3)O<sub>6</sub> presentan distancias medias V(1)-O y V(3)-O igual a 2.023(2) y 2.007(3) Å y, 2.014(3) y 1.998(3) Å en las fases PVC6 y PVC5, respectivamente. Los valores de los ángulos *trans* y *cis* de dichos poliedros se acercan mucho a los ideales de 180 y 90°. Los octaedros V(2)O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O son algo más irregulares en las dos fases, presentando intervalos de distancias V(2)-O de 1.970(3) a 2.101(3) Å en la fase PVC6 y de 1.967(3) a 2.088(3) Å en la fase PVC5. Como se ha comentado al final del apartado de afinamiento estructural, en el caso de existir pequeñas cantidades de V<sup>4+</sup> sustituyendo a los cationes V<sup>3+</sup>, se localizarían en las posiciones del V(2), en base a estas pequeñas desviaciones de la idealidad geométrica de los octaedros V(2)O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O.

Las distancias de enlace medias P(1)-O, P(2)-O y P(3)-O son igual a 1.528(3), 1.520(3), 1.528(3) Å en el compuesto PVC6 y, 1.525(3), 1.519(3) y 1.514(3) Å en el compuesto PVC5. La distancia media P(4)-O en la fase PVC6 es igual a 1.512(7) Å y, 1.51(1) y 1.53(2) Å para los fósforos desordenados, P(4A) y P(4B) en la fase PVC5. Cabe destacar que es en estos poliedros donde se encuentran las distancias de enlace P-O más cortas (P(4)-O(7) = 1.482(3) Å en la fase PVC6 y, P(4A)-O(7) = 1.485(4) Å y P(4B)-O(7) = 1.459(6) Å), coincidiendo con los enlaces fósforo-oxígeno que se unen con los octaedros V(3)O<sub>6</sub> haciendo de pilares entre las capas inorgánicas. El hecho de que las distancias P(4A)-O(11A) (1.55(2) Å) y P(4B)-O(11B) (1.63(4) Å) sean superiores a las restantes en el poliedro [H<sub>2</sub>P(4)O<sub>4</sub>], en la fase PVC5, está en buen acuerdo con que los

ligandos O(11A) y O(11B) no estén coordinados y presenten átomos de hidrógeno terminales.

Se ha realizado el estudio del balance de cargas de los iones que constituyen el edificio inorgánico tridimensional. Dada la variedad de poliedros de fósforo, es importante, cuadrar los estados de oxidación de los iones  $P^{3+}$  y  $P^{5+}$  y, corroborar la presencia de terminales  $OH^-$  (O(4')-H(4') y O(10)-H(10) en la fase *PVC6* y O(1')-H(1'), O(2')-H(2'), O(3')-H(3'), O(10)-H(10) y O(11)-H(11) en la fase *PVC5*) que justifiquen la existencia de las diferentes especies aniónicas descritas. En la Tabla A.III.4 del Anexo A se registran los cálculos de “*bond valence*”, realizados según el método de Brown y Altermatt <sup>17</sup>, en el que se calcula la valencia de un ión en función de la distancia de enlace del mismo a sus ligandos.

$$s = \exp[(r_0 - r)/B]$$

$r_0$  = distancia de enlace teórica

$r$  = distancia de enlace real

$B$  = valor empírico

El valor de  $r_0$  empleado para el enlace  $V^{3+}-O^{2-}$  ha sido 1.743(5) Å <sup>17</sup>. Para el catión  $P^{3+}$  se consideran los parámetros del conjunto  $(PH)^{4+}$ , calculándose la distancia  $r_0[(PH)^{4+}-O^{2-}]$  por un método de mínimos cuadrados, obteniéndose un valor de  $r_0 = 1.626(5)$  Å <sup>18</sup> y para el enlace  $P^{5+}-O^{2-}$  se ha considerado el valor 1.617 Å <sup>17</sup>. Para el enlace  $H^{1+}-O^{2-}$  se ha empleado un valor de 0.569 <sup>19</sup>. El valor de  $B$  utilizado para todos los enlaces ha sido 0.37, excepto para el del enlace  $H^{1+}-O^{2-}$ , igual a 0.94. Los resultados recogidos en dichas tablas, muestran que los estados de oxidación del vanadio en los poliedros  $[V(1)O_6]$ ,  $[V(3)O_6]$  y  $[V(2)O_5(H_2O)]$  se ajustan perfectamente a un valor de 3+. De la misma manera, los grupos  $(PH)^{4+}$  de las dos fases presentan valores muy próximos a los esperados para oxoaniones fosfito  $(HP(III)O_3)^{2-}$ . Los fósforos en estado de oxidación 5+ presentan valores moderadamente superiores a 5, debido a las restricciones de enlace impuestas en los afinamientos estructurales con el objeto de modelizar los desórdenes químicos. Cabe destacar que los valencias de los iones  $O^{2-}$  se han calculado con el aporte

<sup>17</sup> Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, 1985.

<sup>18</sup> Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 468, 1991.

<sup>19</sup> Brown I.D., *Private communication. (FullProf, Program Bond\_Str)*.

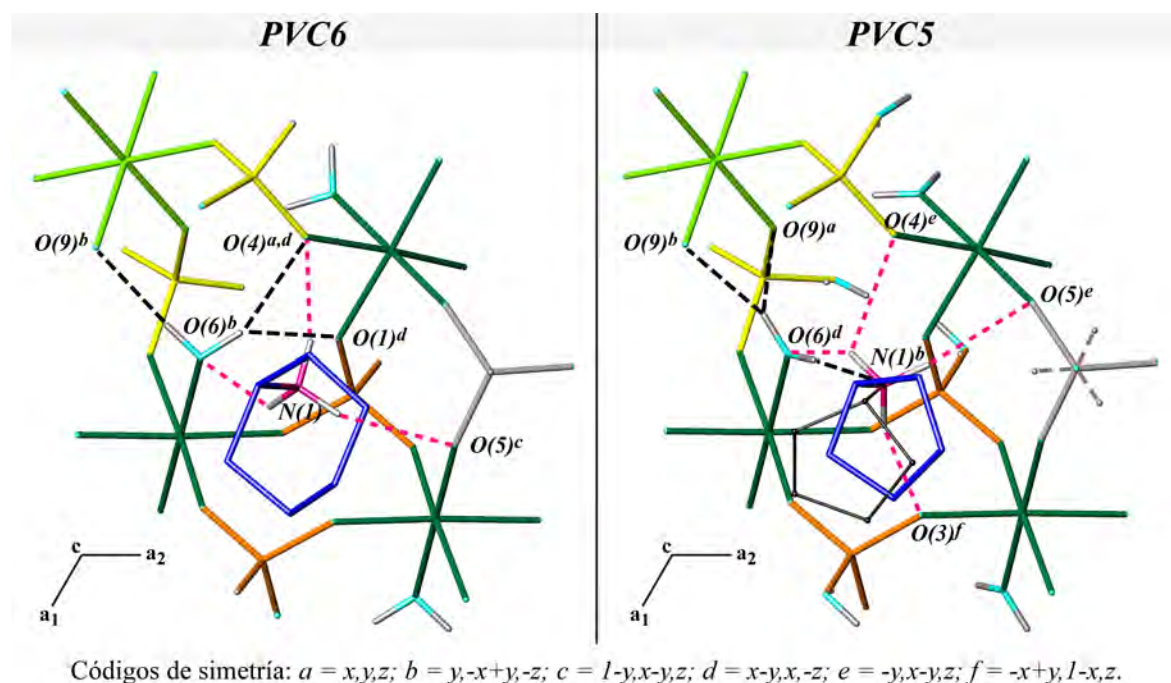
de carga de los grupos  $(\text{PH})^{4+}$ , ya que son los mayoritarios en los distintos desórdenes químicos de los poliedros de fósforo. En concreto, en el balance de cargas de los iones  $\text{O}(10)^{2-}$  y  $\text{O}(7)^{2-}$  en la fase *PVC5*, se ha empleado el aporte de carga del ión  $\text{P}(4\text{A})^{5+}$  ya que presenta un factor de ocupación mayor al del ión  $\text{P}(4\text{B})^{5+}$  en el desorden posicional. Por otra parte, en la fase *PVC6*, el ión  $\text{O}(4)^{2-}$  recibe un aporte de carga de 0.194 del átomo de hidrógeno  $\text{H}(1\text{C})$  perteneciente al grupo amino de la ciclohexilamina. En la fase *PVC5*, los iones  $\text{O}(11\text{B})^{2-}$  y  $\text{O}(3)^{2-}$  presentan, además, aportes de carga de 0.388 y 0.107 por parte de los átomos de hidrógeno  $\text{H}(3\text{B}1)$  y  $\text{H}(1\text{B})$ , respectivamente, pertenecientes al átomo  $\text{C}(3\text{B})$  (cuando la ciclopentilamina adopta la conformación de tipo *B*) y al grupo amino de la ciclopentilamina.

En los dos compuestos, las moléculas orgánicas correspondientes no se encuentran coordinadas a las capas inorgánicas sino que establecen enlaces de hidrógeno con las mismas. El cálculo de los enlaces de hidrógeno, en la medida realizada a 100 K, de tipo intercapa e intracapa se ha realizado con el programa PLATON (Anexo A, Tabla A.III.3).

En la Figura III.17, se observa que los grupos  $\text{NH}_3^-$  rotan unos  $60^\circ$  uno respecto al otro en las fases *PVC6* y *PVC5*, posiblemente ocasionado por un desorden de los átomos de hidrógeno. De esta manera, se generan sistemas de enlaces de hidrógeno, intercapa, con distancias y ángulos diferentes para las dos fases. En la fase *PVC6*, las ciclohexilaminas establecen enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno  $\text{O}(4)$ ,  $\text{O}(6\text{W})$  y  $\text{O}(5)$  de la capa inorgánica. En la fase *PVC5*, las ciclopentilaminas establecen enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno, anteriormente mencionados, y además con el átomo de oxígeno  $\text{O}(3)$ , por efecto del giro del grupo amino.

En cuanto a los enlaces de tipo intracapa, en la fase *PVC6*, el oxígeno  $\text{O}(6\text{W})$  de la molécula de agua coordinada al octaedro  $\text{V}(2)\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$ , establece interacciones con el oxígeno  $\text{O}(9)$ , a partir del hidrógeno  $\text{H}(6\text{BW})$  y, con los oxígenos  $\text{O}(1)$  y  $\text{O}(4)$ , a partir del hidrógeno  $\text{H}(6\text{AW})$ , de la capa inorgánica. En la fase *PVC5*, el oxígeno  $\text{O}(6\text{W})$ , también establece interacciones con el oxígeno  $\text{O}(9)$ , a partir del hidrógeno  $\text{H}(6\text{BW})$ . Sin embargo, en esta fase, el hidrógeno  $\text{H}(6\text{AW})$ , se ha localizado con otras coordenadas diferentes a las que presenta el mismo en la fase *PVC6*, estableciendo enlaces con el nitrógeno  $\text{N}(1)$  de la ciclopentilamina. Durante el afinamiento estructural de la fase *PVC5*, se observó una densidad electrónica residual de  $0.45 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  con coordenadas equivalentes a las que presenta

el hidrógeno H(6AW) en la fase *PVC6*. Por lo tanto, es posible que el hidrógeno H(6AW) se desordene en dos posiciones, dando lugar a diferencias en el sistema de enlaces de hidrógeno de tipo intracapa.



**Figura III.17.** Enlaces de hidrógeno, de tipo intercapa (color rosa) entre los nitrógenos de la molécula orgánica y los átomos de oxígeno de la capa inorgánica, y de tipo intracapa (color negro) a partir de la molécula de agua coordinada O(6W), calculados a 100 K.

### III.3.3. Distorsión de los Poliedros de Coordinación

La distorsión de los poliedros que forman el entramado tridimensional inorgánico de las fases *PVC6* y *PVC5* se ha determinado mediante el programa SHAPE v1.1a.<sup>20, 21</sup>, cuantificando la distorsión en base a la comparación de los poliedros reales con poliedros ideales de una simetría dada. En el caso de los octaedros de vanadio presentes en la estructura cristalina, la distorsión se ha determinado comparando sus geometrías con las de un octaedro y un prisma trigonal de simetrías  $O_h$  y  $D_{3h}$ , respectivamente. Las geometrías, de todos los grupos pseudotetraédricos de las dos fases, se han comparado con las de un

<sup>20</sup> Lluell M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., **SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and Mln Fragments**, 2003.

<sup>21</sup> Ok K. M., Halasyamani P. S., Casanova D. C., Lluell M., Alemany P., Álvarez S., **Chem. Mater.**, **18**, 3176, 2006.

tetraedro y una plano cuadrada con simetrías  $T_d$  y  $D_{4h}$ , respectivamente. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla III.3.

**Tabla III.3** Valores de la distorsión de los octaedros y pseudotetraedros de las fases PVC6 y PVC5.

	PVC6		PVC5	
	$S(O_h)$	$S(itp)$	$S(O_h)$	$S(itp)$
$[V(1)O_6]$	0.06399	16.54848	0.07298	16.53954
$[V(2)O_5H_2O]$	0.18089	15.70800	0.17876	15.79261
$[V(3)O_6]$	0.07847	15.57748	0.05928	16.31739
	$S(D_{4h})$	$S(T_d)$	$S(D_{4h})$	$S(T_d)$
$[HP(1)O_3]/[HP(1)O_4]$	32.54665	0.45066	32.31123 / 31.14220	0.60976 / 0.14800
$[HP(2)O_3]/[HP(2)O_4]$	31.71878	0.63206	33.18661 / 32.22271	0.56494 / 0.08984
$[HP(3)O_3]/[HP(3)O_4]$	33.66814	1.09801	33.59355 / 33.42437	0.86261 / 0.24773
$[H_2P(4)O_3]$	31.90545	0.49541		
$[H_2P(4)O_4]$	32.05522	0.48464	$P(4A) = 31.80786$ $P(4B) = 32.69159$	$P(4A) = 0.52105$ $P(4B) = 0.18546$

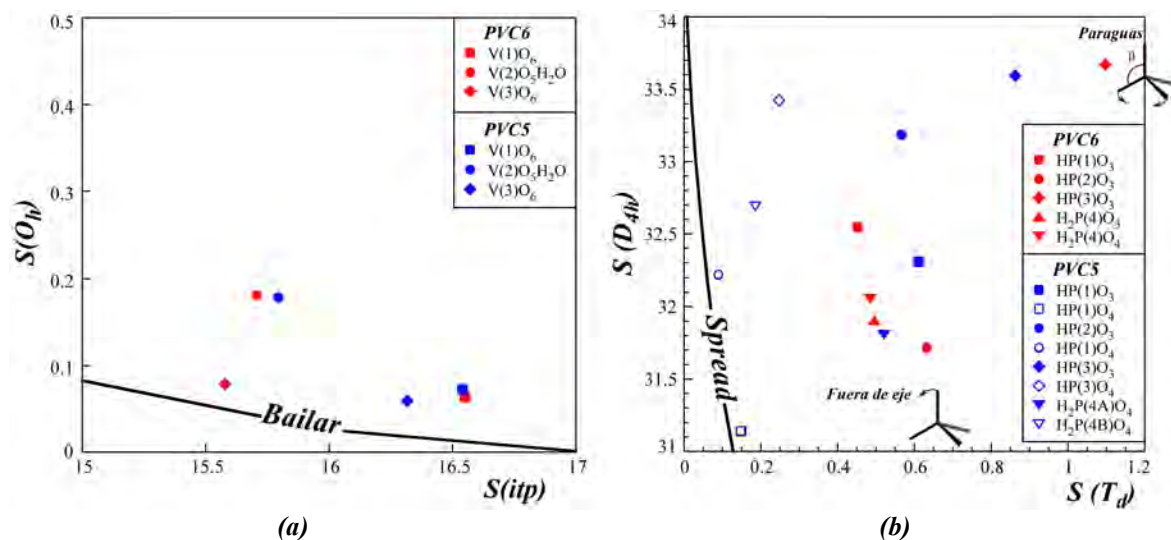
En la Figura III.18(a) se representan los valores de la distorsión ( $S(O_h)$  y  $S(itp)$ ) de los octaedros  $[V(1)O_6]$ ,  $[V(3)O_6]$  y  $[V(2)O_5(H_2O)]$  obtenidos frente a la distorsión de tipo Bailar<sup>22</sup>, indicando que poseen una geometría muy próxima a la de los octaedros ideales. Los octaedros  $V(2)O_5H_2O$  se desvían, ligeramente más que el resto de octaedros, de la curva de tipo Bailar, hecho que sucede en las dos fases.

En la Figura III.18(b) se representan los valores de la distorsión ( $S(D_{4h})$  y  $S(T_d)$ ) de los grupos pseudotetraédricos de ambas fases. Como primera observación, se puede apreciar que las distorsiones de los hidrogenofostatos desordenados ( $HP(1)O_4$ ,  $HP(2)O_4$  y  $HP(3)O_4$ ) de la fase PVC5 se desvían menos de la curva de distorsión de tipo Spread<sup>23</sup>, que los grupos fosfito ( $HP(1)O_3$ ,  $HP(2)O_3$  y  $HP(3)O_3$ ). Esto se debe a que presentando prácticamente los mismos valores angulares, la distancia P-H, en los grupos fosfito, es sustancialmente menor a la distancia P-OH, en los hidrogenofostatos. Los comportamientos de las pirámides  $[HP(3)O_3]$  en las fases PVC6 y PVC5 se acercan más a la distorsión en *paraguas*, como consecuencia de la diferencia entre los valores angulares

<sup>22</sup> Álvarez S., Avnir D., Lluell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, 2002.

<sup>23</sup> Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, 2004.

(3 ángulos de  $103.8(2)^\circ$  y 3 de  $114.5(1)^\circ$  en la fase *PVC6* y, 3 ángulos de  $104.8(1)^\circ$  y 3 de  $113.7(1)^\circ$  en la fase *PVC5*).



**Figura III.18.** Distorsión de (a) los octaedros y de (b) los pseudotetraedros, pertenecientes a las fases *PVC6* y *PVC5*.

En cambio, los poliedros [HP(2)O<sub>3</sub>] y [H<sub>2</sub>P(4A)O<sub>4</sub>] de las fases *PVC6* y *PVC5*, respectivamente, se aproximan a la distorsión de tipo *fuera de eje*. Estos comportamientos se pueden explicar observando que ambos poliedros presentan 5 ángulos que muestran valores alrededor del ángulo ideal,  $109^\circ$ , y un ángulo con un valor significativamente menor. En la fase *PVC6*, 5 ángulos entre  $107.0(2)$  y  $113.6(2)^\circ$  y el ángulo O(2)-P(2)-H(2) igual a  $103(2)^\circ$  y, en la fase *PVC5*, 5 ángulos que varían entre  $108.9(4)$  y  $115.8(4)^\circ$  y el ángulo O(10)-P(4A)-O(11A) más pequeño con un valor de  $95(1)^\circ$ .

### III.3.4. Análisis de la Porosidad Estructural

Con el objeto de conocer el volumen potencialmente ocupable por solvente en los canales de las estructuras *PVC6* y *PVC5*, se han eliminado las moléculas orgánicas y las moléculas de agua de cristalización en la fase *PVC6*, de los ficheros de datos *.cif* de las estructuras, dejando únicamente los edificios inorgánicos tridimensionales. De esta manera, se ha calculado el porcentaje de volumen asignable a los huecos con el programa PLATON. Dada la existencia de desórdenes químicos en las dos estructuras, el programa calcula diferentes volúmenes en función de si los mismos, son considerados o no. Es decir considerando, simplemente, la existencia de grupos fosfito, el volumen de huecos calculado para la fase *PVC6* es de  $1998.5 \text{ \AA}^3$  (46.0%), mientras que si se considera la existencia de las diferentes especies pseudotetraédricas que sustituyen parcialmente a los grupos fosfito, el programa calcula un volumen de  $1941.9 \text{ \AA}^3$  (44.7%). La diferencia de volúmenes calculados es mayor en la fase *PVC5*, dada la existencia de un mayor desorden. En este caso, considerando sólo la existencia de grupos fosfito, el volumen de huecos calculado es de  $1851.1 \text{ \AA}^3$  (43.1%), mientras que si se considera la existencia de las diferentes especies pseudotetraédricas desordenadas, el programa calcula un volumen menor,  $1601.9 \text{ \AA}^3$  (37.3%). Por lo tanto, los volúmenes libres potencialmente ocupables por solvente, en las dos estructuras, están en un valor intermedio de los considerados, en función de la ocupación de las diferentes especies pseudotetraédricas que presentan desórdenes químicos.

El análisis de la porosidad estructural se ha realizado mediante el programa *TOPOS 4.0*<sup>24</sup>. El estudio de los huecos, en los cuales se alojan las moléculas orgánicas, y las moléculas de agua de cristalización en la fase *PVC6*, de las estructuras cristalinas, se ha basado en la construcción de los poliedros *Voronoi-Dirichlet (VDP)*<sup>25, 26</sup> de todos los átomos pertenecientes a las especies que ocupan los canales.

Un poliedro *VDP* o dominio atómico de un átomo *A* rodeado por *Y* átomos es un poliedro convexo cuya superficie está formada por planos que pasan por el centro de los

---

<sup>24</sup> <http://www.topos.ssu.samara.ru>; Blatov B. A., *IUCR CompComm. Newslett.*, **4**, 7, 2006.

<sup>25</sup> O'keeffe M., *Acta Crystallogr.*, **A35**, 772, 1979.

<sup>26</sup> Blatov V. A., Shevchenko A. P., Serezhkin V. N., *Acta Crystallogr.*, **A51**, 909, 1995.

segmentos  $A-Y$ , conectando el átomo  $A$  con todos los átomos  $Y$  vecinos de forma perpendicular a dichos segmentos. Los  $VDP$  están contruidos únicamente en base a datos cristalográficos, por lo que no se requieren radios atómicos o información acerca de interacciones interatómicas. Por lo tanto, en las estructuras cristalinas, cada átomo cristalográficamente independiente ( $A$ ,  $Y$ , etc) presenta un  $VDP$  de un tamaño, forma y simetría concreta, cuyas características están determinadas por la disposición espacial de todos los átomos en la estructura <sup>27</sup>.

Con el objetivo de simplificar las estructuras y de obtener la conectividad atómica correcta con el programa *TOPOS 4.0*, se han considerado únicamente los grupos fosfito, y se han eliminado los grupos pseudotetraédricos desordenados, ya que los primeros presentan factores de ocupación mayores a los segundos.

Debido al desorden posicional existente entre las ciclohexilaminas y las moléculas de agua de cristalización en la fase *PVC6*, se han calculado sus  $VDP$  por separado (Figura III.19(a)). El método consiste en registrar los datos del volumen que ocupa el  $VDP$  de cada átomo y la multiplicidad del mismo, calculando el volumen total que ocupa cada solvente en la celda unidad. Considerando un factor de ocupación de 1.0 para la ciclohexilamina, el volumen teórico que ocuparía la misma sería igual a  $1911.8 \text{ \AA}^3$ , muy cercano al calculado con el programa PLATON, igual a  $1941.8 \text{ \AA}^3$ . Sin embargo, las ciclohexilaminas presentan un factor de ocupación de 0.55, por lo que el volumen real que ocupan es de  $1051.5 \text{ \AA}^3$ . Considerando que los huecos estuvieran totalmente ocupados por las moléculas de agua de cristalización (O(W1), O(W2) y O(W3)), el volumen teórico calculado sería igual a  $989.2 \text{ \AA}^3$ , alrededor de la mitad del espacio vacío en los huecos. Teniendo en cuenta los factores de ocupación de cada una de las moléculas de agua, la suma de sus volúmenes es igual a  $206.6 \text{ \AA}^3$ . Por lo tanto, sumando el volumen ocupado por las ciclohexilaminas y el ocupado por las moléculas de agua de cristalización da un total de  $1258.1 \text{ \AA}^3$ , que es igual a un 65% del volumen potencialmente ocupable por solvente.

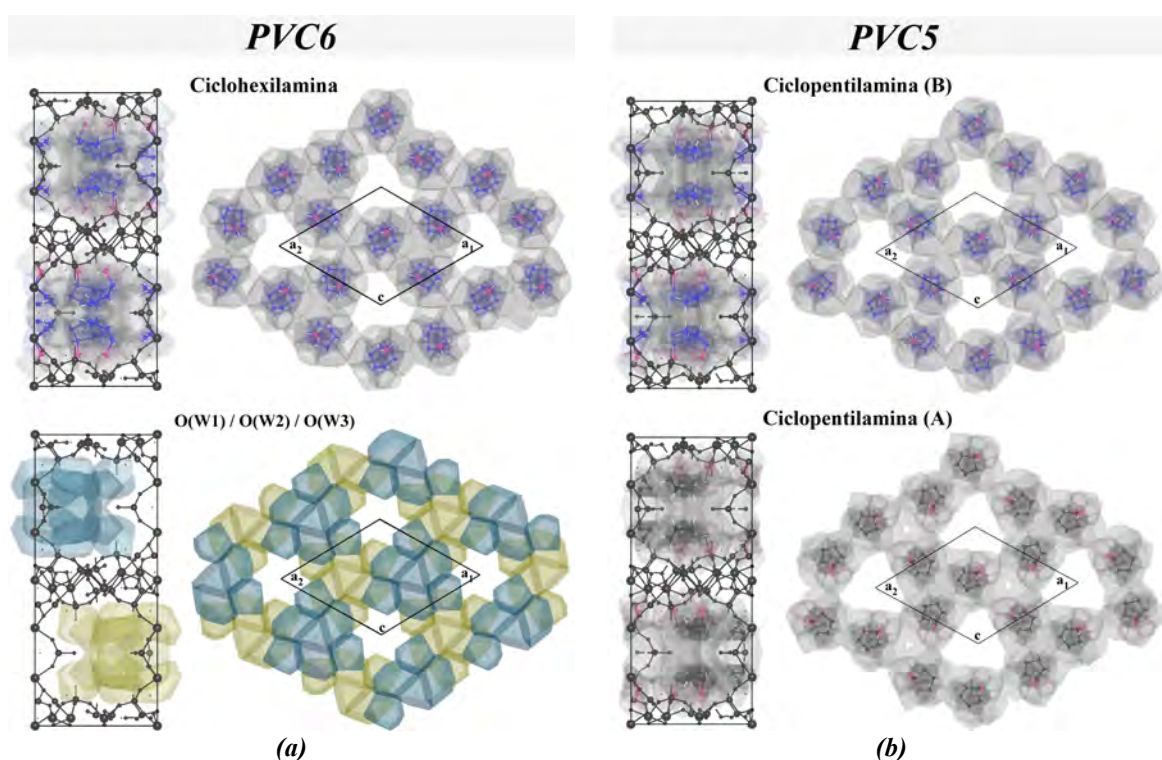
---

<sup>27</sup> Serezhkin V. N., Pushkin D. V., Serezhkina L. B., *Crystallogr. Rep.*, **55(4)**, 597, 2010.



En la fase *PVC5*, las únicas especies que ocupan los huecos son las ciclopentilaminas, pero dado el desorden estático que presentan las mismas se han calculado por separado los VDP de las ciclopentilaminas en conformación *A* y en conformación *B* (Figura III.19(b)). Considerando un factor de ocupación de 1.0 para las ciclopentilaminas, el volumen teórico calculado está en torno a  $1770 \text{ \AA}^3$ , para ambas conformaciones, cercano al calculado con el programa PLATON, igual a  $1851.1 \text{ \AA}^3$ . Sin embargo, las ciclopentilaminas presentan un factor de ocupación de 0.55, ocupando un volumen real de alrededor de  $973 \text{ \AA}^3$ , lo que es igual a un 52.6 % del volumen potencialmente ocupable por solvente. Como es lógico, el volumen ocupado por las ciclopentilaminas es prácticamente el mismo en las conformaciones *A* y *B*; sin embargo, las redes hexagonales de huecos que forman, presentan formas diferentes.

En la vista de la estructura paralela al eje *c*, se observa que la ciclohexilamina en la fase *PVC6*, adopta la conformación de tipo *A* de la ciclopentilamina en la fase *PVC5*, generando una red hexagonal de huecos, con una morfología similar.



**Figura III.19.** Representación de los VDP de las especies que actúan como solvente en los huecos de las estructuras de las fases (a) *PVC6* y (b) *PVC5*.

### **III. 4. ESTUDIO TÉRMICO**

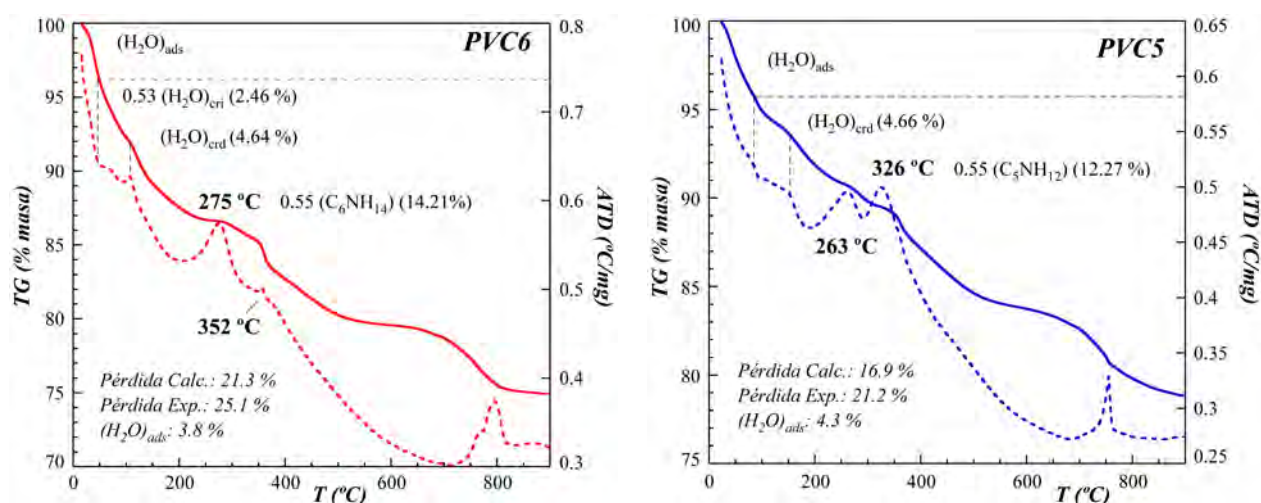
Se han descrito las pérdidas de masa que experimentan las muestras en función de la temperatura mediante ensayos termogravimétricos. A su vez, se ha estudiado la evolución estructural con el calentamiento y el límite térmico de los compuestos mediante termodiffractometría.

#### **III.4.1. Análisis Termogravimétrico**

El análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en atmósfera de aire.

En la Figura III.20 se muestran los termogramas con las curvas TG y ATD de los compuestos *PVC6* y *PVC5*. El primer descenso en las curvas TG de los compuestos se asocia con la pérdida de moléculas de agua adsorbidas. Posteriormente, en el compuesto *PVC6*, se produce la pérdida de las moléculas de agua de cristalización, O(W1), O(W2) y O(W3), observado en la curva ATD, a unos 50 °C, como un punto de inflexión. A una temperatura ligeramente superior, a unos 110 °C, comienza la eliminación de la molécula de agua de coordinación ligada al átomo O(6W), también marcada con un descenso en la curva ATD. Sin embargo, en el compuesto *PVC5*, tras la eliminación de las moléculas de agua adsorbidas, comienza la eliminación de la molécula de agua coordinada con dos descensos en la curva ATD a unos 90 y 150 °C. Posteriormente, se produce el comienzo de la destrucción de las moléculas orgánicas con dos procesos de rotura de enlaces C-C y C-N, marcados en la curva ATD con dos máximos exotérmicos situados a 275 y 352 °C y, a 263 y 326 °C, en los compuestos *PVC6* y *PVC5*, respectivamente. A 795 °C en el compuesto *PVC6* y a 750 °C en el *PVC5*, se observan sendos máximos exotérmicos asociados a la cristalización de los residuos inorgánicos.

La caracterización de dichos residuos, por difracción de rayos X, no ha sido posible, debido a que durante el tratamiento térmico las muestras han difundido en la navicilla de alúmina impidiendo su recuperación.



**Figura III.20.** Curvas termogravimétricas (TG) y de análisis térmico diferencial (ATD) de las fases PVC6 y PVC5, desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Se muestran datos de porcentajes teóricos de pérdida de las especies eliminadas en el proceso de calentamiento.

Finalmente, el porcentaje de masa total perdido por cada compuesto está en perfecto acuerdo con la suma de los porcentajes calculados a partir de las fórmulas químicas de los mismos. La menor pérdida de masa experimentada por el compuesto PVC5 es congruente con la inexistencia de moléculas de agua de cristalización en el mismo.

### III.4.2. Análisis Termodifracométrico

Los termodifractogramas de las fases estudiadas se han registrado en un difractómetro Brucker D8 Advance equipado con cámara de alta temperatura (Paar Physica TCU2000) con placa de platino para las muestras y detector Vantec unidimensional de alta velocidad con 3° de apertura angular. Los diagramas de difracción de rayos X sobre muestra policristalina se han recogido, en atmósfera de aire, desde 30 °C hasta 795 °C, en intervalos de 15 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 9 °C/min. Los difractogramas se han medido empleando un paso de 0.033° en 2θ y un tiempo de conteo de 0.4 seg. por paso.

Los máximos de difracción de las fases iniciales se observan en los termodifractogramas hasta los 120 y 180 °C en los compuestos PVC6 y PVC5, respectivamente. A partir de estas temperaturas, los compuestos se convierten en amorfos, marcando sus límites de estabilidad térmica. A partir de 675 y de 630 °C de temperatura en

los compuestos *PVC6* y *PVC5*, comienzan a cristalizar los residuos inorgánicos consistentes en los dos casos, en un fosfato de vanadilo,  $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ <sup>28</sup>, (I-42d (122),  $a = 10.9900 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.2580 \text{ \AA}$ ) el cual sufre una transformación estructural al grupo espacial  $C2/c$  (15)<sup>29</sup> ( $a = 15.1400 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.1950 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.5730 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 126.54^\circ$ ), por efecto de la temperatura. Además, se observan algunos pequeños máximos adicionales (?) pertenecientes a otras fases minoritarias que no se han logrado identificar (Figura III.21).

En la parte derecha de la Figura III.21, se muestra en detalle la evolución térmica de las reflexiones (013), (004), (110) y (111). Si prestamos especial atención a la evolución de la reflexión (004) en el compuesto *PVC6*, se puede observar cómo ésta se desplaza de forma continua y progresiva hacia ángulos  $2\theta$  mayores con el aumento de la temperatura hasta los  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo que sugiere una disminución del parámetro  $c$ . En el compuesto *PVC5*, este desplazamiento hacia ángulos  $2\theta$  mayores es muy leve hasta los  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , produciéndose a partir de esta temperatura y hasta los  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ , un cambio de tendencia hacia ángulos  $2\theta$  menores.

Con objeto de estudiar la evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda de la fase, se ha realizado un afinamiento cíclico mediante el programa FULLPROF<sup>30</sup>. Se ha realizado un afinamiento de perfil completo sin modelo estructural (Pattern Matching) del diagrama de difracción registrado a temperatura ambiente, observándose que el diagrama calculado recoge todas las reflexiones observadas. Durante el afinamiento cíclico se han afinado los parámetros de celda  $a$ ,  $c$  y los puntos del *background*.

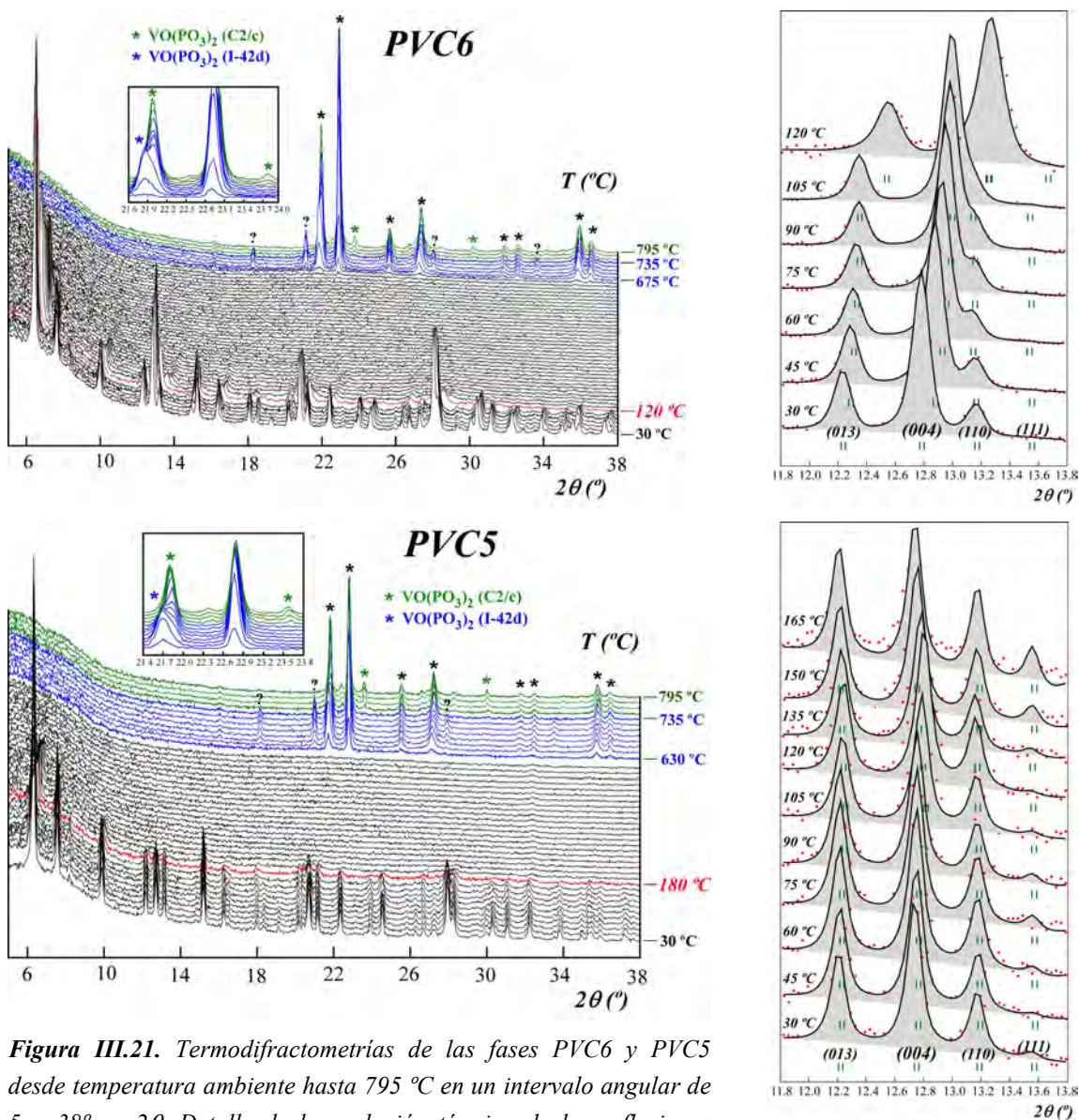
---

<sup>28</sup> Krasnikov V., Konstant Z., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **15**, 2164, **1979**. (Ficha PDF n° 44-66).

<sup>29</sup> Murashova E. V., Chudinova N. N., *Kristallografiya*, **39**, 145, **1994**. (Ficha PDF n° 1-77-995).

<sup>30</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns", **1994**.





**Figura III.21.** Termodifracometrías de las fases PVC6 y PVC5 desde temperatura ambiente hasta 795 °C en un intervalo angular de 5 a 38° en  $2\theta$ . Detalle de la evolución térmica de las reflexiones (013), (004), (110) y (111).

En la Figura III.22 se muestran las evoluciones térmicas de los parámetros de celda afinados, así como los datos obtenidos a partir del estudio de difracción en monocristal a las temperaturas de 100 y 298 K.

Cabe destacar que aunque las estructuras de los dos compuestos son similares, se comportan de forma diferente frente al calentamiento, debido a la presencia de moléculas de agua de cristalización en el compuesto PVC6 y a la ausencia de ellas en el compuesto PVC5.

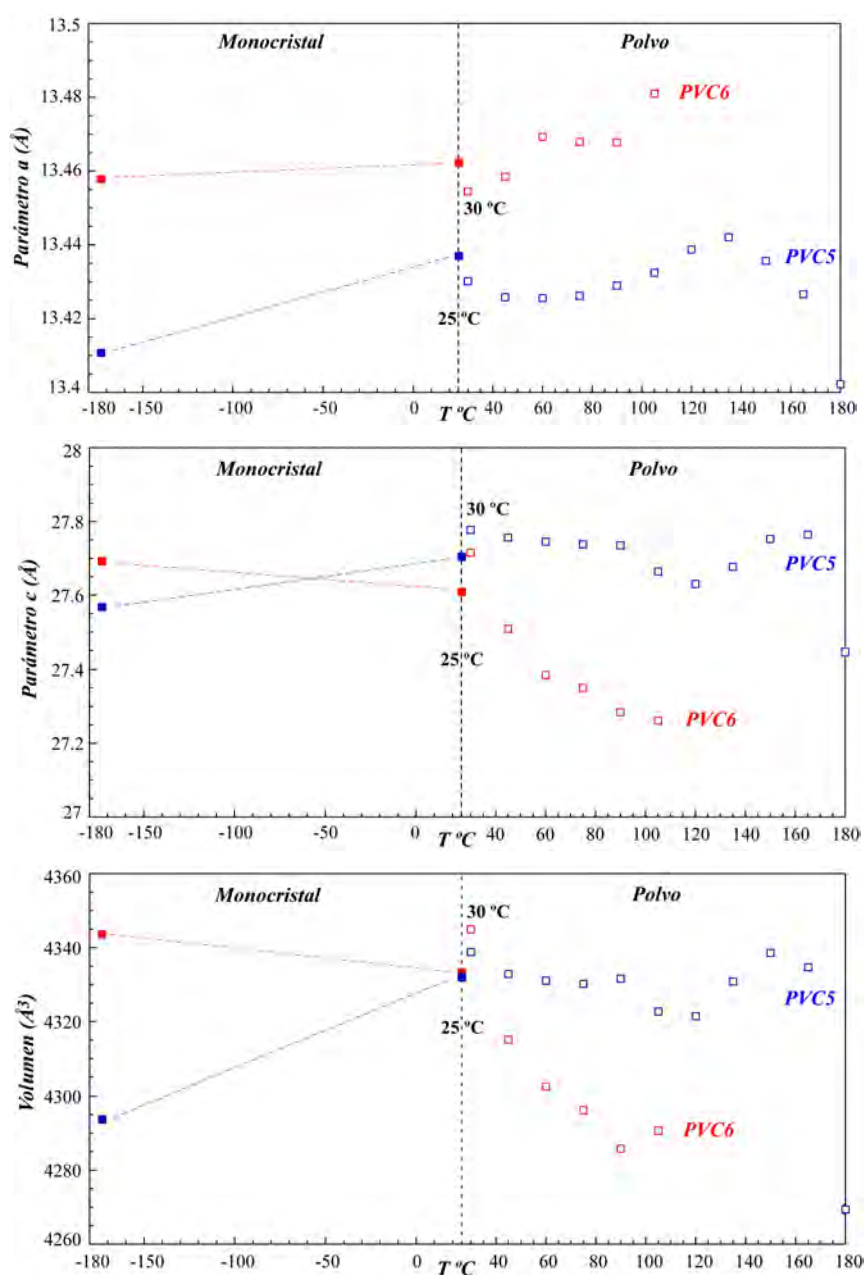


Figura III.22. Evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda, de las fases PVC5 y PVC6.

La evolución térmica del parámetro  $a$  en el compuesto  $PVC6$  muestra un patrón escalonado, aumentando desde temperatura ambiente hasta 60 °C, permaneciendo prácticamente igual hasta los 90 °C, aumentando de nuevo hasta un valor máximo de 13.481 Å y, finalmente a 120 °C, disminuyendo bruscamente a 13.371 Å, temperatura a la cual el compuesto es muy poco cristalino. En el compuesto  $PVC5$ , el parámetro  $a$ , presenta una tendencia suavizada, disminuyendo hasta los 60 °C, aumentando progresivamente hasta los 135 °C y, finalmente, disminuyendo hasta un valor 13.427 Å a los 165 °C.

El parámetro  $c$  disminuye en todo el intervalo de temperaturas de estabilidad del compuesto *PVC6* hasta un valor de 27.261 Å a los 105 °C. Sin embargo, en el compuesto *PVC5*, el parámetro  $c$  disminuye ligeramente hasta los 90 °C, haciéndolo de una forma más brusca hasta los 120 °C y aumentando de nuevo hasta 27.765 Å, valor muy próximo al que presenta a temperatura ambiente (27.777 Å). Los volúmenes de las dos fases están fuertemente condicionados por los comportamientos del parámetro  $c$ , presentando, en ambos casos, tendencias de evolución térmica muy similares.

En cuanto a los parámetros de celda obtenidos del estudio de difracción en monocristal, en el compuesto *PVC6* siguen más o menos las tendencias observadas a partir del afinamiento cíclico en polvo. El parámetro  $a$ , aunque se puede considerar constante, aumenta ligeramente desde 13.458 Å a 13.462 Å, desde -173 °C hasta temperatura ambiente. El parámetro  $c$  disminuye ligeramente desde 27.693 Å a 27.609 Å y por consiguiente, también lo hace el volumen desde 4343.6 Å<sup>3</sup> a 4333.3 Å<sup>3</sup>, en el mismo intervalo de temperaturas. En cambio, en el compuesto *PVC5*, todos los parámetros de celda experimentan una expansión térmica positiva considerando los valores obtenidos a partir del estudio de difracción de rayos X en monocristal a -173 °C y a temperatura ambiente.

Por lo tanto, la fase *PVC6* presenta una ligera expansión térmica negativa de su parámetro  $c$  y del volumen de celda desde temperatura ambiente hasta los 105 °C y, considerando los valores obtenidos en las medidas de difracción de rayos X en monocristal, también la experimenta en el intervalo de -173 °C hasta temperatura ambiente. Como se ha comentado anteriormente este fenómeno está totalmente ligado a la eliminación de las moléculas de agua de cristalización, O(W1), O(W2) y O(W3), presentes en los huecos de la estructura, por efecto de la temperatura. Los coeficientes de expansión térmica de los parámetros de celda de las dos fases no se han calculado debido a que no presentan variaciones lineales.

El compuesto de fórmula  $(\text{Hcha})_3(\text{H}_3\text{O})_{1+x}[\text{V}^{3+}_9(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_3)_{14-x}(\text{BO}_3)_x(\text{H}_2\text{PO}_3)_3].2\text{H}_2\text{O}$ <sup>31</sup> isoestructural a las fases *PVC6* y *PVC5*, mencionado en el apartado de síntesis, presenta

---

<sup>31</sup> Huang H-L., Wang S-L., *Chem. Commun.*, **46**, 6141, 2010.

una estabilidad térmica ligeramente mayor, situada a 215 °C. Lo interesante de esta fase es que al deshidratarla a 170 °C, cambia de un color verde claro a verde oscuro. Este cambio de color implica la oxidación de  $V^{3+}$  a  $V^{4+}$  durante el proceso de deshidratación. Mediante espectroscopia de absorción de rayos X, XANES, se observó que el proceso de oxidación-reducción es reversible. Las medidas de EPR ( $g(V^{4+}) = 1.98$ ) y de susceptibilidad magnética ( $\mu_{s.o.}(V^{3+}) = 2.828$ ;  $\mu_{s.o.}(V^{3+} - V^{4+}) = 1.732$ ), también confirmaron la presencia de  $V^{4+}$  en la fase deshidratada. Los autores interpretan que los grupos borato, que sustituyen parcialmente a los grupos  $HP(4)O_3$  en esta fase, juegan un papel importante en la estabilización del edificio inorgánico. Se considera que dichos grupos  $[HBO_3]^{2-}$  favorecen la formación de un enlace vanadilo,  $V=O$ , propio del vanadio en estado de oxidación 4+, en el proceso de deshidratación de la fase, dando lugar a las propiedades *redox* en estado sólido que se han comentado.

### **III.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO**

El estudio espectroscópico comprende la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia en la región del ultravioleta – visible (reflectancia difusa). Mediante la espectroscopia infrarroja aunque se ha confirmado la presencia del grupo  $(HPO_3)^{2-}$ , no ha sido posible identificar el resto de las especies aniónicas de fósforo, las cuales se dedujeron del estudio estructural. Por otra parte, en el espectro infrarrojo se ha observado la presencia de las moléculas orgánicas ciclohexilamina y ciclopentilamina, así como la existencia de moléculas de agua. La reflectancia difusa confirma el estado de oxidación 3+ del vanadio, así como aporta información acerca de sus entornos de coordinación.

#### **III.5.1. Espectroscopia Infrarroja**

Los espectros se han registrado en un espectrómetro JASCO FT-IR 6000 con transformada de Fourier, en el intervalo de números de onda de 4000 a 400  $cm^{-1}$  (Figura III.23). Para ello, se ha utilizado una pastilla de KBr con una concentración de un 1% de la fase de estudio.



La asignación de las bandas de los espectros correspondientes a las fases PVC6 y PVC5 se muestra en la Tabla III.4.

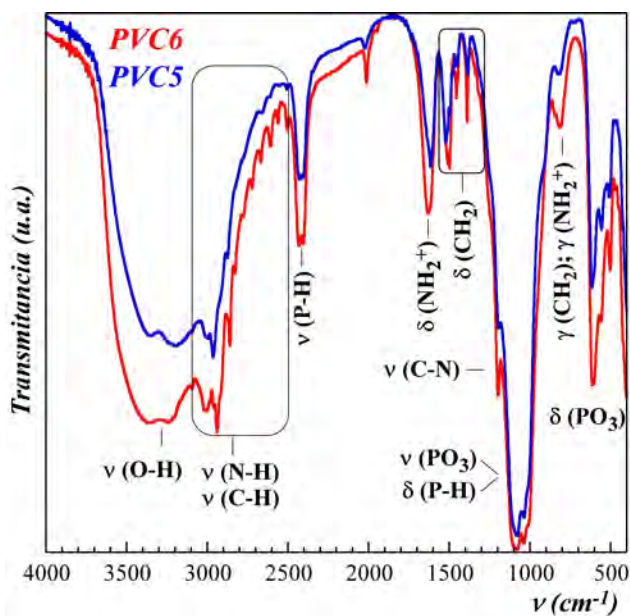


Figura III.23. Espectros infrarrojo correspondientes a las fases PVC6 y PVC5.

Tabla III.4. Asignación de las bandas de los espectros de infrarrojo de las fases PVC6 y PVC5.

	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	PVC6	PVC5
Molécula Orgánica	$\nu(\text{N-H}); \nu(\text{C-H})$	3010 <i>fa</i>	3000 <i>fa</i>
		2940 <i>fa</i>	2960 <i>fa</i>
		2860 <i>fs</i>	2875 <i>fs</i>
	$\delta(\text{NH}_2^+)$	1630 <i>ma</i>	1615 <i>ma</i>
	$\delta(\text{CH}_2)$	1510 <i>ma</i>	1515 <i>ma</i>
		1460 <i>ds</i>	1450 <i>ds</i>
1390 <i>ds</i>		1390 <i>ds</i>	
$\nu(\text{C-N})$	1195 <i>fs</i>	1190 <i>fs</i>	
$\gamma(\text{NH}_2^+); \gamma(\text{CH}_2)$	815 <i>da</i>	820 <i>da</i>	
Grupo Fosfita - Fosfato	$\nu(\text{P-H})$	2430 <i>ms</i>	2430 <i>ms</i>
		2406 <i>ms</i>	2410 <i>ms</i>
	$\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	1090 <i>fa</i>	1090 <i>fa</i>
	$\delta(\text{P-H})$	1038, 1010 <i>fs</i>	1035, 1000 <i>fs</i>
	$\delta_{\text{s}}(\text{PO}_3)$	607 <i>fa</i>	610 <i>fa</i>
$\delta_{\text{as}}(\text{PO}_3)$	560 <i>ms</i>	560 <i>ms</i>	
	504 <i>ms</i>	510 <i>ms</i>	

Las bandas se denotan como: *f* = fuerte, *m* = media, *d* = débil, *s* = estrecha, *a* = ancha,  $\nu$  = vibración de tensión,  $\delta$  = vibración de deformación.

Las dos bandas anchas situadas en torno a 3400 y 3200  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al modo vibracional de tensión del enlace O-H, posiblemente como mezcla de señales pertenecientes a las moléculas de agua adsorbidas por el compuesto, o por el KBr, y a las moléculas de agua de coordinación y de cristalización de los compuestos de estudio.

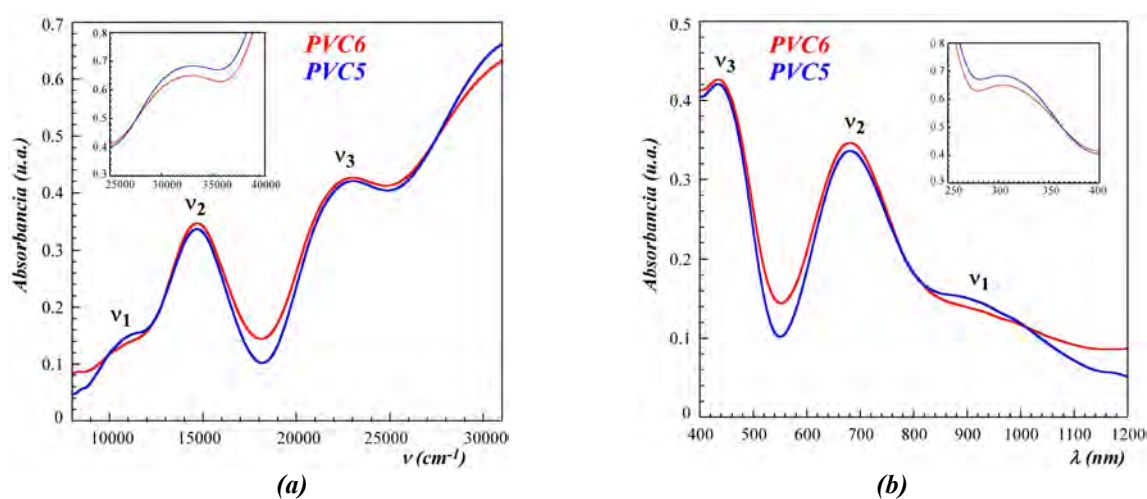
En la zona de 3100 a 2500  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra un grupo de bandas solapadas correspondientes a las vibraciones de tensión ( $\nu$ ) de los enlaces N-H y C-H, que forman las moléculas orgánicas ciclohexilamina y ciclopentilamina. En el compuesto *PVC6*, la estrechez y la separación equidistante de tales bandas, en este intervalo de frecuencias, confieren al espectro un aspecto de *diente de sierra*, mientras que en el compuesto *PVC5*, sólo son reseñables tres máximos, tal y como se muestran en la Tabla III.4. La banda de deformación ( $\delta$ ), de los grupos ( $\text{NH}_2^+$ ) aparece a 1630 y 1615  $\text{cm}^{-1}$ , en los compuestos *PVC6* y *PVC5* respectivamente, indicándose que la molécula orgánica está protonada y no coordinada al átomo metálico. Los grupos ( $\text{CH}_2$ ) en los dos compuestos están representados por un máximo principal situado en torno 1500  $\text{cm}^{-1}$  y un par de bandas débiles situadas a energías ligeramente inferiores. Hacia 1190  $\text{cm}^{-1}$  se sitúa una banda, muy solapada con los modos de vibración del grupo fosfito, correspondiente a la vibración de tensión ( $\nu$ ) del enlace C-N. Las partes orgánicas quedan representadas en la zona de menores energías por los modos de vibración de torsión ( $\gamma$ ) de los grupos ( $\text{NH}_2^+$ ) y ( $\text{CH}_2$ ).

En cuanto a la parte inorgánica de los dos compuestos, en torno a 2400  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda estrecha desdoblada en dos mínimos, correspondiente al modo vibracional de tensión ( $\nu$ ) del enlace P-H del fosfito. La banda ancha y de carácter fuerte situada hacia 1100  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los modos vibracionales de tensión asimétrica ( $\nu_{\text{as}}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$ , solapándose con las bandas de deformación ( $\delta$ ) del enlace P-H, en torno a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . A frecuencias más bajas, están presentes las bandas de deformación simétrica ( $\delta_{\text{s}}$ ) ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $\delta_{\text{as}}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$ , estas últimas representadas por dos mínimos situadas en torno a 560 y 510  $\text{cm}^{-1}$ .

### III.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)

Las medidas de reflectancia difusa de las fases PVC6 y PVC5 se han realizado en el Servicio Central de Análisis de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 (versión 1.12).

Los espectros de absorción de los dos compuestos presentan las dos bandas características del catión  $V^{3+}$  en un entorno octaédrico, centradas aproximadamente a 14700 y 22800  $cm^{-1}$  (Figura III.24). Estas bandas son las responsables del color verde que presentan los compuestos. Se ha empleado el diagrama de niveles de energía<sup>32</sup> correspondiente a un sistema con configuración electrónica  $d^2$  para realizar su asignación, lo que permite comprobar que las bandas corresponden a las transiciones permitidas de espín desde el estado fundamental  ${}^3T_{1g}({}^3F)$  hasta los estados excitados  ${}^3T_{2g}({}^3F)$  y  ${}^3T_{1g}({}^3P)$  (Figura III.25).

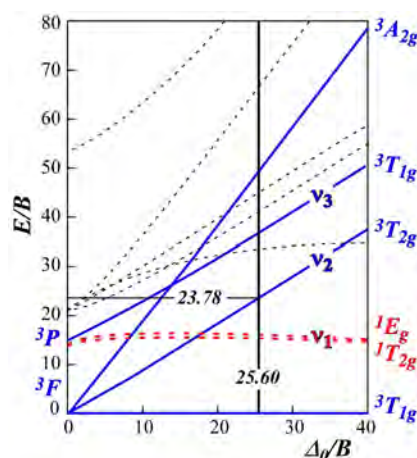


**Figura III.24.** Espectros de reflectancia difusa de las fases PVC6 y PVC5 en función (a) del  $n^{\circ}$  de onda ( $cm^{-1}$ ) y (b) de la longitud de onda (nm).

A 10900  $cm^{-1}$  existe una banda, bastante más débil que las asociadas a las transiciones permitidas, debida a la transición prohibida de espín entre el estado fundamental y los estados excitados  ${}^1E_{2g}({}^1D)$  y  ${}^1T_{2g}({}^1D)$ .

<sup>32</sup> Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 753, 1954.

En la región de números de onda de 28000 a 35000  $\text{cm}^{-1}$ , se aprecia un hombro ancho, de considerable intensidad, interpretado como el solapamiento de las bandas de absorción debidas a la transferencia de carga entre el catión metálico y el ligando orgánico y la posible presencia, calculada alrededor de 30400  $\text{cm}^{-1}$ , de la transición permitida de espín entre el estado fundamental  ${}^3T_{1g}({}^3F)$  y el estado excitado  ${}^3A_{2g}({}^3P)$ .



**Figura III.25.** Diagrama de niveles de energía para un sistema con configuración  $d^2$  y coordinación octaédrica. En color azul, se muestran las transiciones electrónicas permitidas y, en rojo, las prohibidas, observadas en los espectros de los compuestos PVC6 y PVC5.

En la Tabla III.5 se recogen las posiciones de las bandas observadas, asignadas a la transición electrónica correspondiente, junto con la ecuación utilizada para determinar el valor de  $Dq$  y de los parámetros de Racah,  $B$  y  $C$ .

**Tabla III.5.** Asignación de las bandas de reflectancia difusa y ecuación utilizada para la interpretación de las transiciones electrónicas de las fases PVC6 y PVC5.

Banda	Transición	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ecuación
$\nu_1$	${}^1E_g, {}^1T_{2g}({}^1D) \leftarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	917.4	10900	$1.5B - 5Dq + 2C - 9B^2/10Dq + 0.5(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
$\nu_2$	${}^3T_{2g}({}^3F) \leftarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	680.3	14700	$5Dq - 7.5B + 0.5(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
$\nu_3$	${}^3T_{1g}({}^3P) \leftarrow {}^3T_{1g}({}^3F)$	438.6	22800	$(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$

El valor de  $B$  y de  $Dq$ , se ha calculado a partir de las ecuaciones correspondientes a las transiciones permitidas de espín  $\nu_2$ , y  $\nu_3$ . A partir de estos datos, se ha obtenido el valor del parámetro de Racah  $C$ , sustituyendo  $B$  y  $Dq$  en la ecuación correspondiente a la transición prohibida de espín  $\nu_3$ . Los valores de Racah obtenidos son  $B = 623 \text{ cm}^{-1}$  y

$C = 3377 \text{ cm}^{-1}$ , con un parámetro  $Dq = 1594 \text{ cm}^{-1}$ . El valor de  $B$  es, aproximadamente, el 72 % del correspondiente al del ión libre<sup>33</sup> ( $861 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando un grado notable de covalencia para los enlaces V-O.

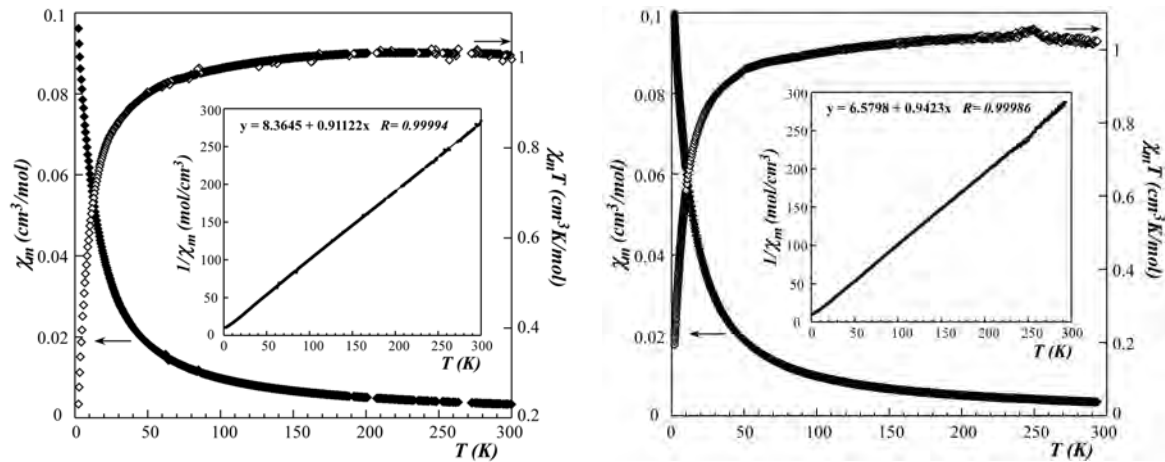
El parámetro  $B$  también puede calcularse, directamente, a partir del diagrama de niveles de energías de Tanabe-Sugano, para una configuración  $d^2$  (Figura III.25). La relación entre las dos primeras transiciones permitidas de espín está calculada como  $\nu_3/\nu_2$ ,  $22800/14700 = 1.551$ . Observamos que el punto en el eje horizontal del diagrama donde se cumple la relación anteriormente comentada, se corresponde con un valor de  $\Delta_0/B$  igual a 25.60. Los puntos donde se corta esta línea vertical con las líneas correspondientes a las transiciones permitidas de espín, nos proporcionan los valores de  $\nu_2/B$ , y  $\nu_3/B$  en el eje vertical. Por lo tanto, sabiendo que, por ejemplo,  $\nu_2/B = 23.78$  y  $\nu_2 = 14700$ , el valor de  $B$  calculado a partir de este método, sería igual a  $618 \text{ cm}^{-1}$ , valor muy próximo al calculado mediante las ecuaciones asignadas a las transiciones electrónicas. Finalmente, es posible calcular el valor de  $\Delta$ , que es igual a  $15825 \text{ cm}^{-1}$ .

### III.6. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

La variación térmica de la susceptibilidad magnética de las fases PVC6 y PVC5 se ha registrado en los modos de enfriamiento sin campo (ZFC) y enfriamiento con campo (FC) desde 300 hasta 5 K. Los campos aplicados y los modos en los que se han realizado las medidas, en las fases de estudio, son los siguientes: PVC6: 1KOe, FC y PVC5: 10KOe, ZFC. En la Figura III.26 se muestran las curvas  $1/\chi_m$ ,  $\chi_m$  y  $\chi_m T$  correspondientes a las medidas realizadas.

---

<sup>33</sup> Griffith J.S., "The Theory of Transition-Metal Ions", Cambridge University Press, Londres, 1964.



**Figura III.26.** Evolución térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , de su inversa  $1/\chi_m$  y del producto  $\chi_m T$ , desde 300 a 5 K, en los modos FC y ZFC, bajo campos aplicados de 1 KOe y 10 KOe, en las fases PVC6 y PVC5, respectivamente.

El comportamiento magnético de las dos fases es muy similar, así que se abordarán de forma conjunta. La evolución térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética sigue una ley de Curie-Weiss ( $1/\chi_m = (1/C_m)(T - \theta)$ ) a temperaturas superiores a 40 y 10 K en las fases PVC6 y PVC5, respectivamente. Las temperaturas de Weiss son negativas con valores de  $\theta = -9.2$  K (PVC6) y  $\theta = -7.0$  K (PVC5), lo que indica que las interacciones predominantes son de carácter antiferromagnético.

La susceptibilidad magnética molar aumenta al descender la temperatura, mientras que el producto  $\chi_m T$  disminuye. Los valores del producto  $\chi_m T$  a temperatura ambiente,  $1.006$  cm<sup>3</sup>K/mol (PVC6) y  $1.023$  cm<sup>3</sup>K/mol (PVC5), son congruentes con la existencia de 1.5 cationes V<sup>3+</sup> y concordantes con los deducidos a partir de la constante de Curie, igual a  $1.097$  cm<sup>3</sup>K/mol (PVC6) y  $1.061$  cm<sup>3</sup>K/mol (PVC5).

Dado que la constante de Curie está relacionada con el momento magnético efectivo, empleando la ecuación [III.1] se ha realizado un cálculo de dicho momento, así como del factor giromagnético  $g$ . Los momentos magnéticos efectivos calculados,  $2.42 \mu_B$  (PVC6) y  $2.38 \mu_B$  (PVC5), se encuentra ligeramente por debajo del intervalo habitual para el ión V<sup>3+</sup> ( $2.6 - 2.8 \mu_B$ ). Los valores de los factores giromagnéticos calculados, son igual a 1.71 (PVC6) y 1.68 (PVC5).

$$[\text{III.1}] \quad \mu_{\text{ef}} = (3k_B \chi_m T / N_A)^{1/2} = 2.828(C_m)^{1/2}; \quad \mu_{\text{ef}} = g(S(S+1))^{1/2}$$

$k_B$  = constante de Boltzman;  $S = 1$ .

La ausencia de un máximo observable a baja temperatura, en las curvas de susceptibilidad, puede ser explicable considerando un valor para la temperatura de Néel inferior a 5 K (temperatura más baja medida). El bajo valor de la  $T_N$  está asociado al pequeño valor del spin,  $S = 1$ , propio del catión  $V^{3+} (d^2)$ .

### **III.7. ENSAYOS CATALÍTICOS**

Las características cristaloquímicas de las fases *PVC6* y *PVC5* se consideraron propicias para su uso en procesos catalíticos. Concretamente, los compuestos se han probado como catalizadores *redox* en la reacción de oxidación del sustrato metil fenil sulfuro, a temperatura ambiente. Se ha demostrado que se comportan como catalizadores homogéneos, ya que sólo son activos cuando se encuentran disueltos.

En el Capítulo IV, también se presentan los ensayos catalíticos realizados con el compuesto estudiado en el mismo, el cuál resultó comportarse como un catalizador heterogéneo con una alta eficacia y selectividad en la oxidación del metil fenil sulfuro.

Por ello, los resultados obtenidos con los catalizadores *PVC6* y *PVC5* se muestran en el Capítulo IV, como un estudio comparativo con el compuesto estudiado en dicho capítulo, en relación a porcentajes de conversión para la reacción anteriormente citada.





## ***CAPÍTULO IV***

---

---

***Fosfito 2D de V(III) con 2-metilpiperazina***

---

---



La gran variedad de arquitecturas estructurales, mono-, bi- y tridimensionales, mostrada por la familia de fosfatos y otros compuestos relacionados, con estructuras abiertas <sup>1</sup>, tiene su origen, principalmente, en la utilización de compuestos orgánicos que actúan como agentes directores de la estructura (SDAs). Existen estudios previos, acerca del efecto de las SDAs en el tipo estructural resultante, centrados en la forma del sistema de enlaces de Van der Waals de las plantillas <sup>2</sup>. Sin embargo, la posibilidad de que varias estructuras se formen con la misma amina y de que la misma estructura se origine mediante diferentes aminas <sup>3</sup>, arroja ciertas incógnitas acerca del papel de las mismas. De hecho, una amina, en contadas ocasiones, actúa como verdadero *template* <sup>4</sup>; ésto es, rara vez presenta una especificidad tal, que una única estructura resultante refleja la naturaleza geométrica y electrónica de la misma. De ahí, que en muchas ocasiones, el método más utilizado en la búsqueda de nuevos arquetipos microporosos es la modificación, a modo de prueba-error, de diferentes moléculas.

Se ha realizado una búsqueda de compuestos fosfatados con la molécula orgánica 2-metilpiperazina, dando cuenta de la existencia de hidrogenofosfatos de berilio (II) <sup>5</sup>, cobalto (II) <sup>6</sup> y zinc (II) <sup>7</sup> monodimensionales y, de aluminofosfatos <sup>8</sup> y, oxalatofosfatos de Fe(II) <sup>9</sup> y Ga(III) <sup>10</sup> bidimensionales. Además, se ha observado que existe un arseniato de vanadilo templado con dicha amina, el cual se comporta como un excelente catalizador hacia la formación de sulfóxidos <sup>11</sup>.

Por lo tanto, dada la inexistencia de fosfitos *orgánicamente templados* con la molécula orgánica 2-metilpiperazina, se ha utilizado dicha molécula para sintetizar, solvotermalmente, el fosfito laminar de V(III), *PV2mpip*, el cual ha sido analizado como catalizador en diferentes reacciones de oxidación de sulfuros.

<sup>1</sup> Cheetham A. K., Ferey G., Loiseau T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3268, 1999.

<sup>2</sup> Gies H., Marler B., *Zeolites*, **12**, 42, 1992.

<sup>3</sup> Choudhury A., Natarajan S., Rao C. N. R., *Inorg. Chem.*, **39**, 4295, 2000.

<sup>4</sup> Lawton S. L., Rohrbaugh W. J., *Science*, **247**, 1319, 1990.

<sup>5</sup> Guo M., Yu J., Li J., Li Y., Xu R., *Inorg. Chem.*, **45**, 3281, 2006.

<sup>6</sup> Neeraj S., Rao C. N. R., Cheetham A. K., *J. Mater. Chem.*, **14**, 814, 2004.

<sup>7</sup> Christensen A. N., Bareges A., Nielsen R. B., Hazell R. G., Norby P., Hanson J. C., *J. Chem. Soc., Dalton T.*, 1611, 2001.

<sup>8</sup> Tuel A., Gramlich V., Baerlocher Ch., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **56**, 119, 2002.

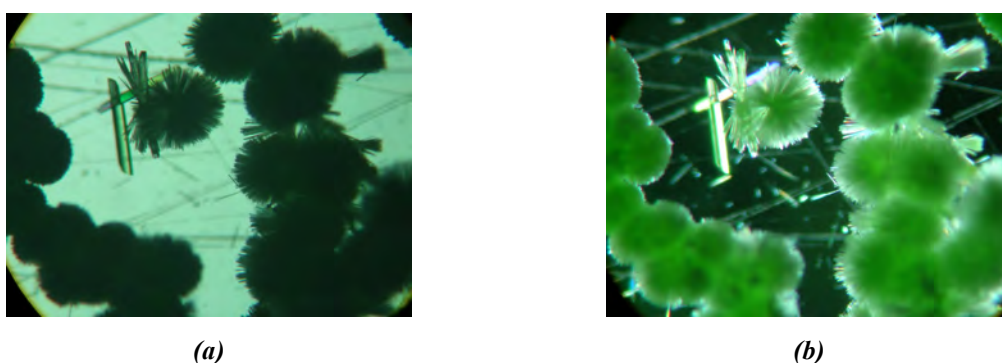
<sup>9</sup> Chang W.-J., Lin H.-M., Lii K.-H., *J. Solid State Chem.*, **157**, 233, 2001.

<sup>10</sup> Lii K.-H., Chen C.-Y., *Inorg. Chem.*, **39**, 3374, 2000.

<sup>11</sup> Berrocal T., Mesa J. L., Pizarro J. L., Bazán B., Iglesias M., Aguayo A. T., Arriortua M. I., Rojo T., *Chem. Commun.*, 4738, 2008.

### IV.1. SÍNTESIS

El compuesto  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$  (*PV2mpip*)<sup>12</sup> se ha sintetizado en condiciones solvotermales suaves, utilizando 7.5 mmol de ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ) y 0.3 mmol de cloruro de vanadio (III) ( $VCl_3$ ). Tras disolver las cantidades correspondientes en una mezcla de 25 ml de etanol y 5 ml de  $H_2O$ , se ha aumentado el pH de la disolución hasta un valor de 4.5, añadiendo 0.51 g (5.09 mmol) de la molécula orgánica 2-metilpiperazina ( $C_5N_2H_{12}$ ). La mezcla de reacción se ha introducido en un recipiente de teflón alojándolo en una carcasa metálica de acero inoxidable, la cual se ha colocado en una estufa a 200 °C durante 3 días. Tras el tiempo de reacción, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. El producto de cristalización obtenido, en forma de ramilletes de fibras finas y de cristales prismáticos aislados, se ha lavado con  $H_2O$  y acetona y se ha dejado secar al aire (Figura IV.1)



**Figura IV.1.** Fotografías del compuesto  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ , en ramilletes de fibras finas y cristales prismáticos alargados, obtenidas en lupa binocular (a) sin nicoles cruzados y (b) con nicoles cruzados.

La utilización del  $VCl_3$  es esencial en la consecución del compuesto, debido a la fuerte solubilidad en  $H_2O$  de este cloruro. La disolución, en estas condiciones hidrotermales, de otra fuente de vanadio (III) alternativa, como es el  $V_2O_3$ , no es completa por lo que no se llega a obtener ningún tipo de producto cristalino. La temperatura de síntesis debe alcanzar, como mínimo, los 200 °C para garantizar la cristalización del

<sup>12</sup> Orive J., Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T., “XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino: Cristalografía. Aplicaciones Industriales”, Torremolinos (Málaga), 2008.

compuesto, mientras que el aumento del tiempo por encima de los 3 días, es una variable que no mejora la cristalización del compuesto.

La utilización de un codisolvente, que genere una presión de vapor mayor en el recinto de reacción, es decisiva, consiguiéndose el compuesto a partir de una relación de H<sub>2</sub>O:Etanol de 1:1. El aumento del volumen de etanol hasta 25 ml respecto a 30 ml (volumen total de mezcla) mejora la calidad de los cristales obtenidos. El uso de metanol en lugar de etanol desencadena la aparición de una fase amorfa y, aunque con butanol se obtiene el compuesto con una cristalinidad similar a la que se obtiene con etanol, se consigue una mayor reproducibilidad de los ensayos con este último disolvente.

El aumento de la concentración de VCl<sub>3</sub> provoca la oxidación del grupo fosfito, formándose un fosfato hidratado, de fórmula V(PO<sub>4</sub>).H<sub>2</sub>O<sup>13</sup>, y la aparición de una fase amorfa. El compuesto se logra en un intervalo de pH de 2 a 5, considerándose el valor de 4.5 como óptimo para su síntesis.

## ***IV.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA***

Una vez realizada la síntesis del compuesto descrito, se procede a describir la caracterización del mismo mediante: medida de densidad, análisis químico y difracción de rayos X en muestra policristalina.

### ***IV.2.1. Densidad del Material***

Las medidas de la densidad del compuesto realizadas por el método de flotación y utilizando un monocristal, han dado como resultado un valor de 1.931(2) g/cm<sup>3</sup>, en buen acuerdo con la densidad calculada a partir del estudio estructural (Apartado IV.3.1).

---

<sup>13</sup> El Badraoui A., Pivan J.Y., Maunaye M., Pena O., Louer M., Louer D., *Ann. Chim. (Paris)*, **23**, 97, 1998.

### IV.2.2. Análisis Químico

El porcentaje de vanadio presente en el compuesto se ha determinado mediante Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES), mientras que los porcentajes en peso de carbono, nitrógeno e hidrógeno se han determinado mediante análisis elemental (Tabla IV.1).

El análisis elemental ha permitido determinar la cantidad de molécula orgánica presente en el compuesto. Los datos obtenidos del análisis químico coinciden con la fórmula propuesta a partir del estudio de difracción de rayos X en monocristal.

**Tabla IV.1.** Datos de ICP y de análisis elemental de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ .

	V (%)	C (%)	N (%)	H (%)
<i>Experimental</i>	18.4(5)	10.7(6)	4.0(6)	4.0(2)
<i>Calculado</i>	18.2	10.7	5.0	4.0

### IV.2.3. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina

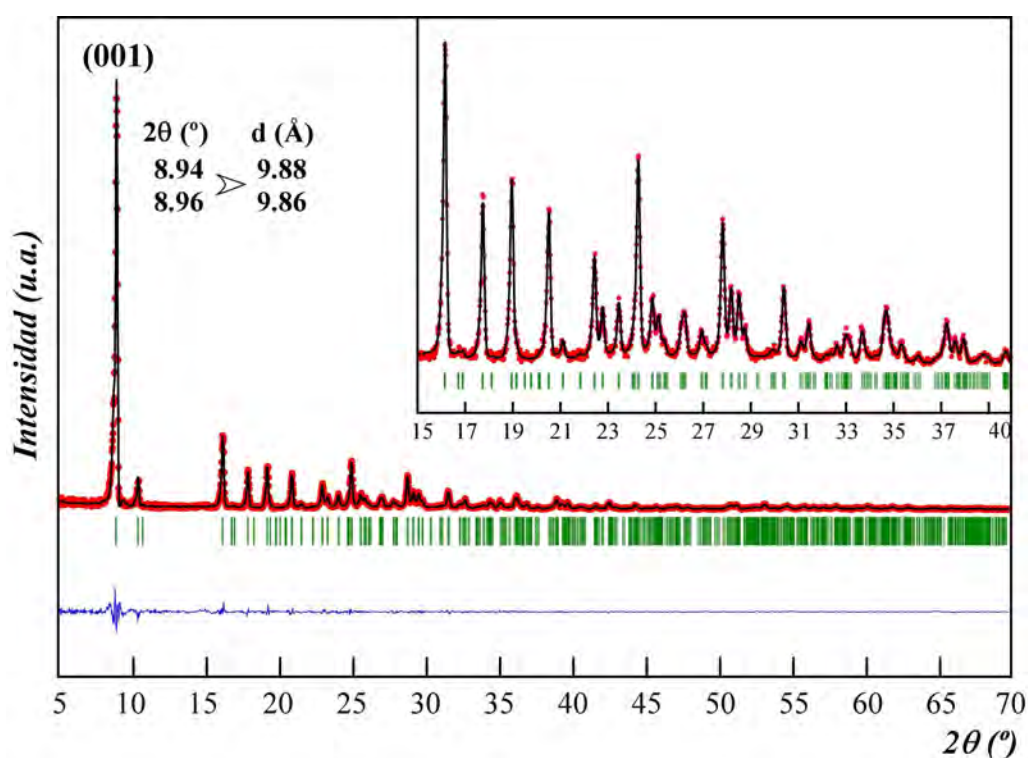
La técnica de caracterización por difracción de rayos X ha sido la más utilizada para el estudio de las fases cristalinas. Después de realizar cada una de las síntesis, se caracteriza el producto obtenido, determinándose la pureza de las fases cristalizadas.

Se ha realizado un diagrama de difracción de rayos X en muestra policristalina del compuesto  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ , en un difractómetro Philips PW1710, equipado con anticátodo de cobre ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). El difractograma obtenido, al cual se le ha realizado una corrección de la ventana variable del instrumento, se ha intentado indexar mediante los programas TREOR<sup>14</sup> y DICVOL<sup>15</sup>, sin obtener una celda concluyente. Con objeto de determinar la pureza de la fase obtenida para la posterior caracterización de la misma, realizamos el afinamiento de perfil completo sin modelo estructural (*Pattern*

<sup>14</sup> Werner P., Eriksson L., Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367, 1985.

<sup>15</sup> Boulitf A., Louër D., *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 987, 1991.

*Matching*<sup>16</sup>) con la celda del compuesto obtenida a partir del estudio por difracción de rayos X en monocristal (Apartado IV.3.1), utilizando el grupo de Laue -1. Se han afinado las variables del desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro, los parámetros de celda, la forma, anchura a media altura (U, V, W, X) y los parámetros de asimetría de los máximos de difracción, llegando a un buen acuerdo entre los difractogramas observado y calculado, tal y como se puede apreciar en la Figura IV.2.



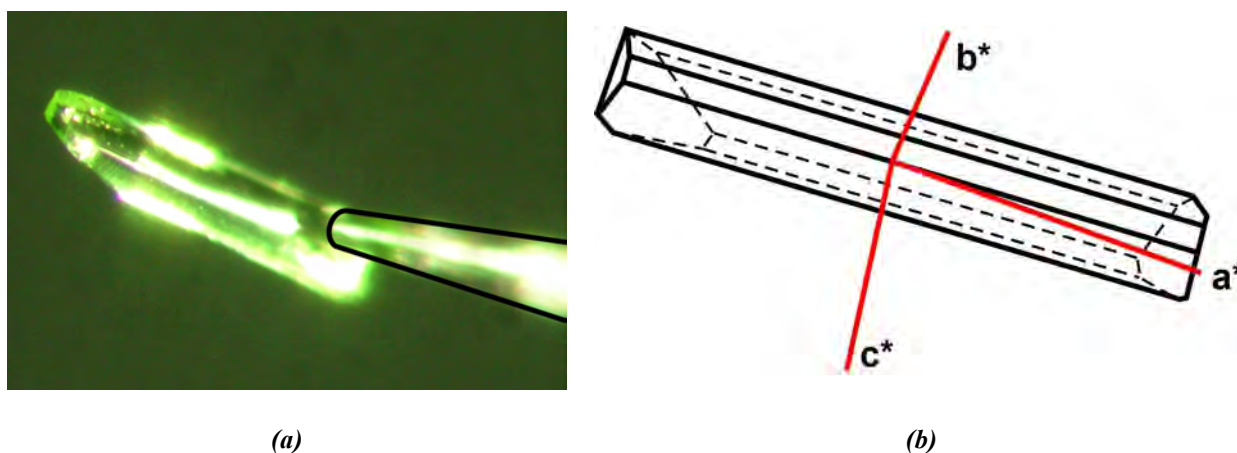
**Figura IV.2.** Análisis de perfil completo, sin modelo estructural, del difractograma de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ . En el recuadro interior se muestra, más detallado, el ajuste del afinamiento en el intervalo de 15 a 40° en  $2\theta$ .

La información preliminar que se logra a partir de este estudio es, en principio, la naturaleza bidimensional de la fase, caracterizada por la presencia de una reflexión (001) mucho más intensa que el resto de los máximos.

<sup>16</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns", 1994.

### IV.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL

La fase *PV2mpip* se ha analizado por difracción de rayos X sobre monocristal (Figura IV.3). Se ha seleccionado un cristal prismático elongado de entre la mayoría de agregados fibroso-radiales obtenidos como producto cristalino (ver Figura IV.3).



**Figura IV.3.** (a) Fotografía obtenida con luz reflejada del monocristal sometido a difracción de rayos X.  
(b) Morfología y dimensiones del cristal: 0.546 x 0.105 x 0.080 mm.

El individuo cristalino seleccionado extingüía completamente bajo una luz polarizada y carecía de grietas ó inclusiones en su interior.

#### IV.3.1 Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural

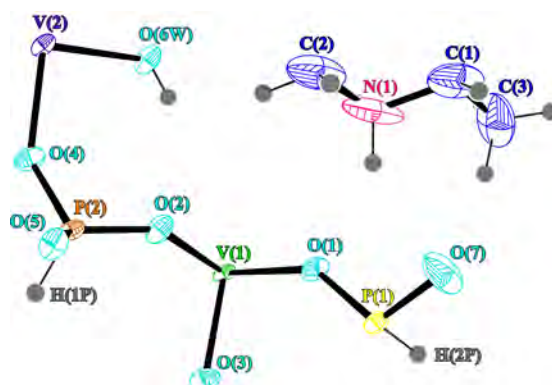
La toma de datos se ha realizado a temperatura ambiente en un difractómetro automático Oxford Diffraction XCALIBUR2, dotado de un tubo de rayos X con anticátodo de molibdeno ( $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

A partir de una toma de datos de 5 minutos de duración, se han obtenido los parámetros de celda, se ha evaluado la calidad del cristal y se han optimizado los tiempos de exposición en el programa de toma de datos final.

La estructura del compuesto se ha resuelto en el grupo espacial triclinico P-1, utilizándose métodos directos, mediante el programa de cálculo SHELXS97. Se han localizado dos átomos de vanadio, en posición especial, y dos de fósforo en posición general. Posteriormente, mediante sucesivas síntesis de Fourier realizadas con el programa SHELXL97, se han obtenido siete posiciones atómicas generales pertenecientes a los



átomos de oxígeno del fragmento estructural inorgánico y los tres átomos de carbono y el nitrógeno, todos ellos en posición general, de la mitad del catión orgánico. El factor de ocupación del átomo de carbono y los hidrógenos pertenecientes al grupo metilo,  $-CH_3$ , se han afinado como variable libre convergiendo a un valor próximo a 0.5. A continuación, se han localizado los átomos de hidrógeno pertenecientes al grupo fosfito y a la molécula de agua coordinada a los octaedros de vanadio. Mientras que la distancia P(1)-H(1) se ha mantenido libre durante los afinamientos, la correspondiente al enlace P(2)-H(2) se ha fijado a un valor de 1.35(1) Å por presentar valores demasiado altos. A su vez, se ha fijado la geometría de la molécula de agua coordinada con valores de 0.85(1) Å para las distancias O(6W)-H(6A) y O(6W)-H(6B) y, a un valor de 1.35(2) Å, la distancia entre los átomos de hidrógeno. El afinamiento final se ha realizado utilizando factores de temperatura anisotrópicos para todos los átomos, excepto para los de hidrógeno que se han mantenido como isotrópicos (Figura IV.4).



**Figura IV.4.** Unidad asimétrica del compuesto  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ .

Los procesos de resolución y afinamiento estructural se han llevado a cabo mediante el sistema de programas WINGX (versión 1.70.01). En la Tabla IV.2, se muestran los parámetros cristalográficos, así como algunas características del afinamiento estructural.

**Tabla IV.2.** Parámetros cristalográficos, condiciones de medida y afinamiento estructural, obtenidos para la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$  (PV2mpip).

### Datos Cristalográficos

Fórmula	$(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial, N°	P-1 (n° 2)
Unidades Fórmula, Z	2
Masa Molecular (g/mol)	280.0
a, b, c (Å)	5.2403(1), 9.2240(3), 10.8060(4)
$\alpha, \beta, \gamma$ (°)	112.901(4), 95.506(2), 90.995(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	478.08(3)
F(000)	283
$\rho$ (obs), $\rho$ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	1.931(2), 1.942

### Medidas

Radiación ( $\lambda$ (Å))	0.71073
Temperatura (K)	298(2)
Corrección de Absorción (T <sub>mín</sub> /T <sub>máx</sub> )	Integración: 0.679 / 0.913
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.378
Tamaño del Cristal (mm)	0.546 x 0.105 x 0.080
Intervalo de $2\theta$ (°), Completitud (%)	$3.73 \leq \theta \leq 26.73$ , 98.7
Intervalo $h k l$	$h \pm 6, k \pm 11, l \pm 13$
N° de Reflexiones Medidas	13363
N° de Reflexiones Independientes	2012
R (int) / R(sigma)	0.0287 / 0.0171
N° de Reflexiones Observadas [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	1730

### Afinamiento estructural

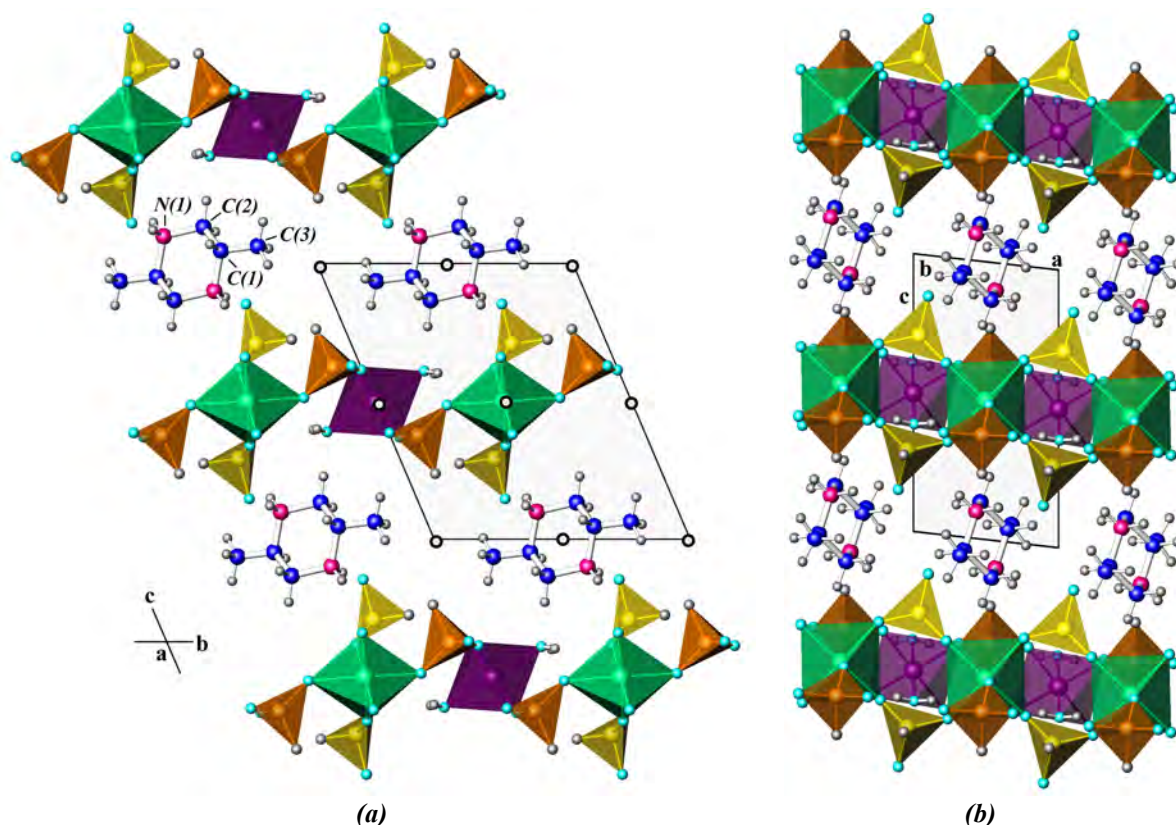
Datos / Parámetros / Restricciones	2012 / 147 / 4
R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1= 0.0327, wR2= 0.0925
R [todos los datos]	R1= 0.0382, wR2= 0.0974
Factor de Pesada	x = 0.0685; y = 0.1628
Bondad del Ajuste (GOOF)	1.083
Máx. y Mín. Dif. Mapa Fourier (e.Å <sup>-3</sup> )	0.898, -0.364

$$R1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}} \quad w = \frac{1}{\sigma^2(F_o) + (xp)^2 + yp} \quad p = \frac{|F_o|^2 + 2|F_c|^2}{3}$$

En las tablas cristalográficas mostradas en el Anexo A.IV se recogen las coordenadas atómicas y los factores térmicos equivalentes,  $U(eq)$  (Å<sup>2</sup>), y las distancias y ángulos de enlace de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ .

### IV.3.2. Descripción Estructural

La estructura, de naturaleza bidimensional, de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$  (Figura IV.5), está compuesta por capas inorgánicas aniónicas de fórmula  $[V(H_2O)(HPO_3)_2]^-$  dispuestas en el plano  $xy$ . Los cationes orgánicos se localizan en el espacio interlaminar estabilizando el edificio cristalino a través de enlaces de hidrógeno e interacciones iónicas (Figura IV.5).



**Figura IV.5.** Vista de la estructura bidimensional del compuesto  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$  a lo largo de las direcciones (a)  $[100]$  y (b)  $[010]$ .

Dentro de las capas inorgánicas (Figura IV.6), la conectividad entre octaedros tiene lugar por medio de grupos fosfito, compartiendo vértices. Los poliedros de coordinación tetraédricos  $[HP(1)O_3]$  comparten los átomos de oxígeno O(1) y O(3) con los octaedros  $[V(1)O_6]$ , mientras que los grupos  $[HP(2)O_3]$  comparten los átomos de oxígeno O(5) y O(4) con los octaedros  $[V(2)O_4(H_2O)_2]$  y el oxígeno O(2) con los octaedros  $[V(1)O_6]$ . El poliedro  $[V(2)O_4(H_2O)_2]$  presenta una molécula de agua coordinada, a través del átomo O(6W), generándose enlaces de hidrógeno, de tipo intracapa, con los oxígenos O(1), O(2) y O(3) (Figura IV.7 y Tabla A.IV.3 del Anexo A).

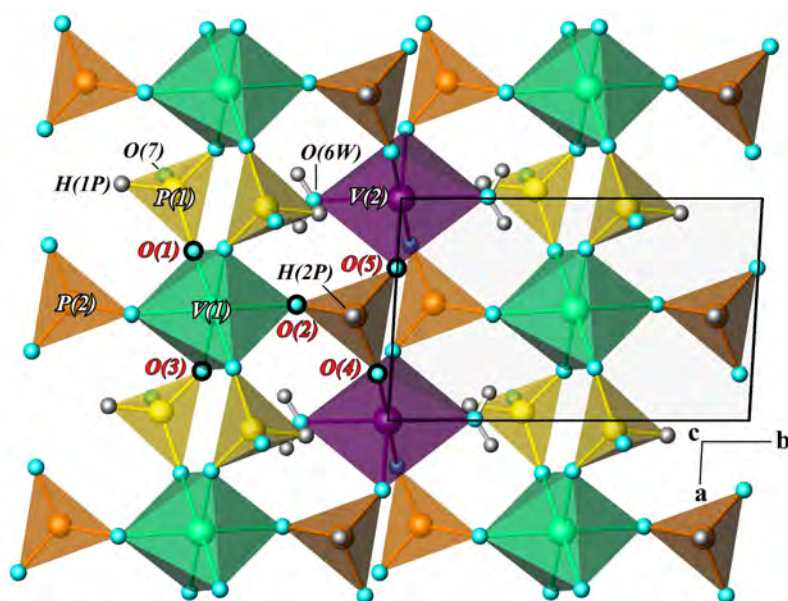


Figura IV.6. Conectividad dentro de las capas inorgánicas situadas en el plano  $xy$ .

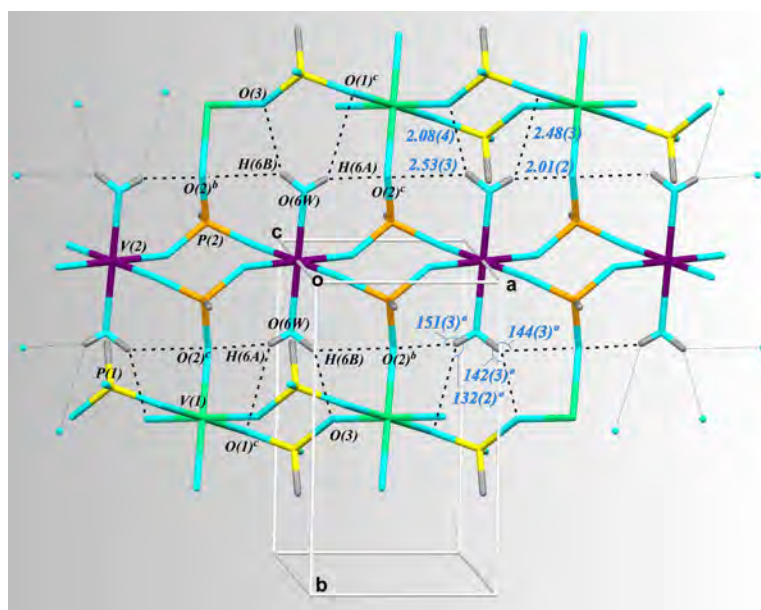


Figura IV.7. Enlaces de hidrógeno de tipo intracapa entre la molécula de agua de coordinación,  $O(6W)$  y los oxígenos  $O(1)$ ,  $O(2)$  y  $O(3)$ .

En el poliedro de coordinación  $[V(1)O_6]$ , los cationes metálicos de vanadio (III) están enlazados a los átomos de oxígeno de los aniones fosfito a distancias de 1.986(2), 1.994(2) y 2.043(2) Å para el O(3), O(1) y O(2), respectivamente. En el poliedro de V(2), las distancias metal-oxígeno presentan una, ligeramente, mayor diferencia entre las distancias mínima y máxima, con valores de 1.965(2), 1.972(2) y 2.074(2) Å para los átomos O(5), O(4) y O(6W). Los ángulos O-V-O *trans* de los dos octaedros,

crystalográficamente independientes, son igual al valor ideal, 180°, debido a que los átomos de vanadio se encuentran en posición especial sobre centros de simetría, mientras que los ángulos O-V-O *cis* varían entre 86.61(7) y 93.39(7)° en el poliedro [V(1)O<sub>6</sub>] y entre 88.33(7) y 91.67(7)° en el poliedro [V(2)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

Las distancias de enlace P-O muestran unos valores de distancia medios iguales a 1.525(2) Å y 1.517(2) Å en los poliedros [HP(1)O<sub>3</sub>] y [HP(2)O<sub>3</sub>], respectivamente. Las distancias P-H son bastante diferentes en los dos grupos fosfito, con valores de P(1)-H igual a 1.27(3) Å y de P(2)-H igual a 1.37(1) Å. Esta diferencia en la distancia P-H genera, a su vez, diferencias en la geometría de los pseudotetraedros. Los valores mínimos y máximos de los ángulos O-P-O son 109.8(1) y 111.6(1)° y, 111.2(1) y 113.3(1)° en los poliedros [HP(1)O<sub>3</sub>] y [HP(2)O<sub>3</sub>], respectivamente. Los ángulos O-P-H varían entre 99(1) y 113(1)° en el poliedro [HP(1)O<sub>3</sub>] y entre 104(1) y 110.8(1)° en el poliedro [HP(2)O<sub>3</sub>]. Los valores de distancias y ángulos de los grupos fosfito se encuentran en el intervalo habitual para este tipo de compuestos <sup>17</sup>.

Se ha realizado el análisis del balance de cargas para los iones que constituyen las capas inorgánicas. En la Tabla A.IV.4 del Anexo A se registran los cálculos de “*bond valence*”, realizados según el método de Brown y Altermatt <sup>18</sup>, a partir del cual se obtiene la valencia de un ión en función de la distancia de enlace del mismo a sus ligandos.

$$s = \exp[(r_0 - r)/B]$$

$r_0$  = distancia de enlace teórica

$r$  = distancia de enlace real

$B$  = valor empírico

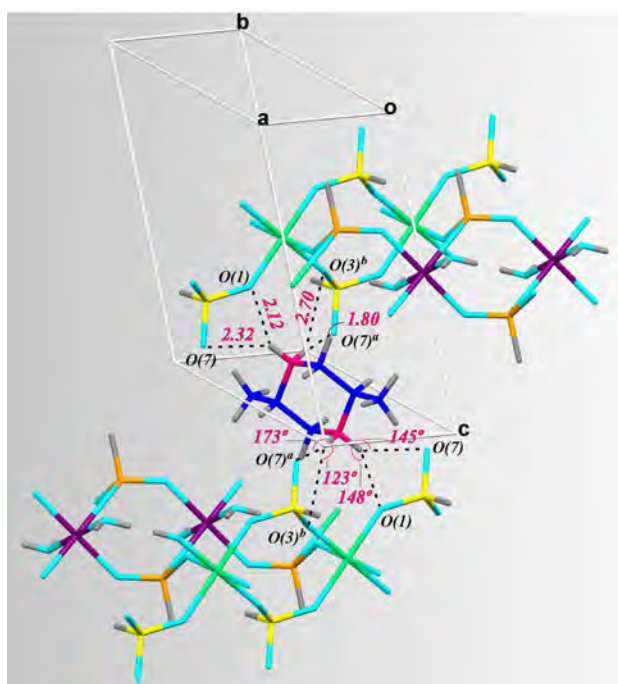
El valor de  $r_0$  empleado para el enlace V<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> ha sido 1.743(5) Å <sup>18</sup>, mientras que para el catión P<sup>3+</sup> se consideran los parámetros del conjunto (PH)<sup>4+</sup>, calculándose la distancia  $r_0[(PH)^{4+} - O^{2-}]$  por un método de mínimos cuadrados, obteniéndose un valor de  $r_0 = 1.626(5)$  Å <sup>17</sup>. El valor de  $B$  utilizado para todos los enlaces ha sido de 0.37. Los resultados obtenidos, muestran que los estados de oxidación del vanadio en los poliedros [V(1)O<sub>6</sub>] y [V(2)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] se ajustan perfectamente a un valor de 3+. De la misma manera,

<sup>17</sup> Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(4)**, 468, 1991.

<sup>18</sup> Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, 1985.

los grupos  $(P(1)H)^{4+}$  y  $(P(2)H)^{4+}$  presentan valores muy próximos a los esperados para oxoaniones fosfito  $(HP(III)O_3)^{2-}$ . Los iones  $O(1)^{2+}$  y  $O(7)^{2+}$  presentan, además, aportes de carga de 0.192 y 0.270 por parte de los átomos de hidrógeno H(0B) y H(0A), respectivamente, pertenecientes al grupo amino de la molécula orgánica.

El grupo  $[HP(1)O_3]$  actúa de enlace entre las capas inorgánicas y el “template” orgánico. Los dos nitrógenos de la molécula orgánica se encuentran muy próximos a las capas inorgánicas, dando lugar al establecimiento de enlaces de hidrógeno con los tres átomos de oxígeno del grupo fosfito en cuestión (Figura IV.8 y, Tabla A.IV.3 del Anexo A).

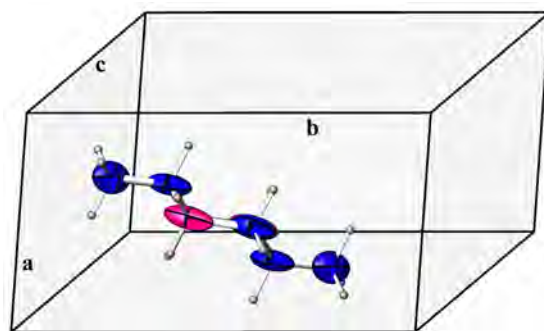


**Figura IV.8.** Enlaces de hidrógeno de tipo intercapa entre los nitrógenos de la molécula orgánica y los oxígenos del grupo fosfito  $[HP(1)O_3]$ .

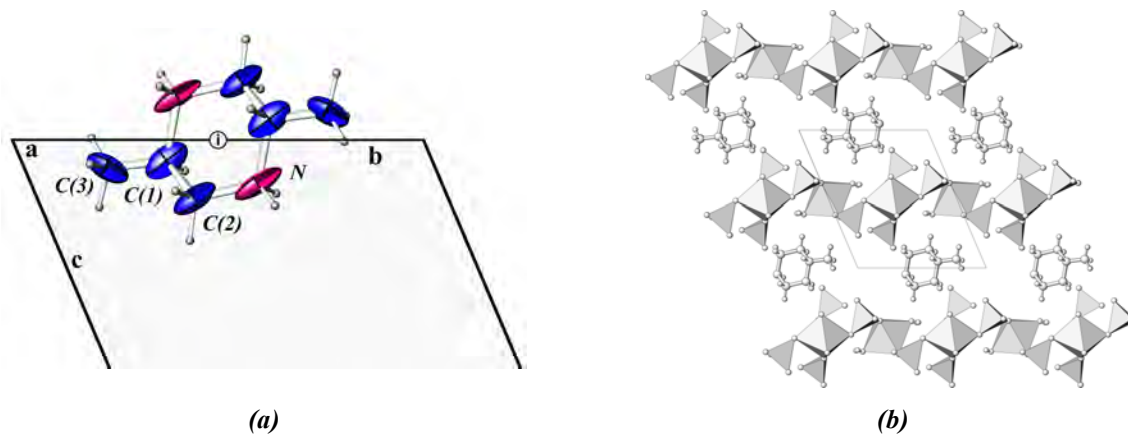
La molécula orgánica 2-metilpiperazina, que adopta una conformación en silla (Figura IV.9), presenta un desorden posicional en el grupo metilo, con un factor de ocupación de 0.5 para el grupo  $-CH_3$ , por efecto de un centro de simetría situado en el centro de la molécula (Figura IV.10(a)). Por lo tanto, la molécula orgánica se dispone como la 2,4-dimetilpiperazina debido a su distribución estadística en las dos posiciones (Figura IV.10(b)), de tal manera que en un espaciado interlaminar, el grupo metilo se dirige en un sentido, mientras que en el espaciado inmediatamente adyacente lo hace en el



sentido contrario de esta misma dirección y, así sucesivamente. Este tipo de desorden se ha observado en los polimorfos con grupos espaciales  $P2_1/n$  y  $C2/c$  del fosfato monodimensional,  $[C_5N_2H_{14}][Co(HPO_4)_2]$ <sup>19, 20</sup>.



**Figura IV.9.** Conformación en silla de la molécula orgánica.



**Figura IV.10.** (a) Desorden posicional del grupo metilo  $-CH_3$  por efecto del centro de simetría y (b) su disposición en los espaciados interlaminares.

<sup>19</sup> Choudhury A., Natarajan S., Rao C. N. R., *J. Chem. Soc., Dalton T.*, 2595, 2000.

<sup>20</sup> Neeraj S., Rao C. N. R., Cheetham A. K., *J. Mater. Chem.*, 14, 814, 2004.

### IV.3.3. Análisis Topológico

La topología de la estructura cristalina de las capas inorgánicas de la fase *PV2mpip* define, de forma simplificada, la conectividad de las subunidades estructurales. La obtención de la red de nodos que define la conectividad de los centros metálicos se ha realizado mediante el programa *TOPOS 4.0*<sup>21</sup>, simplificando la estructura cristalina en base a los pasos expuestos en el esquema de la Figura IV.11. La simplificación de una estructura cristalina implica la obtención de una red de nodos enlazados mediante conectores. La red final debe preservar la mayor información posible, en cuanto a la conectividad se refiere, respecto a la estructura de partida, por lo que las simplificaciones realizadas deberán respetar este criterio.

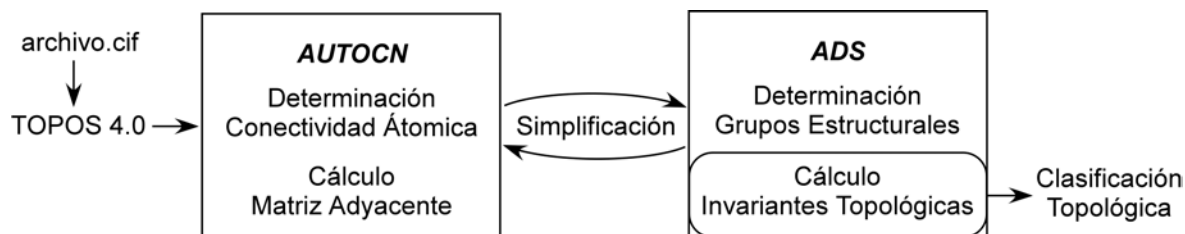


Figura IV.11. Esquema del proceso de simplificación de las capas inorgánicas de la fase *PV2mpip*.

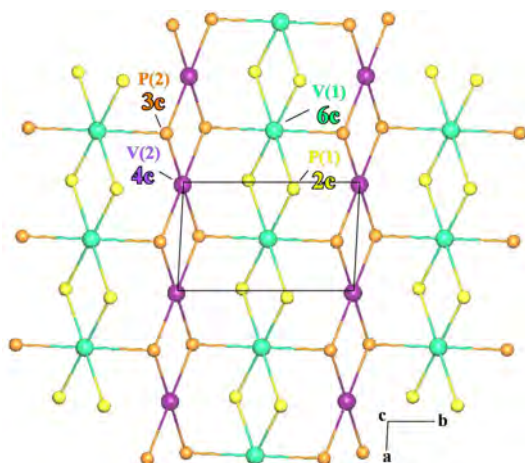


Figura IV.12.  
Red simplificada de las  
capas inorgánicas de la fase *PV2mpip*.

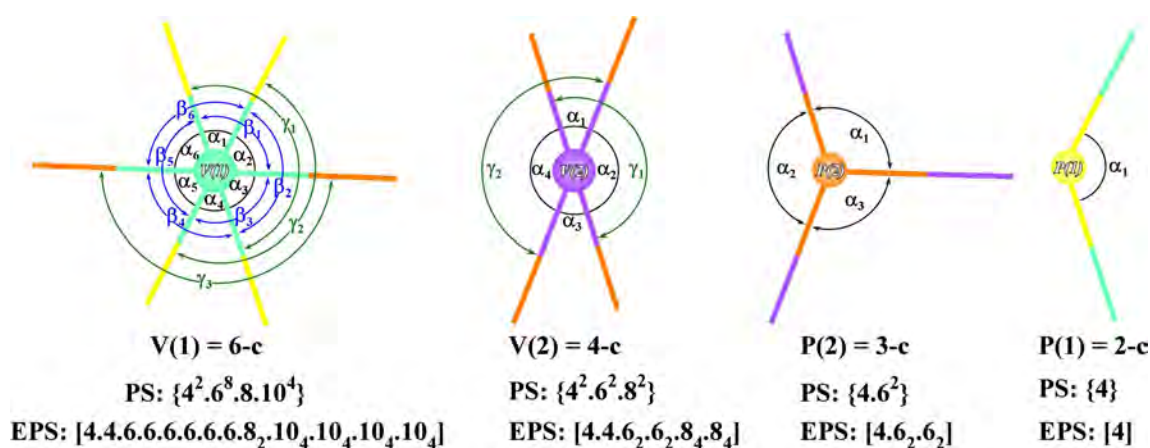
En este caso, se han considerado los átomos metálicos, de todos los poliedros de coordinación presentes en las capas inorgánicas de la fase, como nodos de la red simplificada. De esta forma, se eliminan los átomos de oxígeno de los cuatro poliedros de coordinación, dando como resultado una red de nodos V(1), V(2), P(1) y P(2) (Figura IV.12). Se puede observar, de una forma directa, la conectividad entre las diferentes subunidades estructurales.

<sup>21</sup> <http://www.topos.ssu.samara.ru>; Blatov B. A., *IUCr CompComm. Newslett.*, 4, 7, 2006.



Los nodos V(1) se coordinan a cuatro nodos P(1) y a dos P(2). Los V(2) se coordinan a cuatro P(2). Los P(2) se conectan a dos V(2) y a un V(1) y, los P(1) a dos V(1).

Una vez definida la red simplificada, se ha clasificado en función de las invariantes topológicas. El cálculo de las mismas se ha realizado con el programa ADS (ver Figura IV.11). El archivo de salida nos aporta información sobre el símbolo puntual *Schlafl*i (PS) y el símbolo puntual extendido (EPS) de cada uno de los nodos descritos en la red simplificada, los cuales resultan ser de tipo hexacoordinado (6-c; V(1)), tetracoordinado (4-c; V(2)), tricoordinado (3-c; P(2)) y dicoordinado (2-c; P(1)) (Figura IV.13).



**Figura IV.13.** Ángulos asociados a cada uno de los nodos descritos de la red e invariantes topológicas PS y EPS de los mismos.

Con objeto de comprender el significado de los símbolos puntuales y los símbolos puntuales extendidos, en la Figura IV.14 se muestra una explicación gráfica desglosada de los mismos, tomando como ejemplo el caso del nodo V(1). Como se explica en la figura mencionada, PS y EPS tienen en cuenta el número de nodos de los ciclos más cortos en los ángulos considerados ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). El superíndice de cada ciclo, en el PS, hace referencia al número de ángulos en los que se incluye dicho ciclo, mientras que, el subíndice de cada ciclo, en el EPS, aporta aún más información, determinando el número de ciclos presentes en el ángulo considerado, de tal forma que los símbolos 4<sup>2</sup> y 6<sup>2</sup> del PS aportan la misma información topológica que 4.4 y 6.6.6.6.6.6 del EPS. Sin embargo, el símbolo 8<sub>2</sub> del EPS nos dice que el ángulo considerado ( $\gamma_3$ ) está incluido por dos ciclos de ocho nodos, información que no es posible extraer del PS, el cual sólo informa de que existe un ciclo de ocho nodos incluido en un ángulo. De la misma manera, el símbolo 10<sub>4</sub>. 10<sub>4</sub>. 10<sub>4</sub>. 10<sub>4</sub> del

EPS señala que cada uno de los cuatro ángulos considerados ( $\beta_2$ ,  $\beta_5$ ,  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ ) por el símbolo puntual  $PS(10^4)$  está incluido por cuatro anillos de diez nodos.

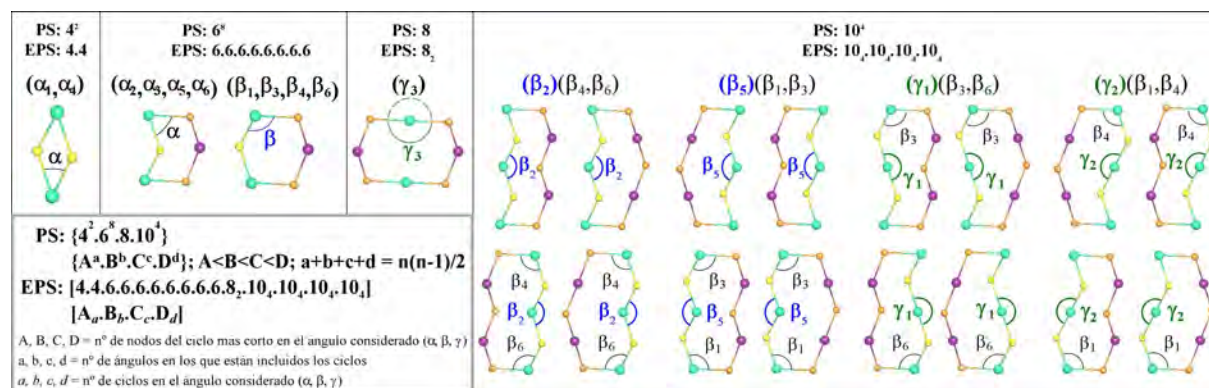


Figura IV.14. Explicación desglosada de las invariantes topológicas PS y EPS del nodo  $V(1)$ .

Teniendo en cuenta el número de coordinación de los nodos y su relación, la simplificación resultante atiende a una red tetranodal  $(2-c)_2(3-c)_2(4-c)(6-c)$ , con símbolo puntual  $\{4.6^2\}_2\{4^2.6^2.8^2\}\{4^2.6^8.8.10^4\}\{4\}_2$ . El símbolo puntual de la red es la suma de los símbolos de los nodos que la componen, teniendo también en cuenta la relación de los mismos en la red, por lo que existen el doble de nodos P(1) y P(2) que de V(1) y V(2).

La topología obtenida se ha comparado con las existentes en las bases topológicas RCSR<sup>22</sup> y EPINET<sup>23</sup> y no se ha obtenido ninguna correlación. Esta topología nueva, de las capas inorgánicas, no descrita anteriormente en las bases de datos, es el resultado de la coordinación de subunidades estructurales hexacoordinadas ( $V(1)O_6$ ), tetracoordinadas ( $V(2)O_4(H_2O)$ ; donde los átomos  $O6W$  no se enlazan a ningún poliedro porque presentan moléculas de agua coordinadas), tricoordinadas ( $HP(2)O_3$ ) y dicoordinadas ( $HP(2)O_3$ ; donde el átomo  $O(7)$  se encuentra libre creando fuertes enlaces de hidrógeno con la parte orgánica interlamina).

<sup>22</sup> <http://rcsr.anu.edu.au>, *Reticular Chemistry Structure Resource*.

<sup>23</sup> <http://epinet.anu.edu.au>, *Euclidean Patterns in non Euclidean Tilings*.

### IV.3.4. Distorsión de los Poliedros de Coordinación

La distorsión de los poliedros que forman las capas inorgánicas de esta estructura bidimensional se ha determinado mediante el programa SHAPE v1.1a.<sup>24, 25</sup> El programa se basa en los principios de la simetría continua para establecer, de forma cuantitativa, la diferencia entre los poliedros reales y los ideales, considerando entornos de coordinación con una simetría dada. De este modo, la distorsión de los octaedros presentes en la estructura cristalina se ha determinado comparando sus geometrías con las de un octaedro y un prisma trigonal de simetrías  $O_h$  y  $D_{3h}$ , respectivamente. Las geometrías de los grupos fosfito se han comparado con las de un tetraedro y una plano cuadrada, con simetrías  $T_d$  y  $D_{4h}$ , respectivamente. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla IV.3.

**Tabla IV.3.** Valores de la distorsión para los poliedros de coordinación  $[V(1)O_6]$ ,  $[V(2)O_4(H_2O)_2]$  y,  $[HP(1)O_3]$  y  $[HP(2)O_3]$  de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ .

	$S(O_h)$	$S(itp)$		$S(D_{4h})$	$S(T_d)$
$[V(1)O_6]$	0.10439	16.07899	$[HP(1)O_3]$	31.08032	0.95399
$[V(2)O_4(H_2O)_2]$	0.07679	16.52350	$[HP(2)O_3]$	31.71307	0.16825

En la Figura IV.15(a) se representan los valores de la distorsión ( $S(O_h)$  y  $S(itp)$ ) de los octaedros  $[V(1)O_6]$  y  $[V(2)O_4(H_2O)_2]$ , cuyos comportamientos se sitúan prácticamente sobre la curva de distorsión de tipo Bailar<sup>26</sup>. Los valores de sus ángulos *cis* varían muy poco en el poliedro del V(2) (entre 88.33(7) y 91.67(7)°) y, algo más, en el poliedro del átomo V(1) con valores entre 86.67(7) y 93.39(7)°. Los ángulos *trans* presentan valores ideales de 180° en los dos octaedros. De igual forma, en la Figura IV.15(b) se representan los valores de la distorsión ( $S(D_{4h})$  y  $S(T_d)$ ) de las pirámides  $[HP(1)O_3]$  y  $[HP(2)O_3]$ . El comportamiento del poliedro  $[HP(2)O_3]$  se sitúa sobre la curva de distorsión de tipo Spread<sup>27</sup>, con ángulos que varían entre 104(1) y 113.3(1)°. La pirámide  $[HP(1)O_3]$  presenta un desplazamiento hacia la distorsión de *Fuera de eje*, debido a que el poliedro

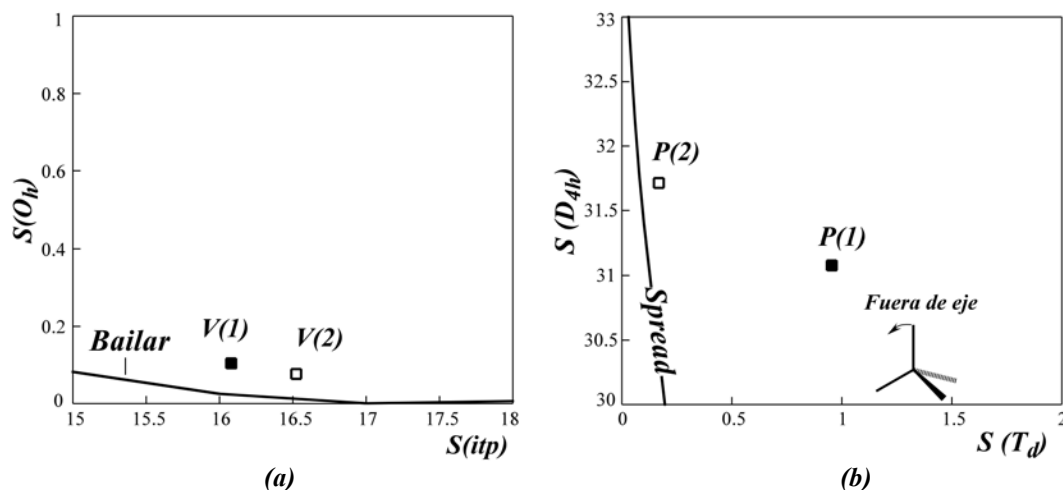
<sup>24</sup> Lluell M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral  $X_n$  and  $ML_n$  Fragments*, **2003**.

<sup>25</sup> Ok K. M., Halasyamani P. S., Casanova D. C., Lluell M., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Mater.*, **18**, 3176, **2006**.

<sup>26</sup> Álvarez S., Avnir D., Lluell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, **2002**.

<sup>27</sup> Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, **2004**.

presenta 5 ángulos que varían entre  $109.8(1)$  y  $113(1)^\circ$  y el ángulo O(7)-P(1)-H(1P) más pequeño con un valor de  $99(1)^\circ$ . La existencia de este ángulo con un valor tan pequeño es posible que se deba a que tanto el átomo H(1P) como el O(7) se encuentran únicamente coordinados al átomo central.



**Figura IV.15.** Distorsión de (a) los octaedros  $[V(1)O_6]$  y  $[V(2)O_4(H_2O)_2]$  y de (b) los pseudotetraedros  $[HP(1)O_3]$  y  $[HP(2)O_3]$ , pertenecientes a la fase  $PV2mpip$ .

#### IV. 4. ESTUDIO TÉRMICO

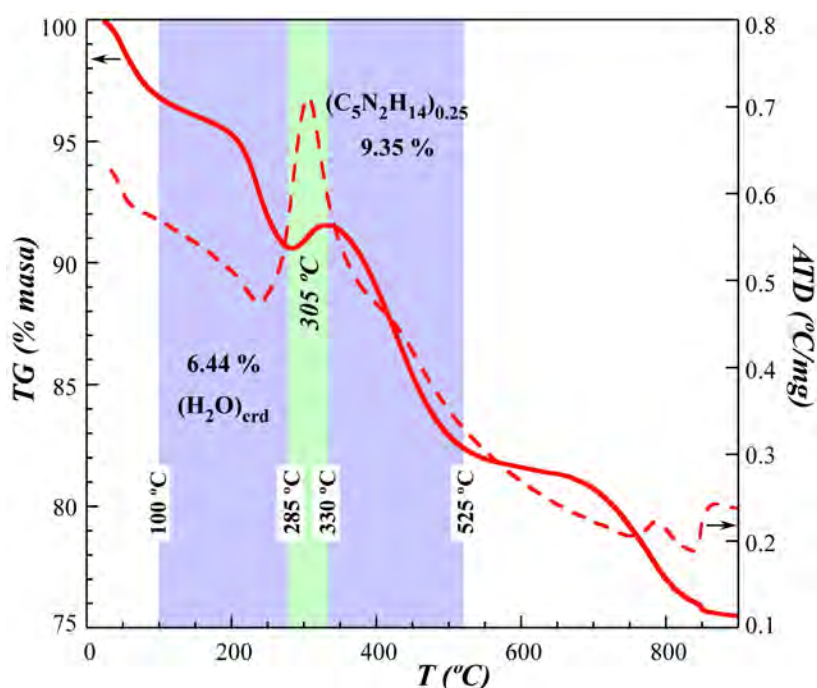
Se ha descrito la variación de masa que experimenta la muestra en función de la temperatura mediante el ensayo termogravimétrico. A su vez, se ha estudiado la evolución estructural con el calentamiento y el límite térmico del compuesto mediante termodiffractometría.

##### IV.4.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , en atmósfera de aire.

En la Figura IV.16 se muestra el termograma con las curvas TG y ATD del compuesto de vanadio (III). Desde temperatura ambiente hasta  $100^\circ\text{C}$ , el compuesto pierde un 3% de masa proveniente de agua adsorbida por el mismo. Entre  $100$  y  $285^\circ\text{C}$  se observan dos descensos de la curva TG (6.44 %), el primero de ellos muy suave y en

posible relación con el comienzo de la destrucción de algunos enlaces de las moléculas de agua coordinadas al poliedro de V(2). Y el segundo de los descensos, bastante más abrupto desde unos 210 °C, asignado a la eliminación total de todas las moléculas de agua de coordinación (6.42 % calculado) y marcado por un mínimo endotérmico redondeado. El comienzo de esta segunda pérdida más brusca, marca el inicio de la destrucción del edificio cristalino del compuesto, observado en el ensayo termodifracctométrico. Posteriormente, se observa un aumento de un 1% de masa, posiblemente por oxidación de parte de los grupos  $[HPO_3]^{2-}$  a  $[PO_4]^{3-}$ . Este proceso está muy bien marcado en la curva ATD con la presencia de un máximo exotérmico a 305 °C. De 330 a 525 °C se produce una pérdida de masa de un 9.35 %, perfectamente asignable a la mitad de la molécula orgánica presente en el compuesto ( $(C_5N_2H_{14})_{0.25} = 9.125 \%$ ), suficiente para que el compuesto pierda por completo su cristalinidad. El resto de la materia orgánica se sigue perdiendo en dos etapas del 1.34 % desde 525 a 695°C y del 5.42 % desde 705 a 900 °C de temperatura.



**Figura IV.16.** Curva termogravimétrica (TG) y de análisis térmico diferencial (ATD) de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ , desde temperatura ambiente hasta 900 °C.

El residuo final no ha podido caracterizarse, debido a que, durante el tratamiento térmico, la muestra ha difundido en la navicilla de alúmina impidiendo que pudiera recuperarse para su estudio.

#### ***IV.4.2. Análisis Termodifractométrico***

El termodifractograma de la fase de estudio se ha registrado en un difractor Brucker D8 Advance equipado con cámara de alta temperatura (Paar Physica TCU2000) con placa de platino para las muestras y detector Vantec unidimensional de alta velocidad con 3° de apertura angular. El diagrama de difracción de rayos X sobre muestra policristalina se ha recogido, en atmósfera de aire, desde 30 °C hasta 495 °C, en intervalos de 15 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 9 °C/min. Los difractogramas se han medido empleando un paso de 0.033° en  $2\theta$  y un tiempo de contaje de 0.2s por paso.

Se observa que los máximos de difracción de la fase inicial permanecen inalterables hasta los 210 °C, temperatura considerada como el límite de estabilidad térmica del compuesto. Estos máximos se desvían hacia ángulos  $2\theta$  menores con el aumento de la temperatura, lo que sugiere un aumento del espaciado interlaminar. A partir de 240 °C aparece un máximo de difracción a 10° en  $2\theta$ , coexistiendo con la reflexión principal (001) de la fase inicial hasta los 300 °C. A partir de esta temperatura no queda ningún máximo perteneciente a la fase inicial y, únicamente, se observa el máximo situado a 10° que desaparece a los 345 °C, quedando como residuo un compuesto amorfo (Figuras IV.17 y IV.18).

La aparición de este máximo de difracción se ha interpretado como parte del proceso de destrucción del edificio cristalino de la fase inicial. Atendiendo a la información proporcionada por el estudio termogravimétrico, podemos interpretar, en un primer paso, la desaparición de enlaces de hidrógeno intracapa (por pérdida de la molécula de agua coordinada), que estabilizaban las capas inorgánicas, dando lugar a espaciados interlaminares menores, en diferentes dominios cristalinos. De ahí la coexistencia de la reflexión (001) de la fase inicial con el máximo situado a 10 ° en el intervalo de temperaturas de 240 a 300 °C. Posteriormente, se produce la destrucción de las interacciones entre la parte orgánica y la inorgánica, reduciéndose la cristalinidad del compuesto y desapareciendo el fenómeno de difracción a los 345 °C.

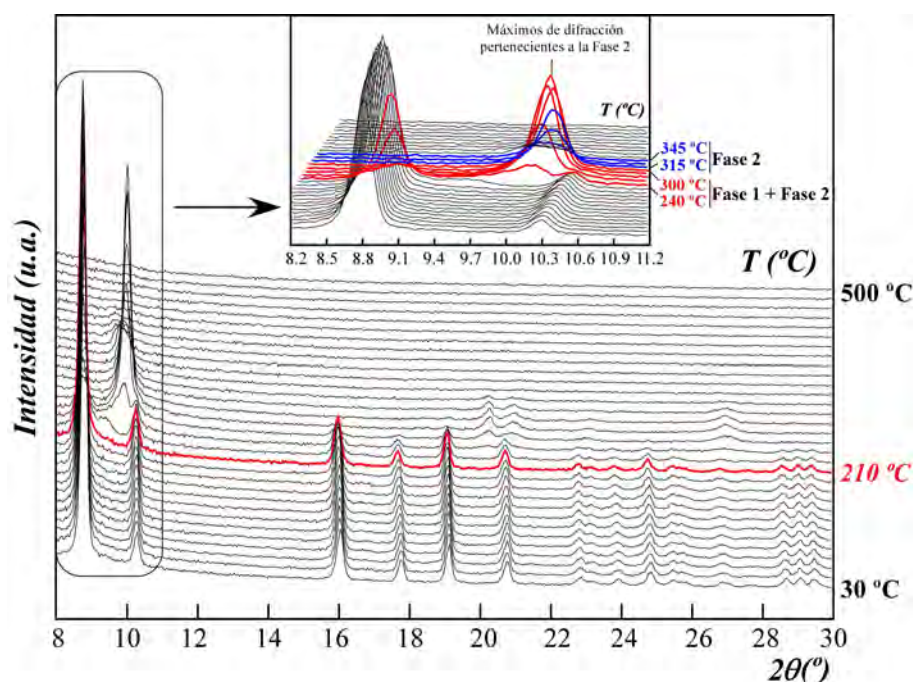


Figura IV.17. Termodiffractometría de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$  desde temperatura ambiente hasta 495 °C, en un intervalo angular de 8 a 30° en  $2\theta$ .

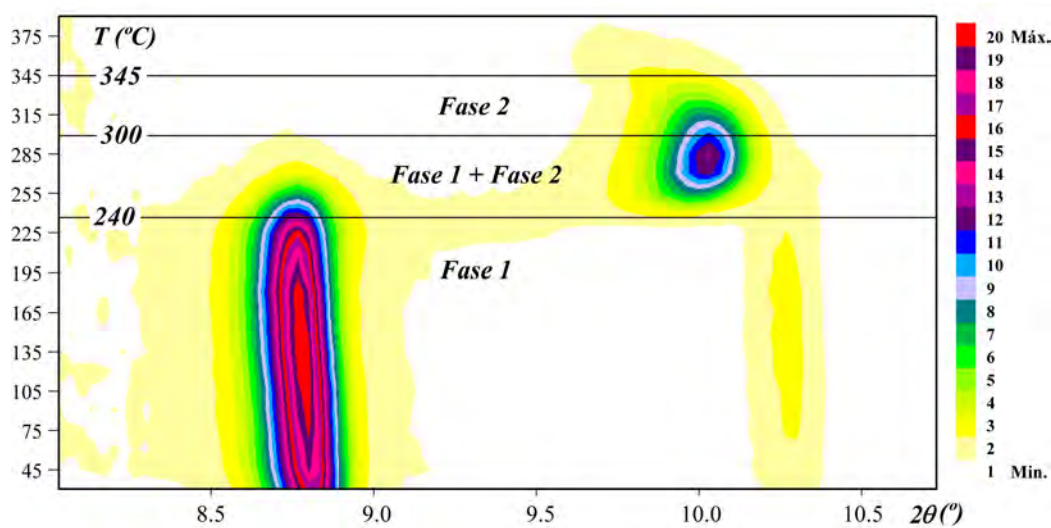
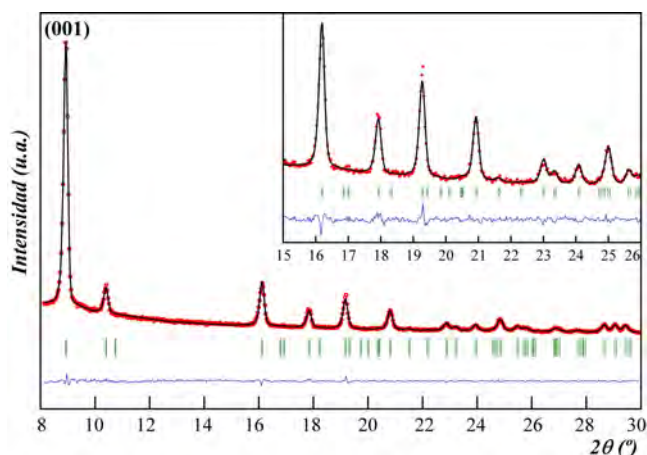


Figura IV.18. Mapa de contornos del máximo de difracción principal ( $2\theta = 8.8^\circ$ ) de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$  (Fase 1) y su evolución con la temperatura.

Con objeto de estudiar la evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda de la fase, se ha realizado un afinamiento cíclico mediante el programa



FULLPROF<sup>28</sup>. Se ha realizado un afinamiento de perfil completo sin modelo estructural (Pattern Matching) del diagrama de difracción registrado a temperatura ambiente, observándose que el diagrama calculado recoge todas las reflexiones observadas (Figura IV.19).



**Figura IV.19.** Análisis de perfil completo sin modelo estructural (Pattern Matching) del diagrama de difracción, obtenido a  $T^a$  ambiente, perteneciente al análisis termodifractométrico del fosfito de vanadio (III) en el intervalo angular de medida de 8 a 30° en  $2\theta$ .

Durante el afinamiento cíclico se han afinado los parámetros de celda  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . En la Figura IV.20 se muestran las evoluciones térmicas de todos los parámetros afinados y del volumen de celda entre los 30 y los 225 °C de temperatura.

En todos ellos, se observa un cambio de sus tendencias de evolución con la temperatura a unos 195 °C, lo que puede relacionarse con el comienzo de la degradación de la estructura de la fase inicial, aunque no se destruye completamente hasta los 300 °C. El parámetro  $a$  se mantiene prácticamente constante hasta los 195 °C, temperatura a partir de la cual empieza a aumentar. Los parámetros  $b$  y  $c$  muestran un incremento continuo con la evolución térmica hasta los 195 °C, lo que puede ser atribuible a un aumento del espaciado interplanar y a un ligero desplazamiento entre las capas inorgánicas (incremento del ángulo  $\alpha$ ). Los ángulos  $\beta$  y  $\gamma$  muestran un descenso continuo hasta los 195 °C. A partir de esa temperatura, el ángulo  $\beta$  comienza a aumentar y el ángulo  $\gamma$  se mantiene prácticamente

<sup>28</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns", 1994.



constante. El volumen de la fase experimenta un incremento constante en todo el intervalo de temperaturas.

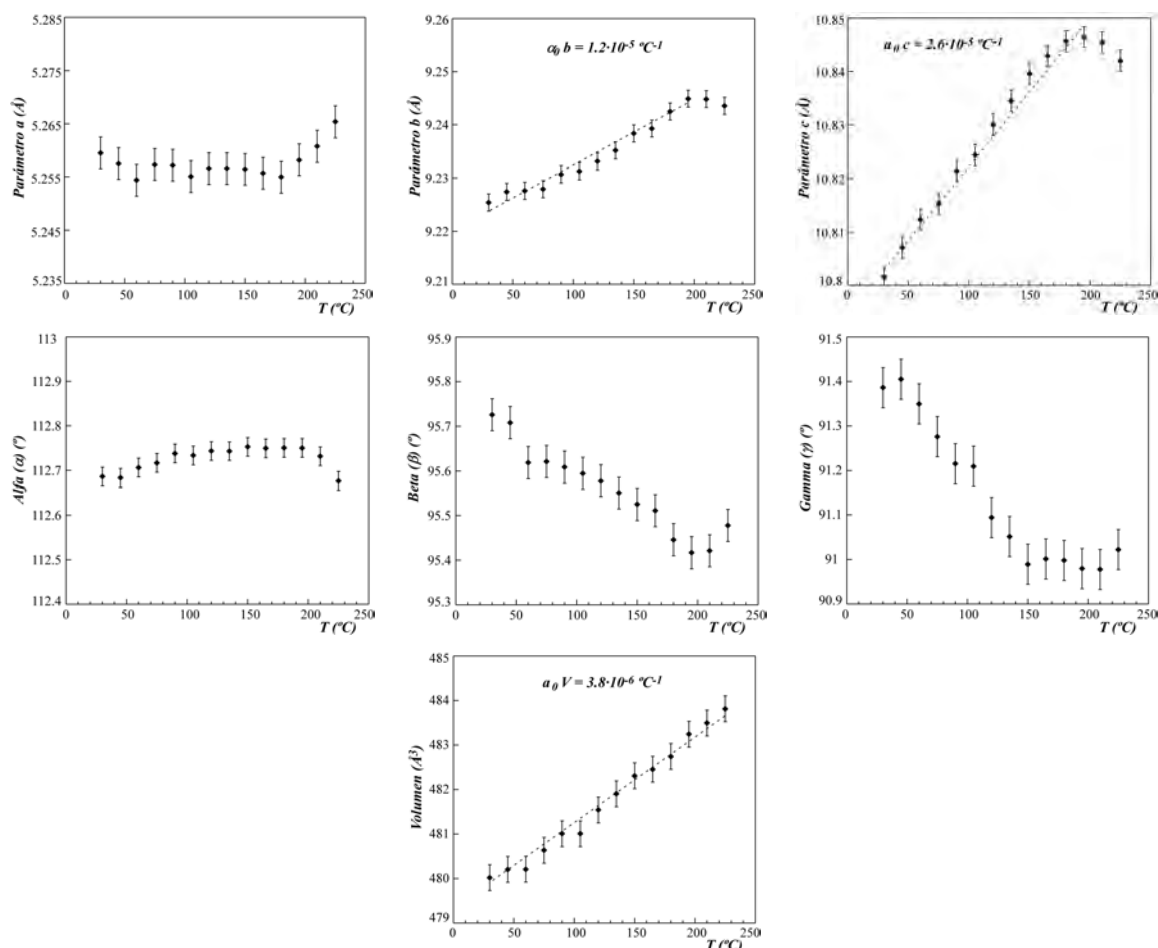


Figura IV.20. Evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda, entre 30 y 225 °C.

Se han calculado los coeficientes de expansión térmica de los parámetros  $b$ ,  $c$  y del volumen de celda, de forma cualitativa, siendo éstos de  $1.2 \cdot 10^{-5}$ ,  $2.6 \cdot 10^{-5}$  y  $3.8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , respectivamente. No se han incluido los coeficientes de expansión térmica del resto de los parámetros debido a su variación no lineal y a sus mayores desviaciones. Para ello, se ha utilizado la fórmula  $V(T) = V_{Tr} \exp[\alpha_0(T-Tr)]$ , en la que  $V_{Tr}$  = Volumen a la temperatura de referencia o inicial ( $t^a$  ambiente) y  $\alpha_0$  = coeficiente de expansión térmica, propuesta por Fei<sup>29</sup>.

<sup>29</sup> Fei, Y., in: Ahrens, T. J. (Ed.), AGU Reference Shelf 2: *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, 1995.

## IV.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

El estudio espectroscópico se ha basado en la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia en la región del ultravioleta - visible (reflectancia difusa). La espectroscopia infrarroja nos aporta información, principalmente, sobre la presencia del grupo  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  y, por otra parte, sobre la presencia de la molécula orgánica 2-metilpiperazina. La reflectancia difusa confirma el estado de oxidación 3+ del vanadio, así como de sus entornos de coordinación.

### IV.5.1. Espectroscopia Infrarroja

El espectro se ha registrado en un espectrómetro JASCO FT-IR 6000 con transformada de Fourier, en el intervalo de números de onda de  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  (Figura IV.21). Para ello, se ha utilizado una pastilla de KBr con una concentración de un 1% de la fase de estudio.

La asignación de las bandas del espectro correspondiente a la fase  $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})_{0.5}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_2]$  se muestra en la Tabla IV.4.

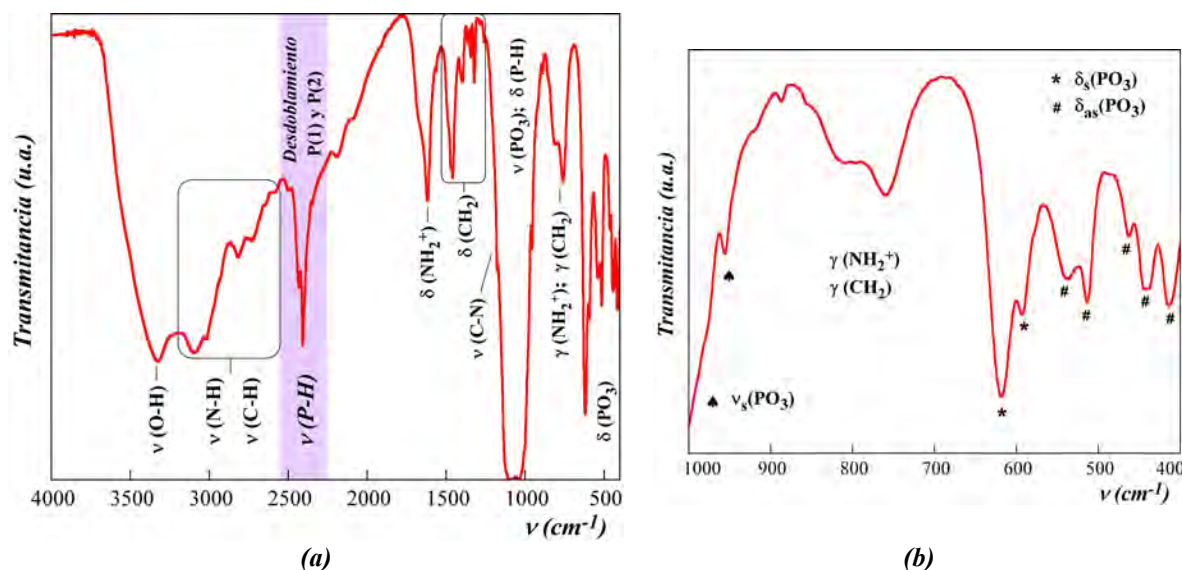


Figura IV.21. (a) Espectro infrarrojo correspondiente a la fase  $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})_{0.5}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_2]$ . (b) Detalle de las bandas presentes en el intervalo de números de onda de  $400$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabla IV.4. Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ .

Grupo Fosfito		Molécula Orgánica	
$\nu(P-H)$	2405, 2430 <i>ms</i>	$\nu(N-H)$ ; $\nu(C-H)$	3090, 2815 <i>ma</i>
$\nu_{as}(PO_3)$	~1100 <i>fa</i>	$\delta(NH_2^+)$	1670, 1615 <i>ma</i>
$\delta(P-H)$	~1000 <i>fa</i>	$\delta(CH_2)$	1465, 1395, 1320 <i>ds</i>
$\nu_s(PO_3)$	955 <i>ms</i>	$\nu(C-N)$	1175 <i>ms</i>
$\delta_s(PO_3)$	590, 615 <i>fs</i>	$\gamma(NH_2^+)$ ; $\gamma(CH_2)$	810, 760 <i>ma</i>
$\delta_{as}(PO_3)$	412, 440, 460, 510, 540 <i>ms</i>		

Las bandas se denotan como: *f* = fuerte, *m* = media, *d* = débil, *s* = estrecha, *a* = ancha,  $\nu$  = vibración de tensión,  $\delta$  = vibración de deformación,  $\gamma$  = vibración de torsión

La banda ancha centrada en  $3325\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo vibracional de tensión del enlace O-H, posiblemente como mezcla de señales pertenecientes a las moléculas de agua adsorbidas por el compuesto, o por el KBr, y a las moléculas de agua de coordinación del compuesto de estudio.

En la zona de  $3100$  a  $2600\text{ cm}^{-1}$  se encuentra un grupo de bandas solapadas correspondientes a las vibraciones de tensión ( $\nu$ ) de los enlaces N-H y C-H, que forman la molécula orgánica 2-metilpiperazina. La presencia de la banda de deformación ( $\delta$ ), de los grupos  $(NH_2^+)$  aparece con un máximo principal en  $1615\text{ cm}^{-1}$ , indicándose que la molécula orgánica está protonada y no coordinada al átomo metálico. Los grupos  $(CH_2)$  están representados por un máximo principal situado en  $1465\text{ cm}^{-1}$  y una serie de bandas más débiles situadas a energías ligeramente inferiores. Hacia  $1175\text{ cm}^{-1}$  se sitúa una banda, muy solapada con los modos de vibración del grupo fosfito, correspondiente a la vibración de tensión ( $\nu$ ) del enlace C-N. La parte orgánica queda representada en la zona de menores energías por los modos de vibración de torsión ( $\gamma$ ) de los grupos  $(NH_2^+)$  y  $(CH_2)$ .

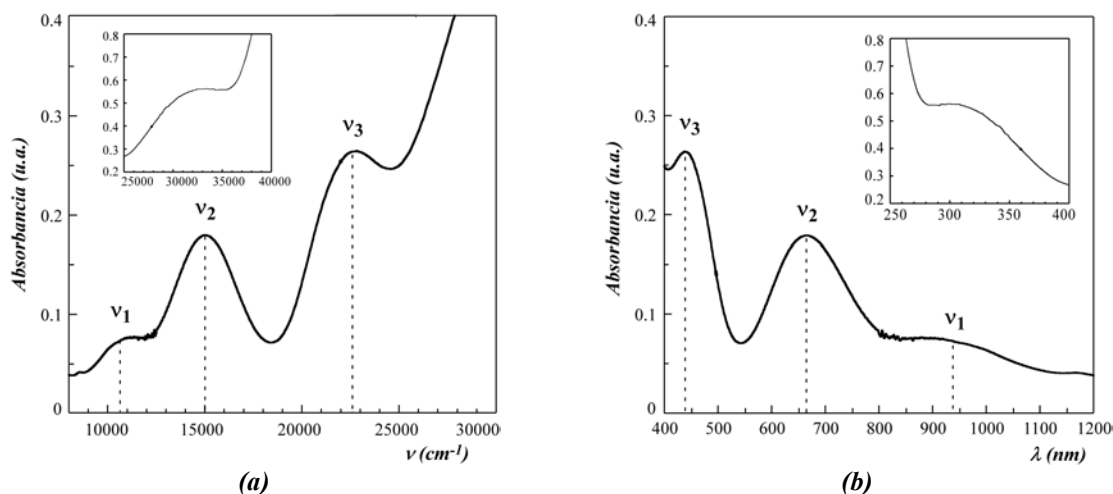
En torno a  $2400\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda estrecha desdoblada en dos mínimos, correspondiente al modo vibracional de tensión ( $\nu$ ) del enlace P-H del fosfito. Dado el carácter no degenerado de este modo vibracional, la presencia de dos bandas en el espectro, indica la existencia de dos grupos fosfito, cristalográficamente independientes. La banda ancha y de carácter fuerte situada a  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los modos vibracionales de tensión asimétrica ( $\nu_{as}$ ) del grupo  $PO_3$ , solapándose con la banda de deformación ( $\delta$ ) del enlace P-H, en torno a  $1000\text{ cm}^{-1}$  y con la banda de vibración simétrica ( $\nu_s$ ) del grupo  $PO_3$

( $\sim 955\text{ cm}^{-1}$ ). A frecuencias más bajas, están presentes las bandas de deformación simétrica ( $\delta_s$ ) ( $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $\delta_{as}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$ , estas últimas representadas por cinco mínimos, que van desde los  $540$  a los  $412\text{ cm}^{-1}$ .

### IV.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)

Las medidas de reflectancia difusa del fosfito  $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})_{0.5}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_2]$  se han realizado en el Servicio Central de Análisis de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 (versión 1.12).

El espectro de absorción del compuesto de estudio, presenta las dos bandas características del catión  $\text{V}^{3+}$  en un entorno octaédrico, centradas aproximadamente a  $15010$  y  $22600\text{ cm}^{-1}$  (Figura IV.22). Estas bandas son las responsables del color verde que presenta el compuesto. Se ha empleado el diagrama de niveles de energía<sup>30</sup> correspondiente a un sistema con configuración electrónica  $d^2$  para realizar su asignación, lo que permite comprobar que las bandas corresponden a las transiciones permitidas de espín desde el estado fundamental  ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$  hasta los estados excitados  ${}^3\text{T}_{2g}({}^3\text{F})$  y  ${}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$  (Figura IV.23).

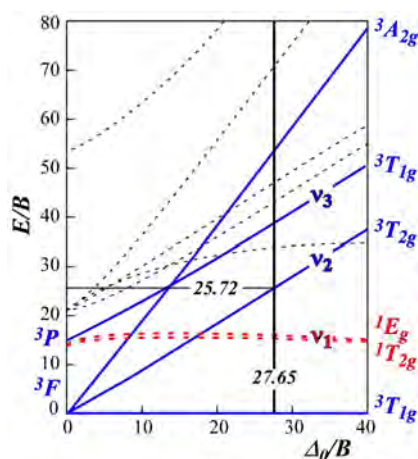


**Figura IV.22.** Espectros de reflectancia difusa de la fase  $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})_{0.5}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_2]$  en función (a) del  $n^\circ$  de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) y (b) de la longitud de onda (nm).

<sup>30</sup> Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 753, 1954.

A  $10640\text{ cm}^{-1}$  existe una banda, bastante más débil que las asociadas a las transiciones permitidas, debida a la transición prohibida de espín entre el estado fundamental y los estados excitados  $^1E_g(^1D)$  y  $^1T_{2g}(^1D)$ .

En la región de números de onda de  $28000$  a  $35000\text{ cm}^{-1}$ , se aprecia un hombro ancho, de considerable intensidad, interpretado como el solapamiento de las bandas de absorción debidas a la transferencia de carga entre el catión metálico y el ligando orgánico y la posible presencia, calculada alrededor de  $31040\text{ cm}^{-1}$ , de la transición permitida de espín entre el estado fundamental  $^3T_{1g}(^3F)$  y el estado excitado  $^3A_{2g}(^3P)$ .



**Figura IV.23.** Diagrama de niveles de energía para un sistema con configuración  $d^2$  y coordinación octaédrica. En color azul, se muestran las transiciones electrónicas permitidas y, en rojo, las prohibidas, observadas en el espectro del compuesto  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ .

En la Tabla IV.5 se recogen las posiciones de las bandas observadas, asignadas a la transición electrónica correspondiente, junto con la ecuación utilizada para determinar el valor de  $Dq$  y de los parámetros de Racah,  $B$  y  $C$ .

**Tabla IV.5.** Asignación de las bandas de reflectancia difusa y ecuación utilizada para las transiciones electrónicas observadas en la fase  $(C_5N_2H_{14})_{0.5}[V(H_2O)(HPO_3)_2]$ .

Banda	Transición	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Ecuación
$\nu_1$	$^1E_g, ^1T_{2g} (^1D) \leftarrow ^3T_{1g} (^3F)$	940	10640	$1.5B - 5Dq + 2C - 9B^2/10Dq + 0.5(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
$\nu_2$	$^3T_{2g} (^3F) \leftarrow ^3T_{1g} (^3F)$	666	15010	$5Dq - 7.5B + 0.5(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$
$\nu_3$	$^3T_{1g} (^3P) \leftarrow ^3T_{1g} (^3F)$	442.5	22600	$(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$

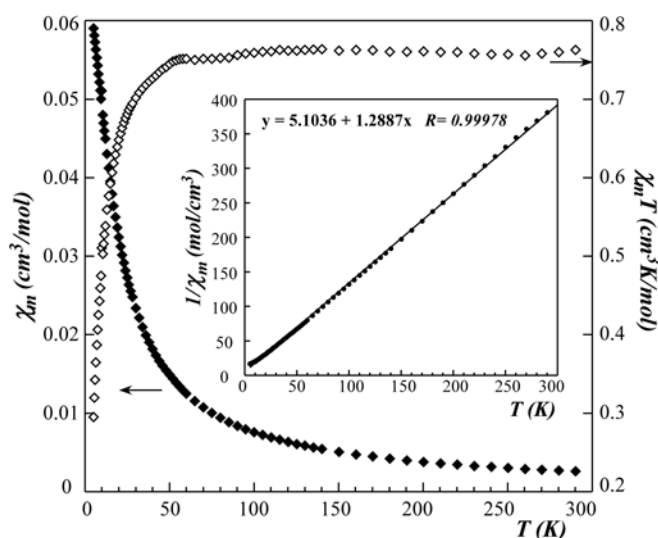
Los valores de  $B$  y de  $Dq$ , se han calculado a partir de las ecuaciones correspondientes a las transiciones permitidas de espín  $\nu_2$ , y  $\nu_3$ . A partir de estos datos, se ha obtenido el valor del parámetro de *Racah*  $C$ , sustituyendo  $B$  y  $Dq$  en la ecuación correspondiente a la transición prohibida de espín  $\nu_3$ . Los valores de *Racah* obtenidos son  $B = 585 \text{ cm}^{-1}$  y  $C = 3380 \text{ cm}^{-1}$ , con un parámetro  $Dq = 1620 \text{ cm}^{-1}$ . El valor de  $B$  es, aproximadamente, el 68 % del correspondiente al del ión libre<sup>31</sup> ( $861 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando un grado notable de covalencia para los enlaces V-O.

El parámetro  $B$  también puede calcularse, directamente, a partir del diagrama de niveles de energías de Tanabe-Sugano, para una configuración  $d^2$  (Figura IV.23). La relación entre las dos primeras transiciones permitidas de espín se calcula como  $\nu_3/\nu_2$ ,  $22600/15010 = 1.506$ . Observamos que el punto en el eje horizontal del diagrama donde se cumple la relación, anteriormente comentada, se corresponde con un valor de  $\Delta_0/B$  igual a 27.65. Los puntos donde se corta esta línea vertical con las líneas correspondientes a las transiciones permitidas de espín, nos proporcionan los valores de  $\nu_2/B$ , y  $\nu_3/B$  en el eje vertical. Por lo tanto, sabiendo que, por ejemplo,  $\nu_2/B = 25.72$  y  $\nu_2 = 15010$ , el valor de  $B$  a partir de este método sería igual a  $585 \text{ cm}^{-1}$ , el mismo valor que el calculado mediante las ecuaciones asignadas a las transiciones electrónicas. Finalmente, es posible calcular el valor de  $\Delta$ , que es igual a  $16135 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **IV.6. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA**

La variación térmica de la susceptibilidad magnética de la fase *PV2mpip* se ha registrado en los modos de enfriamiento sin campo (*ZFC*) y enfriamiento con campo (*FC*) desde 300 hasta 5 K, con un campo aplicado de 100 Oe. En la Figura IV.24 se muestran las curvas  $1/\chi_m$ ,  $\chi_m$  y  $\chi_m T$  correspondientes a las medidas realizadas en modo *ZFC*.

<sup>31</sup> Griffith J.S., "*The Theory of Transition-Metal Ions*", Cambridge University Press, Londres, 1964.



**Figura IV.24.** Evolución térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , de su inversa  $1/\chi_m$  y del producto  $\chi_m T$  en el modo ZFC, desde 300 a 5 K, bajo un campo aplicado de 100 Oe.

La evolución térmica de la inversa de la susceptibilidad magnética sigue una ley de Curie-Weiss ( $1/\chi_m = (1/C_m)(T - \theta)$ ) a temperaturas superiores a 13 K. La temperatura de Weiss es negativa con un valor de  $\theta = -4.0$  K, lo que indica que las interacciones predominantes son de carácter antiferromagnético.

La susceptibilidad magnética molar aumenta al descender la temperatura, mientras que el producto  $\chi_m T$  disminuye. El valor del producto  $\chi_m T$  a temperatura ambiente,  $0.764 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ , es el esperado para el ión  $V^{3+}$  y concordante con el deducido a partir de la constante de Curie, igual a  $0.776 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ .

Dado que la constante de Curie está relacionada con el momento magnético efectivo, empleando la ecuación [IV.1] se ha realizado un cálculo de dicho momento, así como del factor giromagnético  $g$ . El momento magnético efectivo calculado ( $2.49 \mu_B$ ) se encuentra ligeramente por debajo del intervalo habitual para el ión  $V^{3+}$  ( $2.6 - 2.8 \mu_B$ ) y el valor del factor giromagnético es igual a 1.76.

$$[\text{IV.1}] \quad \mu_{\text{ef}} = (3k_B\chi_m T/N_A)^{1/2} = 2.828(C_m)^{1/2}; \quad \mu_{\text{ef}} = g(S(S+1))^{1/2}$$

$k_B$  = constante de Boltzman;  $S = 1$ .

Los valores de  $\chi_m T$  alcanzados a bajas temperaturas son mucho menores que los esperados para un ión  $V^{3+}$  en estado paramagnético, debido a la existencia de acoplamientos antiferromagnéticos. La ausencia de un máximo observable a baja temperatura, en las curva de susceptibilidad, puede ser explicable considerando un valor para la temperatura de Néel inferior a 5 K (temperatura más baja medida). El bajo valor de la  $T_N$  está asociado al pequeño valor del spin,  $S = 1$ , propio del catión  $V^{3+}$  ( $d^2$ ).

#### IV.7. ENSAYOS CATALÍTICOS

Debido a la buena capacidad catalítica del vanadio en diversas reacciones orgánicas y dado que el compuesto *PV2mpip* (2D), estudiado en este capítulo y, los compuestos *PVC6* y *PVC5* (3D), estudiados en el Capítulo III, presentan estructuras abiertas, es posible que contengan un gran número de centros activos, por lo que se ha realizado una serie de ensayos catalíticos, preliminares, con los mismos. En concreto, las fases se han analizado como catalizadores *redox* en la reacción de oxidación del sustrato metil fenil sulfuro, a temperatura ambiente (Figura IV.25).

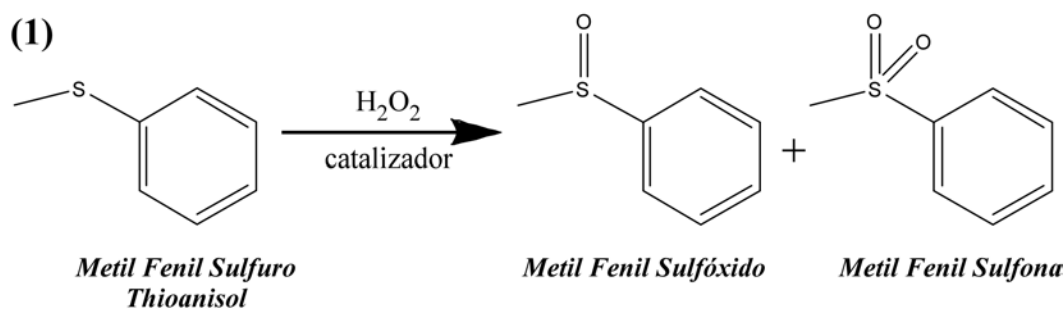
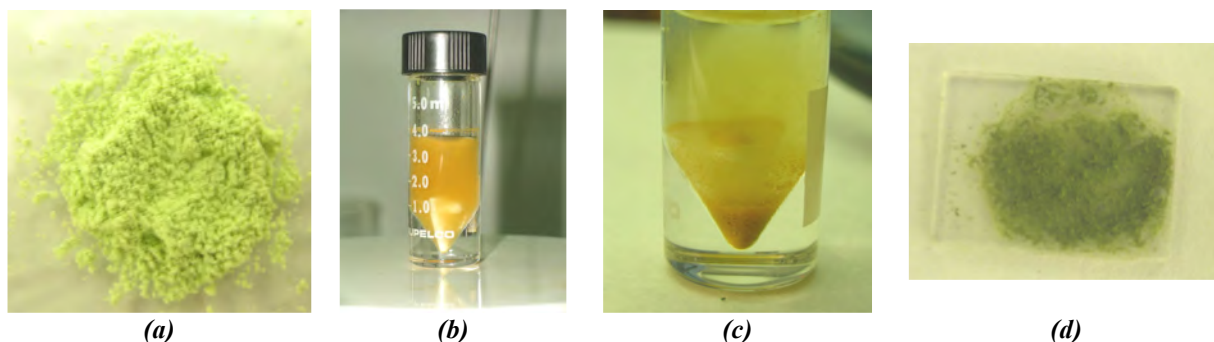


Figura IV.25. Esquema de la reacción de oxidación del sustrato metil fenil sulfuro (1).

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un vial de 5 ml con agitación, en relaciones molares *catalizador:sustrato* de 1:100. La cantidad de catalizador utilizada se calcula teniendo en cuenta el porcentaje de metal, vanadio, presente por fórmula unidad. En primer lugar, se realiza una *Etapas de Activación* del catalizador, añadiendo, gota a gota, el agente oxidante,  $H_2O_2$  (alrededor de 80  $\mu\text{l}$ ,  $\sim 3.5$  mmol), a una suspensión de 5 mg de catalizador en 2 ml de acetonitrilo.



En el caso del catalizador *PV2mpip*, tras media hora de agitación, en un principio verde claro, se transforma en un sólido anaranjado. En este momento se considera que ya se ha producido, la formación de un peroxo-derivado, que será la especie catalítica<sup>32</sup>. A continuación, se retira el líquido sobrenadante y se vuelve a cargar el vial con la especie activa filtrada, el sustrato y el agente oxidante en 2 ml de acetonitrilo (Figura IV.26).



**Figura IV.26.** (a) Catalizador *PV2mpip* de color verde claro. (b) Etapa de Activación, con  $H_2O_2$ , del catalizador. (c) Sólido anaranjado resultante del proceso catalítico. (d) Catalizador *PV2mpip* de color verde oscuro tras su secado con acetona una vez finalizado el proceso catalítico.

En el caso de los catalizadores *PVC6* y *PVC5*, tras la etapa de activación, no se observa ningún sólido en el fondo del matraz, debido a que los catalizadores se disuelven. A la disolución anaranjada resultante, se le añade, el sustrato metil fenil sulfuro y, de nuevo,  $H_2O_2$ , con objeto de que no se consuma el oxidante durante el ensayo catalítico.

Durante todo el proceso, se toman muestras que se analizan por cromatografía de gases (GC-MS), con el fin de conocer el grado de conversión de la reacción. Para la reacción de oxidación de metil fenil sulfuro, la fase *PV2mpip* se comportó como un catalizador heterogéneo, por lo que resulta, relativamente fácil, su separación del medio de reacción. Para que pueda ser reutilizado, en posteriores reacciones, la muestra se lava con éter y se seca al vacío. En cambio, las fases *PVC6* y *PVC5* se comportan como catalizadores homogéneos, para la misma reacción, ya que sólo son activos cuando se encuentran disueltos.

En la Tabla IV.6 se recogen los datos de porcentajes de conversión de las reacciones, con los tres catalizadores, a diferentes tiempos. En las tres reacciones, se observa,

<sup>32</sup> Matteuci M., Valía G., Bradley M., *Org. Lett.*, **5**, 235, 2003.

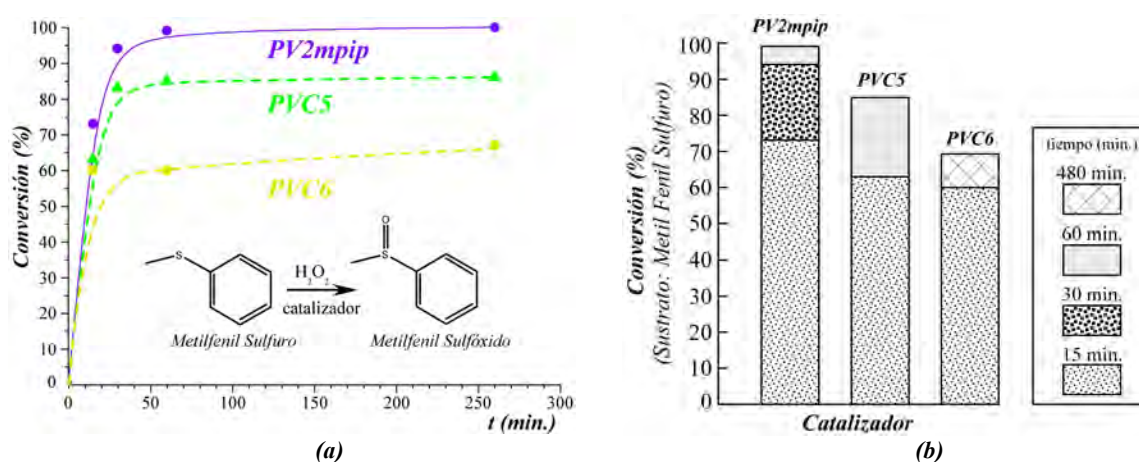
únicamente, la formación del sulfóxido, por lo que estos catalizadores son selectivos hacia este producto, evitando la sobreoxidación del sustrato que daría lugar a la correspondiente sulfona.

**Tabla IV.6.** Oxidación del metil fenil sulfuro catalizada por las fases PV2mpip, PVC6 y PVC5.

Catalizador	PV2mpip	PVC5	PVC6
t(min)	C <sub>Total</sub> (%)	C <sub>Total</sub> (%)	C <sub>Total</sub> (%)
15	73	63	60
30	94	83	-----
60	99	85	60
260	-----	86	67
480	-----	-----	69

\* En todos los casos la selectividad hacia el sulfóxido es del 100 %.

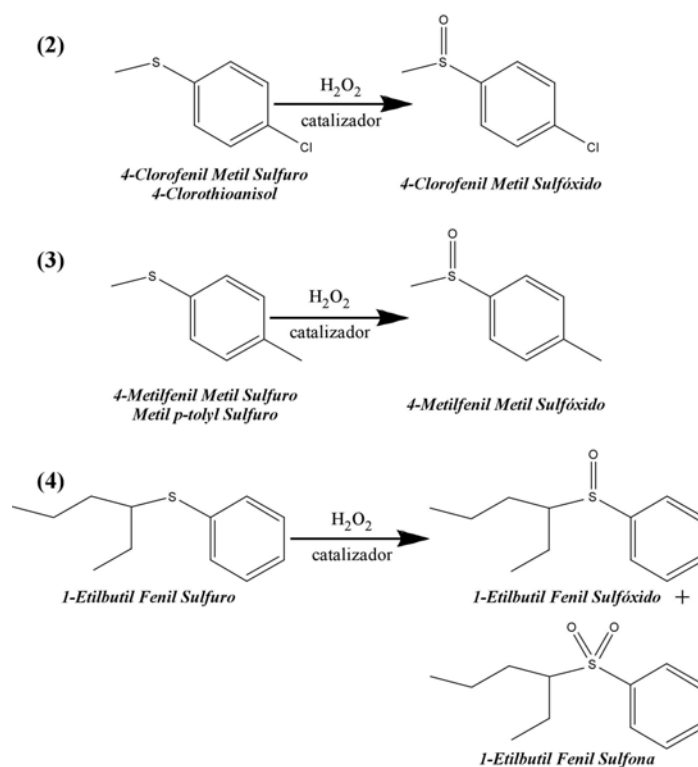
El perfil cinético de las reacciones a temperatura ambiente (1% de catalizador y ~3.5 mmol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) se presenta en la Figura IV.27. Se puede observar que tras los primeros 15 minutos de reacción tiene lugar el mayor porcentaje de conversión del sustrato. Finalmente, con un 100 % de selectividad hacia la formación de sulfóxidos en todos los casos, la fase PV2mpip convierte el 99 % del sustrato a los 60 minutos, la fase PVC5 convierte el 86 % del sustrato a los 260 minutos y la fase PVC6 convierte el 69 % del sustrato a los 480 minutos (ver Tabla IV.6 y Figura IV.27).



**Figura IV.27.** (a) Perfiles cinéticos de la reacción de oxidación del metil fenil sulfuro, a temperatura ambiente, para los catalizadores PV2mpip, PVC6 y PVC5. (b) Datos de la cinética de la reacción representados en un diagrama de barras.

Como se observa en los resultados obtenidos, la fase *PV2mpip* es la más eficiente y cataliza la formación selectiva de metil fenil sulfóxido en pocos minutos obteniéndose un parámetro de *TOF* (*Turn Over Frequency*) de  $4.6 \text{ min}^{-1}$ . Este valor es indicativo del número de mmol convertidos, de sustrato (metil fenil sulfuro), por centro activo por unidad de tiempo. A su vez se han calculado los parámetros *TOF* para las reacciones catalizadas por los compuestos *PVC5* y *PVC6*, con valores de  $4.1$  y  $3.7 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Dada la eficacia, selectividad y carácter heterogéneo del catalizador *PV2mpip* en la oxidación del metil fenil sulfuro (**1**), se han realizado pruebas con sustratos de la misma naturaleza química, aumentando el impedimento estérico de los sustituyentes, con objeto de conocer la influencia de los factores geométricos (Figura IV.28). Los sustratos utilizados han sido 4-clorotioanisol (**2**), metil *p*-tolyl sulfuro (**3**) y 1-etilbutil fenil sulfuro (**4**) y, las reacciones que se producen actuando como catalizador la fase *PV2mpip*, se muestran en la Figura IV.28.



**Figura IV.28.** (a) Reacciones de oxidación de los sustratos 4-clorotioanisol (**2**), metil *p*-tolyl sulfuro (**3**) y 1-etilbutil fenil sulfuro (**4**), catalizadas por la fase *PV2mpip*.

En la Tabla IV.7 se muestran los datos de conversión de los diferentes sustratos utilizados y en la Figura IV.29 se presentan los perfiles cinéticos de las reacciones correspondientes.

**Tabla IV.7.** Comparativa de conversiones en la oxidación de los sustratos tioanisol (1), 4-clorotioanisol (2), metil p-tolyl sulfuro (3) y 1-etilbutil fenil sulfuro (4) catalizadas por la fase PV2mpip.

Sustrato	<i>MePhS</i>	<i>4-ClPhMeS</i>	<i>4-MePhMeS</i>	<i>EtBuPhS</i>		
	C <sub>Total</sub> (%)	C <sub>Total</sub> (%)	C <sub>Total</sub> (%)	C <sub>Total</sub> (%)	C <sub>Sulfóxido</sub> (%)	S <sub>Sulfóxido</sub> (%)
15	73	-----	15	-----	--	--
30	94	16	-----	-----	--	--
60	99	-----	22	6	6	100
120	100	16,4	-----	13	13	100
260	-----	24,5	30	49	46	94
320	-----	-----	-----	67	62	93

En el gráfico de perfiles cinéticos de la Figura IV.29, se observa a primera vista que los porcentajes de conversión del sustrato metil fenil sulfuro son mucho mayores que los obtenidos para el resto de sustratos. La velocidad de conversión de los sustratos 4-clorotioanisol (2) y metil p-tolyl sulfuro (3) es mayor en los primeros 30 minutos de reacción, con parámetros de *TOF* igual a 0.97 y 0.52 min<sup>-1</sup>, respectivamente. A partir de los 30 minutos de reacción, la curva se horizontaliza consiguiendo un 24.5 y un 30 % de conversión de los sustratos 4-clorotioanisol (2) y metil p-tolyl sulfuro (3), respectivamente. En los dos casos, la selectividad hacia la formación de sus correspondientes sulfóxidos es del 100 %.

Sin embargo, la conversión del sustrato 1-etilbutil fenil sulfuro (4) en los primeros estadios de la reacción catalítica es muy lenta (13 % en 120 minutos). A partir de las 2 horas de reacción, el perfil cinético aumenta su pendiente, con un parámetro de *TOF* de 0.285 min<sup>-1</sup>, llegando a un 67 % de conversión a los 320 minutos. En este caso, la selectividad hacia la formación del 1-etilbutil fenil sulfóxido no es del 100%, formándose un pequeño porcentaje de sulfona (ver Tabla IV.7).

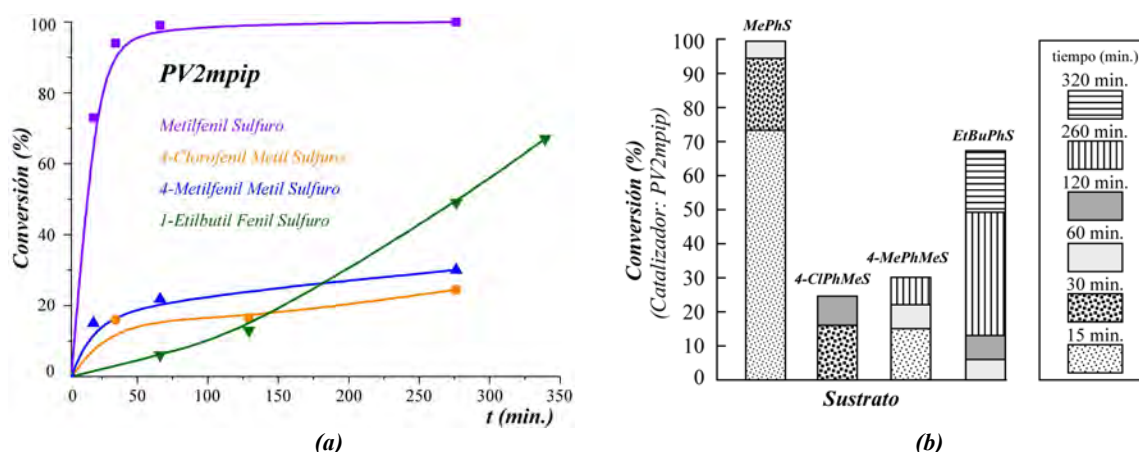
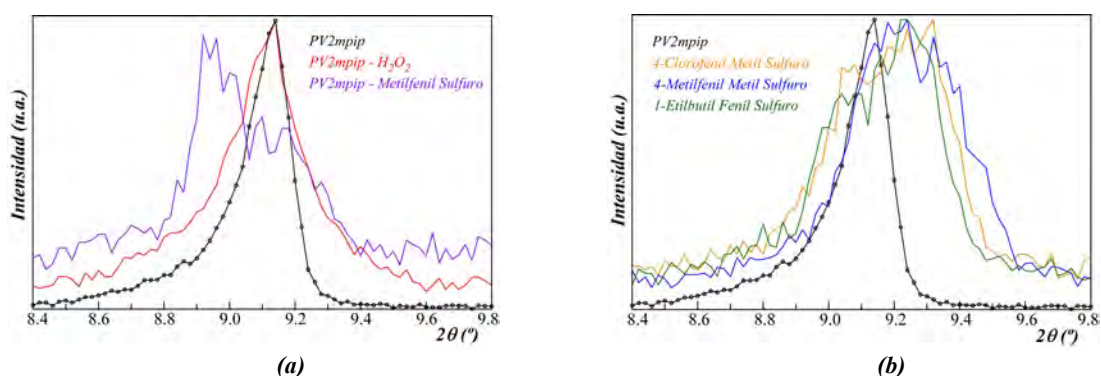


Figura IV.29. (a) Perfiles cinéticos para el catalizador *PV2mpip* utilizando diferentes sustratos. (b) Datos de la cinética de las reacciones representados en un diagrama de barras.

Dados los resultados, se puede concluir que la nueva fase obtenida, *PV2mpip*, es un catalizador eficaz y selectivo hacia la formación de metil fenil sulfóxido en condiciones suaves de reacción.

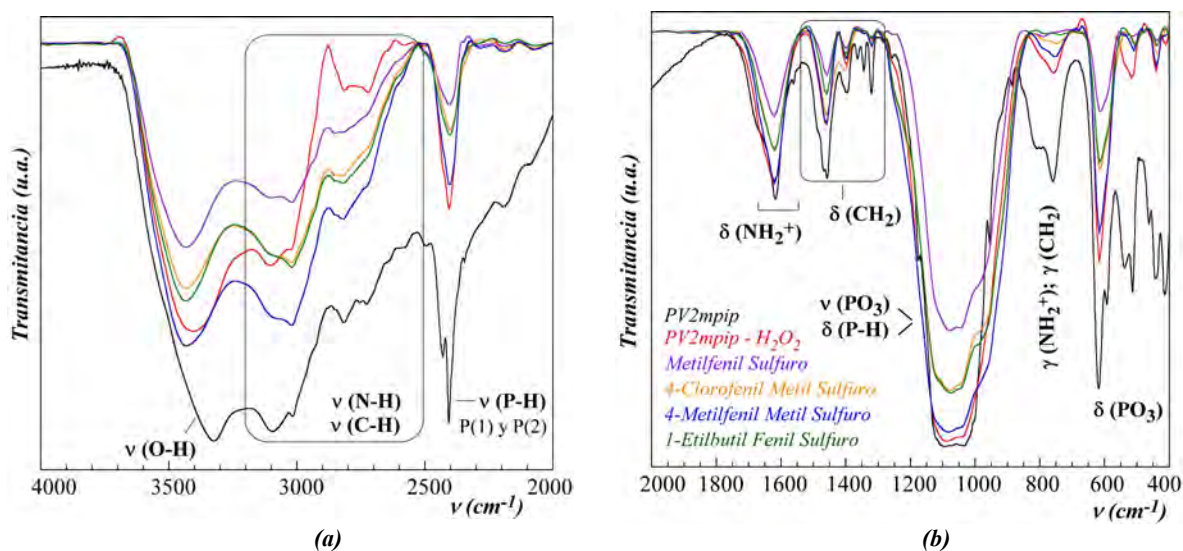
Tras haber sometido al catalizador *PV2mpip* a los diferentes ensayos catalíticos, se han recogido los sólidos resultantes y se han realizado diagramas de difracción de rayos X en muestra policristalina, observándose que la fase pierde cristalinidad. En la Figura IV.30(a) se muestra el ensanchamiento de la reflexión (001) tras la etapa de activación con  $H_2O_2$ , posiblemente como consecuencia de la formación de una especie *peroxo*. Tras la oxidación del metil fenil sulfuro, parece que el máximo correspondiente a la reflexión (001) se desdobra en dos, apareciendo uno a ángulos  $2\theta$  menores, lo que implica un aumento del espaciado interlaminar en la fase *PV2mpip*. En la Figura IV.29(b) se muestran los máximos correspondiente a la reflexión (001) de la fase *PV2mpip* tras catalizar las reacciones de oxidación de los sustratos 4-clorotioanisol, metil p-tolyl sulfuro y 1-etilbutil fenil sulfuro. En estos casos, también se produce un desdoblamiento de la reflexión (001), pero el nuevo máximo aparece a ángulos  $2\theta$  mayores, lo que implica una disminución del espaciado interlaminar en la fase *PV2mpip*.

Con la información obtenida a partir del estudio de difracción de rayos X y dada la mayor eficacia y selectividad del catalizador *PV2mpip* hacia la formación de metil fenil sulfóxido, se concluye que la fase presenta un mejor comportamiento catalítico al aumentar su espaciado interlaminar durante la reacción.



**Figura IV.30.** Máximo más intenso correspondiente a la reflexión (001) del catalizador inicial PV2mpip junto con los correspondientes, al catalizador tras ser oxidado con  $H_2O_2$  y, tras ser utilizado en las reacciones de oxidación de los diferentes sustratos empleados.

Además, se han realizado espectros de infrarrojo de los residuos tras los diferentes procesos catalíticos (Figura IV.31). A pesar de la pérdida de cristalinidad, los residuos muestran los mismos modos vibracionales que la fase inicial antes de ser utilizada como catalizador. Respecto a la parte inorgánica, se sigue observando la banda correspondiente al modo vibracional de tensión ( $\nu$ ) del enlace P-H del grupo fosfito, y en relación a la parte orgánica, los modos vibracionales correspondientes a la molécula 2-metilpiperazina se mantienen.



**Figura IV.31.** Espectros de infrarrojo de la fase inicial PV2mpip y de la misma fase tras ser oxidada con  $H_2O_2$  y, tras ser utilizada en las reacciones de oxidación de los diferentes sustratos empleados.

Esto demuestra que, aunque el orden de largo alcance se ha perdido en la fase activada, ésta sigue manteniendo la conectividad química de la fase inicial.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la ventaja principal de la catálisis heterogénea frente a la homogénea es la facilidad de recuperación y reciclaje del catalizador, con una simple filtración. Como trabajo futuro se pretende estudiar el tiempo de vida del catalizador *PV2mpip* en base a la selectividad del mismo hacia la formación de sulfóxidos, usándolo en varios ciclos de reacción.





## ***CAPÍTULO V***

---

---

***Fluorofosfito-Fosfato 3D de Fe(II)/Fe(III) con  
N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina***

---

---



Uno de los retos a afrontar en el campo de la Ciencia y Tecnología de Materiales y, más concretamente, en los materiales con estructuras abiertas, es la obtención de compuestos porosos que combinen las clásicas propiedades de las zeolitas con nuevas propiedades físico-químicas (magnéticas, conductivas, ópticas...) <sup>1, 2</sup> derivadas de la introducción de metales de transición, en las estructuras cristalinas.

Dado el sistema de síntesis propuesto para la obtención de los fluorofosfitos inorgánicos de hierro, presentado en los Capítulos I y II, se planteó la posibilidad de sustituir la amina cíclica 2-metilpiperazina por una amina lineal de cadena larga, con objeto de obtener un compuesto, novedoso, con estructura abierta. La elección del catión orgánico influye de forma decisiva en el tipo estructural obtenido.

La búsqueda exhaustiva, en la base de datos CSD (version 5.32), de posibles plantillas, nos ha llevado a concluir que la tetramina N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina ( $C_7N_4H_{20}$ ) podría ser una buena candidata, con un reducido uso en el campo de la ingeniería de materiales. De hecho, desconocemos su utilización para la síntesis de zeotipos o compuestos relacionados, restringiéndose, prácticamente, a la obtención de ciertos polímeros de coordinación de Cu(II) <sup>3</sup> y Ni(II) <sup>4</sup> en los que el ligando orgánico se coordina, mediante sus cuatro nitrógenos, al plano ecuatorial de los poliedros metálicos.

La utilización de la citada plantilla como SDA, junto con la introducción de iones  $F^-$  en el edificio inorgánico, ha dado como resultado el fluorofosfito-fosfato tridimensional  $(C_7N_4H_{24})_{0.5}[Fe^{II}_{1.7}Fe^{III}_{2.3}(H_2O)_2(HPO_3)_{3.7}(PO_4)_{0.3}F]$  (*PFeFBapn*). La fase presenta una modulación estructural como consecuencia de la disposición longitudinal de los cationes orgánicos a lo largo de los canales estructurales. Además, las medidas de susceptibilidad magnética y de calor específico del compuesto, muestran una transición metamagnética, a baja temperatura, así como una posible evolución de la estructura magnética desde la incommensurabilidad hacia la commensurabilidad.

<sup>1</sup> Maspoch D., Ruíz-Molina D., Veciana J., *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 770, 2007.

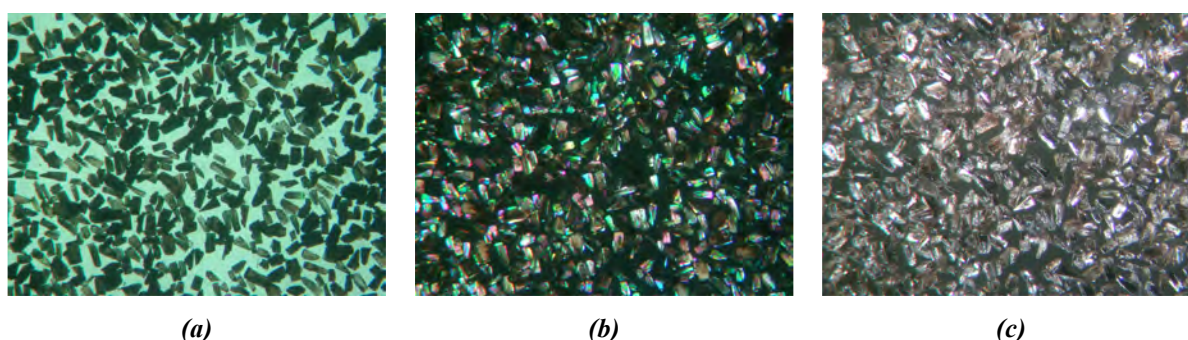
<sup>2</sup> Natarajan S., Mandal S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4798, 2008.

<sup>3</sup> (a) He Y., Kou H-Z., Zhou B-C., Wang R-J., Li Y-D., Wang H-G., *Chem. J. Chin. Univ.*, (Chinese Edition), **23**, 2017, 2002. (b) Hu H-M., Huang X-Y., Sun H-S., Long D-L., Huang J-S., You X-Z., *J. Coord. Chem.*, **47**, 531, 1999.

<sup>4</sup> (a) Shek I.P.-Y., Yeung W-F., Lau T-C., Zhang J., Gao S., Szeto L., Wong W-T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 364, 2005. (b) Escuer A., Vicente R., Ribas J., El Fallah M. S., Soláns X., Font-Bardia M., *Inorg. Chem.*, **32**, 3727, 1993. (c) Koo J-e., Kim D-h., Kim Y-S., Do Y., *Inorg. Chem.*, **42**, 2983, 2003. (d) Escuer A., Vicente R., El Fallah M. S., Solans X., Font-Bardia M., *Inorg. Chim. Acta*, **247**, 85, 1996. (e) Vicente R., Escuer A., Ribas J., El Fallah M. S., Solans X., Font-Bardia M., *Inorg. Chem.*, **32**, 1920, 1993. (f) Kwak C-H., Jeong J., Kim J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 961, 1999.

### V.1. SÍNTESIS

El compuesto  $(C_7N_4H_{24})_{0.5}[Fe^{II}_{1.7}Fe^{III}_{2.3}(H_2O)_2(HPO_3)_{3.7}(PO_4)_{0.3}F]$  (acrónimo *PFeFBapn*) se ha sintetizado en condiciones hidrotermales suaves, disolviendo 7.5 mmol de ácido fosforoso ( $H_3PO_3$ ) y 0.45 mmol de cloruro de hierro (III) ( $FeCl_3$ ) en 30 ml de  $H_2O$ . Posteriormente, se acidifica la disolución con 0.5 ml (13.9 mmol) de HF y, seguidamente se aumenta el pH de la misma hasta un valor de 2.5 añadiendo, con una pipeta, 30 gotas (~0.94 ml, 5.6 mmol) de la molécula orgánica N,N'-Bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina ( $C_7N_4H_{20}$ ). La mezcla de reacción se ha introducido en un recipiente de teflón alojándolo en una carcasa metálica de acero inoxidable, la cual se ha colocado en una estufa a 170 °C durante 4 días. Tras el tiempo de reacción, se ha dejado enfriar el recinto hasta temperatura ambiente. Se han obtenido cristales tabulares de color negro que se han lavado con  $H_2O$  y acetona y se han dejado secar al aire (Figura V.1).



**Figura V.1.** Monocristales de la fase *PFeFBapn*, observados en diferentes condiciones: (a) Luz polarizada sin nicoles cruzados, (b) Luz polarizada con nicoles cruzados y (c) Luz reflejada.

En las condiciones de síntesis anteriormente descritas, la utilización de diferentes fuentes de aporte de hierro en estados de oxidación 3+ ( $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$  y  $FeCl_3$ ) y 2+ ( $Fe_2(SO_4)_7 \cdot 7H_2O$  y  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) tiene como resultado la obtención de la fase *PFeFBapn*. Se ha elegido el  $FeCl_3$  como reactivo de partida, porque en los ensayos de síntesis realizados con el resto de fuentes de hierro, aparecen impurezas junto con la fase de estudio. El aumento del volumen de HF a 1ml y de la temperatura a 200 °C, tienen como consecuencia la aparición del fluorofosfito de hierro(II),  $Fe_2(HPO_3)F_2$ , descrito en el Capítulo I.

Como se verá más adelante, la fase *PFeFBapn* presenta un entramado tridimensional aniónico con canales donde se sitúan las moléculas orgánicas lineales, dispuestas longitudinalmente, compensando la carga del edificio inorgánico. Además, dada la existencia de iones hierro en estado de valencia mixta, se pensó en la posibilidad de sustituir total o parcialmente los cationes orgánicos desordenados por iones  $Li^+$ , con objeto de obtener una nueva fase que manifestara propiedades conductoras. Para ello, a la síntesis descrita para la obtención de la fase *PFeFBapn*, se añadieron 15 mmol del reactivo  $Li(OH)H_2O$  y 1.12 mmol de la molécula orgánica hasta conseguir un pH de 2.5.

Se observa que el hidróxido de litio simplemente actúa como agente basificante, ya que los iones  $Li^+$  no se incorporan a la estructura. El producto obtenido en forma de cristales prismáticos incoloros se corresponde con un fluorofosfito de hierro(III) de fórmula  $(C_4N_3H_{14})[Fe_3(HPO_3)_4F_2(H_2O)_2]$ <sup>5</sup>. Por lo tanto, mediante este método de síntesis, utilizando una pequeña cantidad (1.12 mmol) de la molécula orgánica *N,N'*-Bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina ( $C_7N_4H_{20}$ ) y manteniendo el pH de la síntesis a 2.5 mediante la adición de  $Li(OH)H_2O$ , la molécula orgánica en cuestión se transforma en dietilentriamina ( $C_4N_3H_{13}$ ), dando lugar a la fase *orgánicamente templada*, anteriormente citada.

## V.2. CARACTERIZACIÓN PREVIA

Una vez realizada la síntesis de la nueva fase *PFeFBapn*, se procede a describir la caracterización de la misma mediante: medida de densidad, análisis químico y difracción de rayos X en muestra policristalina.

### V.2.1. Densidad del Material

Las medidas, por flotación, de la densidad de un monocristal del compuesto *PFeFBapn*, se han realizado en el seno de una mezcla de diiodometano ( $CH_2I_2$ ,  $\rho=3.33$  g/cm<sup>3</sup>) y cloroformo ( $CHCl_3$ ,  $\rho=1.478$  g/cm<sup>3</sup>). La densidad experimental obtenida ha sido

<sup>5</sup> Qiao J., Zhang L., Yu Y., Li G., Jiang T., Huo Q., Liu Y., *J. Solid State Chem.*, **182**, 1929, 2009.

2.49(2) g/cm<sup>3</sup>, en buen acuerdo con la densidad calculada a partir del estudio estructural (Apartado V.3.1).

### V.2.2. Análisis Químico

El porcentaje de hierro presente en el compuesto se ha determinado mediante ICP-AES. El análisis elemental ha permitido determinar la existencia de ½ molécula orgánica por celda unidad del compuesto a partir de los porcentajes en peso de carbono, nitrógeno e hidrógeno. La cantidad de flúor se ha obtenido a partir de la medición, con electrodo selectivo de iones F<sup>-</sup>, en una disolución preparada con una masa de muestra conocida en un volumen determinado (Tabla V.1). La fórmula propuesta a partir del estudio de difracción de rayos X en monocristal coincide con los datos obtenidos del análisis químico.

**Tabla V.1.** Datos de ICP-AES y de análisis elemental de la fase  $(C_7N_4H_{24})_{0.5}[Fe^{II}_{1.7}Fe^{III}_{2.3}(H_2O)_2(HPO_3)_{3.7}(PO_4)_{0.3}F]$  (PFeFBapn).

	Fe (%)	F (%)	C (%)	N (%)
<i>Experimental</i>	29.6(4)	9.8(3)	5.4(2)	3.5(2)
<i>Calculado</i>	30.11	10.24	5.67	3.78

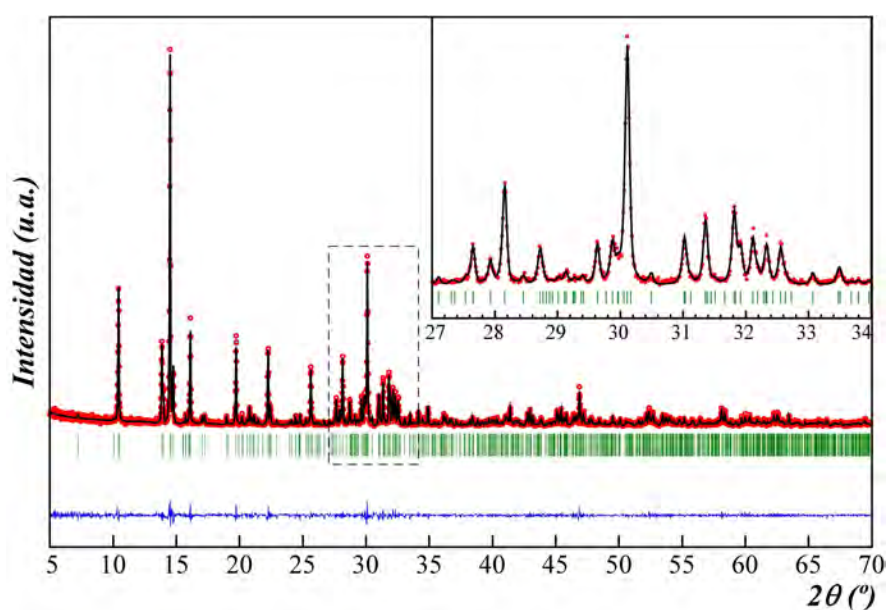
### V.2.3. Difracción de Rayos X en Muestra Policristalina

La fase PFeFBapn se ha obtenido en monocristal y se ha observado, en la lupa binocular, que está libre de impurezas. Se ha pulverizado la muestra y se ha medido en un difractómetro Bruker D8 Advance Vario dotado con un monocromador primario (CuK<sub>α1</sub>), entre 5 y 70° en 2θ con un tamaño de 0.015° y un tiempo por paso de 13 segundos. El difractograma obtenido se ha indexado mediante los programas TREOR<sup>6</sup> y DICVOL<sup>7</sup>, consiguiendo celdas monoclinicas similares con ambos programas (TREOR → a = 13.551 Å, b = 12.599 Å, c = 12.671 Å, β = 116.677°; DICVOL → a = 13.865 Å, b = 12.676 Å, c = 13.6798 Å, β = 124.773°). Se ha realizado el afinamiento de perfil completo sin modelo

<sup>6</sup> Werner P., Eriksson L., Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367, 1985.

<sup>7</sup> Boulton A., Louër D., *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 987, 1991.

estructural (*Pattern Matching*<sup>8</sup>) con las celdas obtenidas a partir de los programas de indexación, utilizando el grupo de Laue 2/m. Partiendo de cualquiera de las dos celdas y tras el afinamiento de las variables del desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro, los parámetros de celda, la forma, la anchura a media altura (U, V, W, X) y los parámetros de asimetría de los máximos de difracción, se obtiene una celda con los parámetros  $a = 13.675 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.666 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.769 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 116.85^\circ$ . La Figura V.2 muestra, el buen acuerdo entre los difractogramas observado y calculado junto con la diferencia entre ellos y, las reflexiones calculadas.

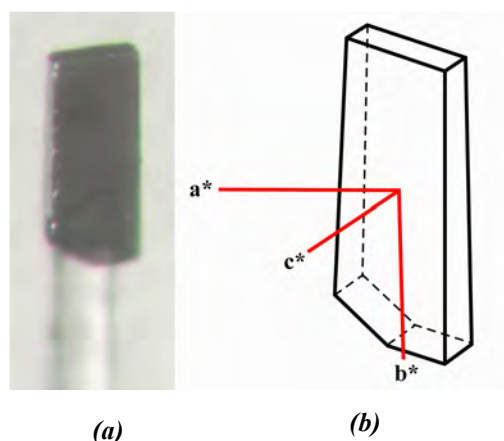


**Figura V.2.** Análisis de perfil completo, sin modelo estructural, del difractograma de la fase PFeFBapn. En el recuadro interior se muestra el ajuste del afinamiento en el intervalo de 27 a 34° en  $2\theta$ .

<sup>8</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, “Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns”, 1994.

### V.3. ESTUDIO ESTRUCTURAL

La fase *PFeFBapn* se ha analizado por difracción de rayos X sobre monocristal (Figura V.3). Se ha seleccionado un cristal tabular automorfo, con las caras perfectamente definidas, el cual no presentaba grietas ó inclusiones en su interior al ser observado bajo una luz polarizada. El mismo se ha adherido a una fibra de vidrio y se ha montado en un soporte metálico.



**Figura V.3.** (a) Fotografía obtenida con luz reflejada del monocristal sometido a difracción de rayos X. (b) Morfología y dimensiones del cristal: 0.232 x 0.100 x 0.040 mm.

#### V.3.1 Toma de Datos, Resolución y Afinamiento Estructural

La toma de datos se ha realizado en un difractómetro automático Oxford Diffraction XCALIBUR2, dotado de un tubo de rayos X con anticátodo de molibdeno ( $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 0.71073 \text{ \AA}$ ) y con detector de áreas CCD.

Inicialmente, se ha realizado una toma de datos de corta duración, a una temperatura de 100 K, evaluándose la calidad del cristal y optimizándose los tiempos de exposición de la toma de datos final. Los máximos de difracción de la toma completa fueron indexados para una celda monoclinica de parámetros de celda  $a = 13.6858(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.6375(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.7836(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 117.084(7)^\circ$ , corroborando la información obtenida por difracción de rayos X en muestra policristalina. En el proceso de búsqueda de celdas con mayor simetría, se observa que la celda monoclinica obtenida presenta una cierta pseudosimetría con una celda pseudorómbica de parámetros  $a = 12.784 \text{ \AA}$ ,  $b = 24.372 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.637 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$  y  $\gamma = 89.24^\circ$ . Esta última fue descartada ya que el análisis estadístico de las



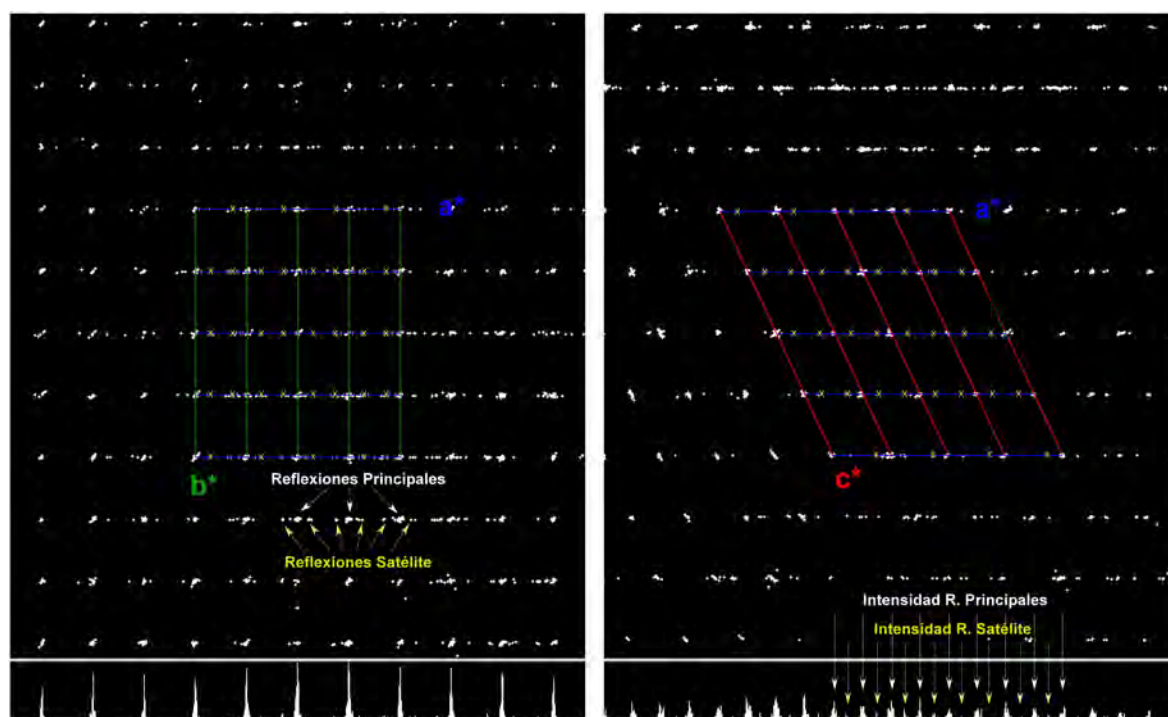
intensidades de las reflexiones sugería una menor simetría ( $R_{int}$  (monoclínico)  $\sim 0.03$  frente a  $R_{int}$  (rómbarico)  $\sim 0.3$ ).

La reducción de datos se ha realizado automáticamente mediante el software CRYCALIS PRO<sup>9</sup>. De esta forma, el programa ajusta, progresivamente, la celda inicial, así como las máscaras que serán utilizadas para la extracción de las intensidades de los máximos de difracción. El programa aplica las correcciones de Lorentz y de polarización a las intensidades obtenidas. Posterior a la extracción de intensidades, se ha realizado la corrección de absorción analítica de las mismas, teniendo en cuenta las caras del monocristal, y el valor del coeficiente de absorción  $\mu$ . Éste se ha calculado en base al volumen de la celda, la fórmula química propuesta y el valor de Z. Los factores de calidad de los datos obtenidos son satisfactorios, con valores de  $R(int) = 0.0258$  y  $R(\sigma) = 0.0430$ .

El análisis del espacio recíproco revela ciertas peculiaridades de los patrones de difracción. En la Figura V.4 se muestra la celda unidad en dos orientaciones distintas, en las cuales se puede observar que alrededor de las reflexiones principales que delimitan la celda unidad hay ciertas reflexiones con menor intensidad. La distribución de estas reflexiones más débiles no es arbitraria, si no que se sitúan en grupos equidistantes, unos de otros y, también respecto a las reflexiones principales a lo largo del eje  $a^*$ . A priori, este patrón de difracción sugiere que la posibilidad de tener un cristal maclado puede ser descartada, en *pro* de una modulación estructural a lo largo de la dirección [100].

---

<sup>9</sup> Oxford Diffraction Ltd., **CRYCALIS PRO** (versión 171.33.34d), 2007.



**Figura V.4.** Vistas paralelas al (a) eje  $c^*$  y (b) eje  $b^*$  de la celda unidad del compuesto PFeFBapn en el espacio recíproco.

En una estructura modulada existe una serie de átomos o moléculas que rotan o se desplazan respecto a su entorno atómico, de tal manera que, se pierde la simetría traslacional tridimensional. Esta “distorsión” de la simetría no es arbitraria sino que sigue una periodicidad la cual se describe, matemáticamente, por las funciones atómicas de modulación (*AMFs*), las cuales pueden ser armónicas (continuas) o discontinuas. Si la periodicidad de la onda de modulación se corresponde con un número entero de la traslación de la celda unidad básica, las estructuras se denominan conmensurables y en caso contrario, inconmensurables. Por lo tanto, debido al carácter periódico de la modulación que describe un orden de largo alcance, además de las reflexiones de Bragg generadas a partir de la estructura cristalina tridimensional, aparecen unos máximos adicionales denominados como *reflexiones satélite*<sup>10</sup>. Éstas, normalmente presentan una intensidad mucho más débil y no siempre son claramente observables.

<sup>10</sup> Wagner T., Schönleber A., *Acta Crystallogr.* B65, 249, 2009.

En los patrones de difracción de las estructuras inconmensurablemente moduladas, no se pueden indexar todas las reflexiones (principales y satélites) con tres índices  $hkl$ . Por lo tanto, es necesario encontrar un cuarto vector, llamado *vector de onda de modulación*  $q$ , el cual describe las reflexiones satélite respecto a sus respectivas reflexiones principales. Cada máximo satélite se identifica de forma única como  $n.q$  ( $n = \pm 1, \pm 2, \dots$ ), en función de su posición respecto a su máximo principal, designándose como satélites de primer, segundo...orden. El vector  $q$  se describe mediante las componentes fraccionarias de los tres vectores de la red recíproca que describen la celda básica, por lo que  $q = \alpha a^* + \beta b^* + \gamma c^*$ . La existencia de un único vector de modulación  $q$ , implica la transición a un espacio cuatro-dimensional, de tal forma que cada reflexión del patrón de difracción puede describirse mediante cuatro índices  $h, k, l$  y  $m$ .

Con objeto de abordar con más detalle el estudio de esta posible modulación, se reconstruyeron varias secciones del patrón de difracción. En la Figura V.5 se muestra una fotografía de precesión del plano  $(hk-l)$ . Principalmente a ángulos  $2\theta$  bajos, se pueden observar máximos satélite de primer orden de baja intensidad a ambos lados de las reflexiones principales en la dirección del vector  $a^*$ . Dada esta evidencia, analizando minuciosamente el listado de reflexiones, se puede apreciar que existe un número importante de reflexiones poco intensas que no son indexadas para la celda monoclinica básica, debido a que presentan desviaciones de los números enteros del índice  $h$ . Haciendo un promedio cualitativo de las desviaciones observadas podemos estimar que las desviaciones están en torno a 0.25. De esta manera, se designa un vector  $q$  de partida  $(0.25\ 0\ 0)$  y se procede, mediante el software CRYSTALIS PRO, a la reindexación tanto de las reflexiones principales como de las satélite. El proceso, de tipo iterativo, converge finalmente a un valor de  $q = 0.284(2) a^*$ .

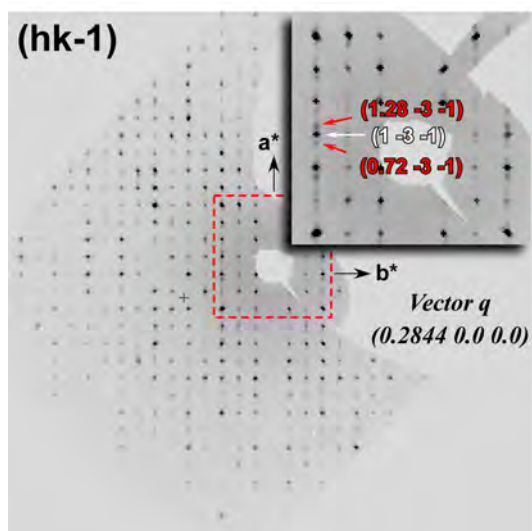


Figura V.5. Fotografía de precesión del plano  $(hk-1)$  del patrón de difracción del compuesto PFeFBapn.

Una vez determinado el vector  $q$  se vuelve a realizar la reducción de datos obteniéndose un listado de reflexiones con cuatros índices  $h$ ,  $k$ ,  $l$  y  $m$ . El siguiente paso sería determinar el grupo superespacial y las funciones atómicas de modulación con las que poder describir la superestructura. Sin embargo, dada la baja intensidad de las reflexiones satélite y los procesos de *scattering* difuso que se solapan (Figura V.6), la determinación de la superestructura es una tarea compleja.

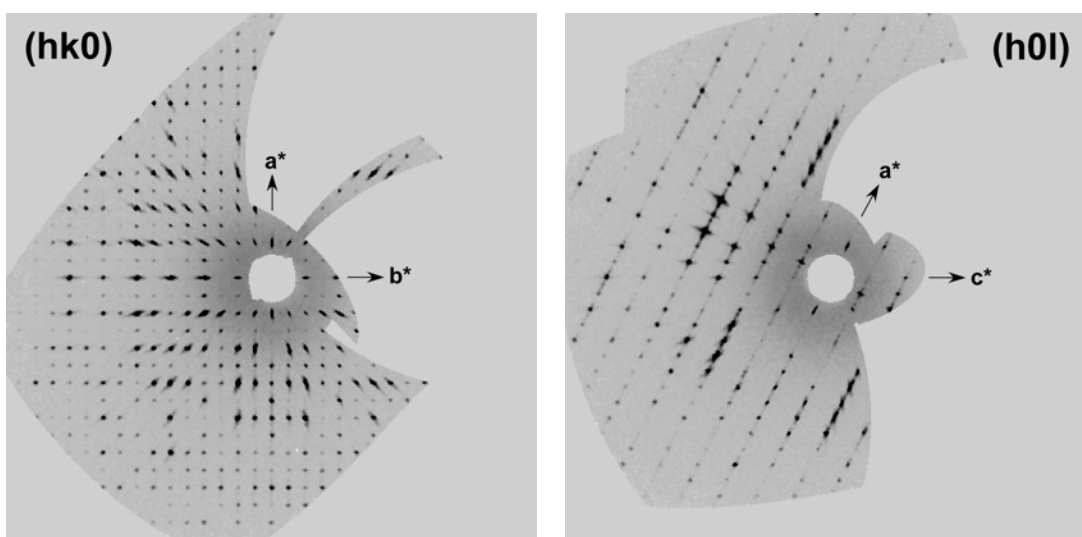


Figura V.6. Fotografías de precesión de los planos  $(hk0)$  y  $(h0l)$ .

Por una parte, las reflexiones satélite marcan un orden de largo alcance, incommensurable, mientras que los procesos de scattering difuso, sugieren la existencia de cierto desorden, dinámico ó estático, que rompe ligeramente el orden cristalográfico.

La estructura promedio del compuesto se ha resuelto en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ , utilizando métodos directos, mediante el programa de cálculo SHELXS97. En un primer estadio, se han localizado cuatro átomos de hierro y cuatro de fósforo, todos ellos en posición general. Posteriormente, mediante sucesivas síntesis de Fourier realizadas con el programa SHELXL97, se han obtenido catorce posiciones atómicas generales pertenecientes a los átomos de oxígeno y cuatro para los átomos de flúor, también generales. Los criterios de asignación de las posiciones atómicas a los cuatro átomos de flúor, se han basado en la inexistencia de enlaces con átomos de fósforo, y a que presentaban unos parámetros de desplazamiento ligeramente menores, además de la necesidad de la carga negativa que aporta neutralidad al compuesto. A su vez, se han localizado cuatro átomos de carbono y dos de nitrógeno, todos ellos en posición general (Figura V.7).

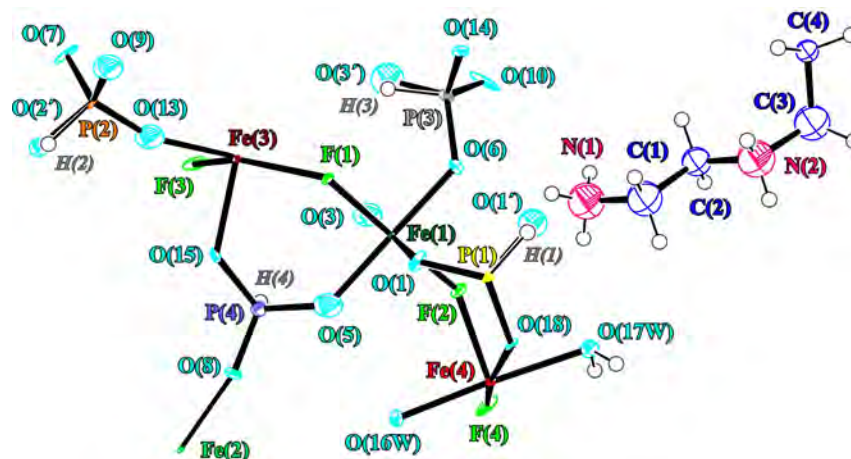
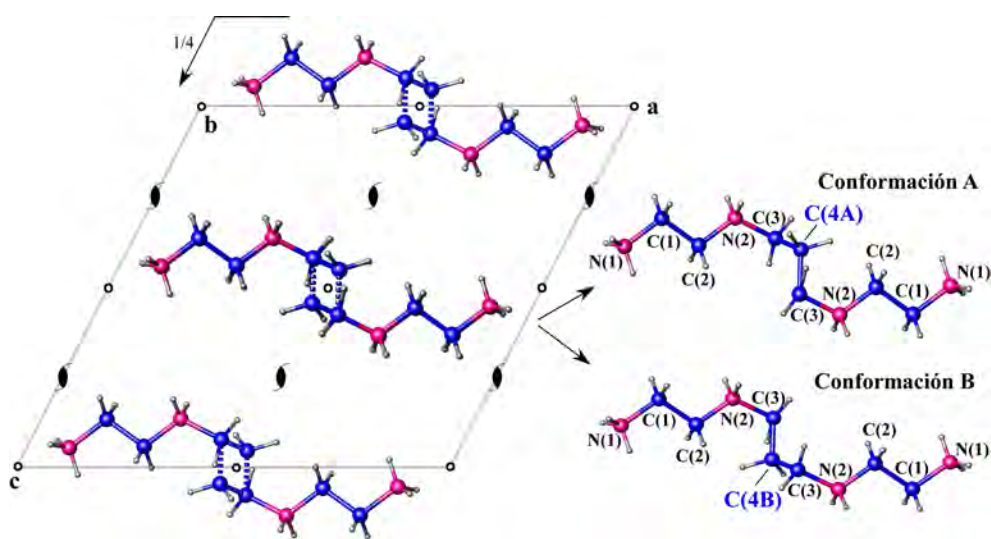


Figura V.7. Unidad asimétrica del compuesto PFeFBapn.

La unidad asimétrica contiene la mitad de la molécula orgánica  $N,N'$ -Bis(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina ( $C_7N_4H_{20}$ ). El centro de simetría genera la otra mitad, así como desordena el átomo C(4) en dos posiciones con factores de ocupación restringidos a un valor de 0.5. El desorden del átomo C(4) da lugar a que la molécula orgánica tenga la posibilidad de presentar dos tipos de conformaciones (A y B), tal y como se observa en la Figura V.8.



**Figura V.8.** Conformaciones de tipo A y B, por efecto del desorden posicional del átomo de carbono C(4) causado por el centro de simetría.

Con objeto de mantener estable la geometría de la molécula orgánica se han restringido las distancias C-N (1.49(2) Å) y C-C (1.51(2) Å). Los átomos de la molécula se han afinado con parámetros de desplazamiento isotrópicos.

Seguidamente, el poliedro del átomo central P(4), se completó con un hidrógeno apical correspondiéndose con un grupo fosfito, (HP(4)O<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>. Sin embargo, en los poliedros correspondientes a los átomos P(1), P(2) y P(3) se observaron densidades electrónicas superiores a 1.0 e.Å<sup>-3</sup> en la posición que se situarían los átomos de hidrógeno apicales, además de distancias de enlace P-Q demasiado altas para ser asignables a un enlace P-H. Por ello, se han creado sistemas de desorden fosfito-fosfato mediante la instrucción *PART*<sup>11</sup>, disponible en el programa SHELXL 97. En los tres sistemas, se han fijado las distancias P-H a un valor de 1.30(1) Å y, las distancias de los átomos de fósforo a los átomos de oxígeno desordenados (O(1'), O(2') y O(3')) a 1.50(1) Å. A su vez, se han colocado como variables libres las distancias de los átomos de hidrógeno apicales a las bases pseudotetraédricas de cada una de las pirámides de fosfito implicadas en estos desórdenes químicos, manteniendo estables dichos poliedros.

<sup>11</sup> Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Scheneider T.R., Sawaya M.R., "Crystal Structure Refinement", Oxford University Press Inc., New York, 2006.

Los factores de ocupación, del oxígeno apical perteneciente al fosfato, y del átomo de hidrógeno perteneciente al fosfito se han afinado como variables libres y con parámetros de desplazamiento isotrópicos. De esta manera, los factores de ocupación obtenidos para los sistemas de desorden de los fósforos P(1), P(2) y P(3) son:

$$P(1) \rightarrow 0.19(4) O(1') / 0.81(4) H(1)$$

$$P(2) \rightarrow 0.06(3) O(2') / 0.94(3) H(2)$$

$$P(3) \rightarrow 0.18(4) O(3') / 0.82(4) H(3)$$

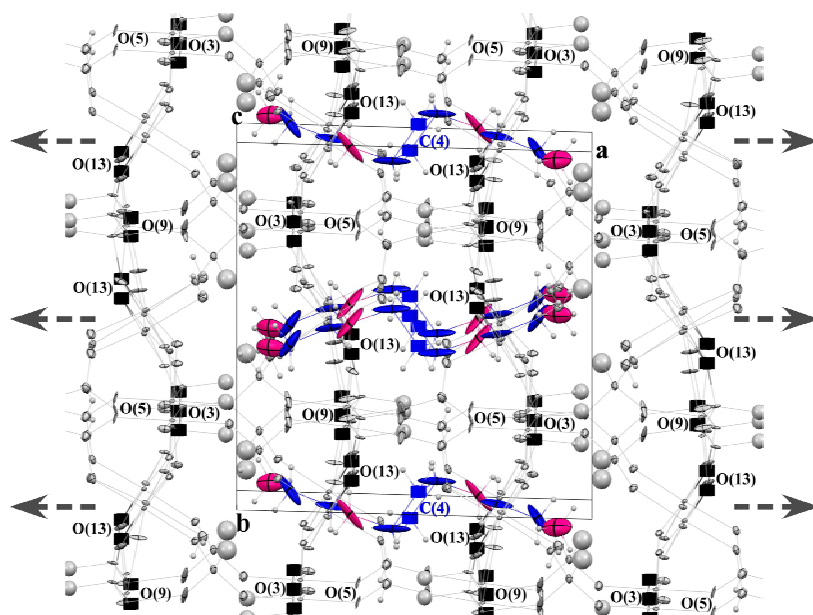
La fórmula química obtenida en base al afinamiento de los sistemas fosfito-fosfato es  $(HPO_3)_{2.57}(PO_4)_{0.43}$ . Dada la baja proporción de grupos  $(PO_4)^{3-}$  que sustituyen a los grupos  $(HPO_3)^{2-}$ , la fórmula obtenida debe considerarse semicuantitativamente. De hecho, la existencia de la modulación y el scattering difuso (no tenidos en cuenta en la estructura promedio) podrían afectar a los sistemas de desorden.

Como se verá más adelante, el estudio de espectroscopía Mössbauer informa de la existencia de cationes hierro con valencia mixta, lo que determina de forma cuantitativa el aporte de carga de los mismos. Junto con el resto de datos extraídos del estudio estructural y del análisis químico, se ha determinado la fórmula química  $(C_7N_4H_{24})_{0.5}[Fe^{2+}_{1.7}Fe^{3+}_{2.3}(H_2O)_2(HPO_3)_{3.7}(PO_4)_{0.3}F]$ . Considerando las desviaciones obtenidas para los factores de ocupación de cada uno de los átomos de oxígeno implicados en los desórdenes químicos, unido a las complicaciones estructurales anteriormente citadas, la determinación por difracción de rayos X de 0.43 grupos aniónicos  $(PO_4)^{3-}$  por fórmula unidad, resulta una aproximación lógica.

Finalmente, se han localizado los átomos de hidrógeno pertenecientes a la molécula de agua coordinada al octaedro del átomo central Fe(4). Se ha fijado la geometría de la molécula de agua coordinada con valores de 0.85(1) Å para las distancias O(17W)-H(17A) y O(17W)-H(17B) y a un valor de 1.35(2) Å la distancia entre los átomos de hidrógeno. El átomo O(16W) perteneciente al mismo poliedro, atendiendo a su conectividad y al estudio termogravimétrico, también resulta ser una molécula de agua coordinada, aunque en este caso, no se han logrado localizar los átomos de hidrógeno.

En la Figura V.9 se muestra el modelo estructural logrado con los átomos de la molécula orgánica con parámetros de desplazamiento anisotrópicos (*ADPs*), los cuales

presentan elipsoides prolatos muy elongados. A su vez, algunos átomos del edificio inorgánico, como los oxígenos O(5), O(7), O(8) y O(10), presentan *ADPs* anómalos e, incluso, algunos negativos como en el caso de los átomos O(3), O(9) y O(13).



**Figura V.9.** Vista de la red directa de la fase PFeFBapn. Los átomos de la molécula orgánica presentan parámetros de desplazamiento anisotrópicos (*ADPs*). Los átomos con *ADPs* negativos están representados con cubos. Las flechas señalan la dirección [100] de los canales estructurales. (Figura realizada con el programa Mercury 2.3).

Además, la existencia de dos densidades residuales de  $\sim 3.1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$  situadas aproximadamente en el plano ecuatorial del octaedro  $[\text{Fe}(4)\text{O}_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  sugiere desórdenes en la posición de dicho octaedro en el espacio tridimensional. Este tipo de anomalías son típicas cuando existe una componente de modulación y simplemente se ha resuelto la estructura promedio utilizando las reflexiones principales y obviando las reflexiones satélite.

En la Tabla V.2 se muestran los parámetros cristalográficos, así como algunas características del afinamiento estructural.



**Tabla V.2.** Parámetros cristalográficos, condiciones de medida y afinamiento estructural obtenidos para la estructura promedio de la fase *PFeFBapn*.

### Datos Cristalográficos

<b>Fórmula</b>	$(C_7N_4H_{24})_{0.5}[Fe^{2+}_{1.7}Fe^{3+}_{2.3}(H_2O)_2(HPO_3)_{3.7}(PO_4)_{0.3}F]$
<b>Acrónimo</b>	<i>PFeFBapn</i>
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial, N°	P2 <sub>1</sub> /c (n° 14)
Unidades Fórmula, Z	4
Masa Molecular (g/mol)	742
a (Å)	13.6858(8)
b (Å)	12.6375(5)
c (Å)	12.7836(7)
β (°)	117.084(7)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1968.5(2)
F(000)	1473
ρ (obs), ρ (calc) (g/cm <sup>3</sup> )	2.49(2), 2.504

### Medidas

Radiación (λ(Å))	0.71073
Temperatura (K)	100(2)
Corrección de Absorción (T <sub>mín</sub> /T <sub>máx</sub> )	Integración: 0.651 / 0.890
μ (mm <sup>-1</sup> )	3.326
Tamaño del Cristal (mm)	0.232 x 0.100 x 0.040
Intervalo de 2θ (°), Completitud (%)	3.19 ≤ θ ≤ 25.67, 99.5
Intervalo h k l	h ± 16, -11 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 8
N° de Reflexiones Medidas	7741
N° de Reflexiones Independientes	3716
R (int) / R(sigma)	0.0258 / 0.043
N° de Reflexiones Observadas [I>2σ(I)]	2988

### Afinamiento estructural

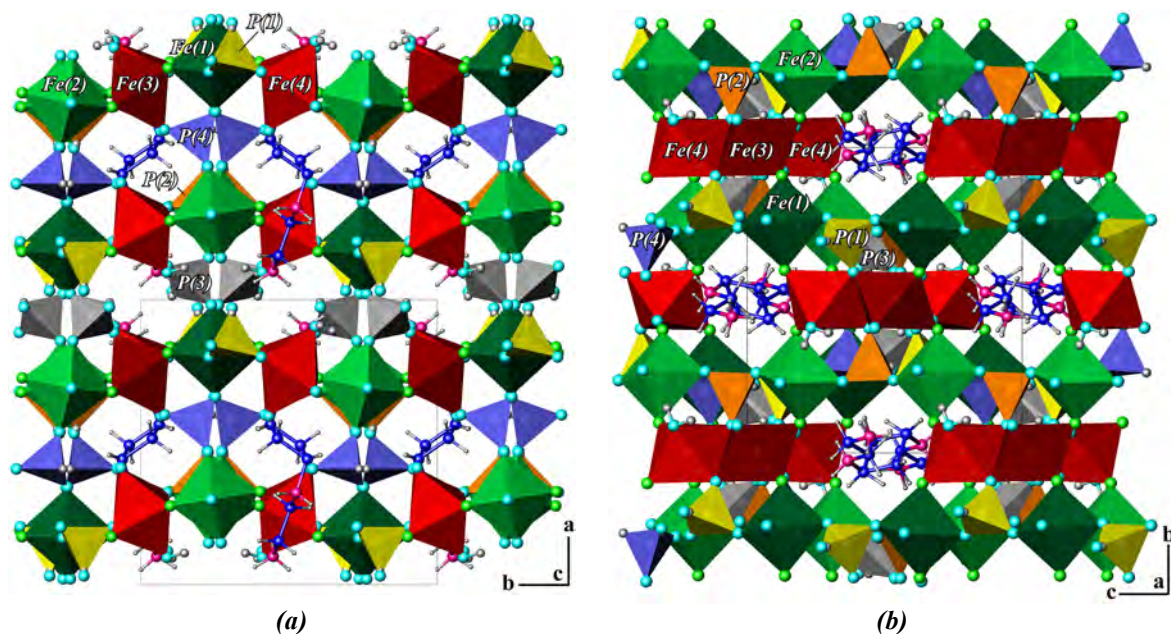
Datos / Parámetros / Restricciones	3716 / 299 / 25
R [I>2σ(I)]	R1= 0.0732, wR2= 0.1885
R [todos los datos]	R1= 0.0864, wR2= 0.1938
Factor de Pesada	x = 0.0814; y = 54.7246
Bondad del Ajuste (GOOF)	1.079
Máx. y Mín. Dif. Mapa Fourier (e.Å <sup>-3</sup> )	3.108, -1.478

$$R1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}} \quad w = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|^2) + (xp)^2 + yp} \quad p = \frac{|F_o|^2 + 2|F_c|^2}{3}$$

En las tablas cristalográficas del Anexo A.V se recogen las coordenadas atómicas y los factores térmicos equivalentes, U(eq) (Å<sup>2</sup>), y las distancias y ángulos de enlace de la fase  $(C_7N_4H_{24})_{0.5}[Fe^{II}_{1.7}Fe^{III}_{2.3}(H_2O)_2(HPO_3)_{3.7}(PO_4)_{0.3}F]$  (*PFeFBapn*).

### V.3.2. Descripción Estructural

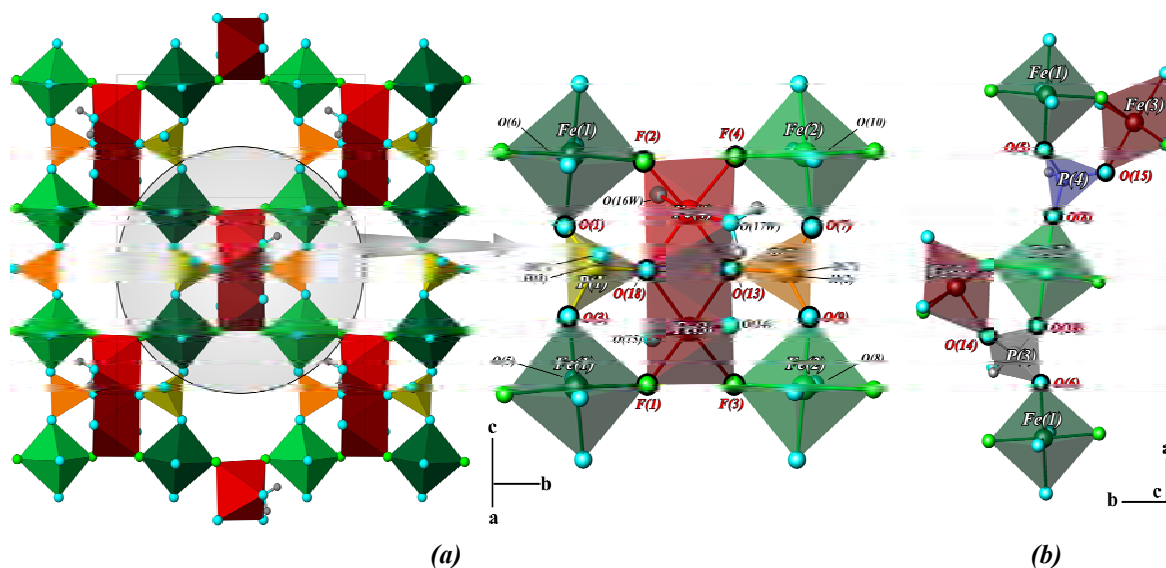
La estructura promedio del compuesto *PFeFBapn* está constituida por un entramado inorgánico tridimensional formado por capas inorgánicas, de octaedros [Fe(1)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>], [Fe(2)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>], [Fe(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] y [Fe(4)O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>] y, pseudotetraedros [HP(1)O<sub>3</sub>]/[P(1)O<sub>4</sub>] y [HP(2)O<sub>3</sub>]/[P(2)O<sub>4</sub>], que se unen entre ellas por medio de pseudotetraedros [HP(3)O<sub>3</sub>]/[P(3)O<sub>4</sub>] y pirámides [HP(4)O<sub>3</sub>] (Figura V.10(a)). Este apilamiento de capas inorgánicas aniónicas a lo largo de la dirección [100] genera canales abiertos, a lo largo de la misma dirección. En estos huecos de la estructura se sitúan, de forma longitudinal, los cationes orgánicos, neutralizando el exceso de carga negativa del edificio inorgánico y estabilizando el mismo a través de enlaces de hidrógeno (Figura V.10(b)).



**Figura V.10.** Vista de la estructura tridimensional del compuesto *PFeFBapn* a lo largo de las direcciones (a) [001] y (b) [100].

Las capas inorgánicas, que se apilan en la dirección [100], pueden considerarse como cadenas, formadas a partir de octaedros de Fe<sup>3+</sup>, aislados, unidos entre sí por medio de vértices compartidos con pseudotetraedros de fósforo, que se desarrollan a lo largo de la dirección [001]. A su vez, dichas cadenas se unen entre sí, a lo largo de la dirección [010], por medio de dímeros de octaedros de Fe<sup>2+</sup> dando lugar a las capas, que presentan ventanas estructurales de ocho miembros, a través de las cuales discurren los cationes orgánicos (Figura V.11(a)). Existen dos tipos de cadenas [001] de octaedros de Fe<sup>3+</sup> que se alternan

entre ellas en la dirección [010]. En una de ellas, están involucrados los octaedros [Fe(1)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] que se unen entre sí por medio de los pseudotetraedros [HP(1)O<sub>3</sub>]/[P(1)O<sub>4</sub>] a través de los átomos O(1) y O(3). En el otro tipo de cadena, los octaedros [Fe(2)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] se unen entre sí por medio de los pseudotetraedros [HP(2)O<sub>3</sub>]/[P(2)O<sub>4</sub>] a través de los átomos O(7) y O(9). Nótese, que los sentidos de los enlaces P(1)-H(1)/O(1') y P(2)-H(2)/O(2') son opuestos. Por otra parte, los octaedros [Fe(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] y [Fe(4)O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>] comparten una arista ocupada por los átomos de oxígeno O(18) y O(13), dando lugar a entidades diméricas de Fe<sup>2+</sup> que unen entre sí las cadenas [001] de octaedros de Fe<sup>3+</sup> a través de los átomos de flúor F(1), F(2), F(3) y F(4) y de los átomos de oxígeno O(18) y O(13), anteriormente citados, que también forman parte de los pseudotetraedros [HP(1)O<sub>3</sub>]/[P(1)O<sub>4</sub>] y [HP(2)O<sub>3</sub>]/[P(2)O<sub>4</sub>], respectivamente. Los octaedros que se unen entre sí por medio de vértices, lo hacen, exclusivamente, a través de átomos de flúor dando lugar a una cadena infinita de enlaces Fe-F-Fe-F en la dirección [010].



**Figura V.11.** (a) Conectividad dentro de las capas inorgánicas perpendiculares al eje a. (b) Conectividad entre las capas por medio de los grupos fosfito HP(3)O<sub>3</sub> y HP(4)O<sub>3</sub>.

A su vez, las capas se unen entre sí a través de las pirámides de fosfito [HP(4)O<sub>3</sub>] por medio de los átomos de oxígeno O(5), O(15) y O(8) y a través de los pseudotetraedros [HP(3)O<sub>3</sub>]/[P(3)O<sub>4</sub>] por medio de los átomos O(14), O(10) y O(6) (Figura V.11(b)). Los octaedros de hierro(II) [Fe(4)O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>], aunque sí intervienen en la conectividad de las capas, no lo hacen en el apilamiento de las mismas, ya que estos octaedros presentan dos aguas de coordinación (O(16W) y O(17W)) en la dirección aproximadamente paralela a la del apilamiento [100].

En los poliedros de coordinación  $[\text{Fe}(1)\text{O}_4\text{F}_2]$  y  $[\text{Fe}(2)\text{O}_4\text{F}_2]$ , las distancias metal-oxígeno varían, entre 1.961(7) y 2.014(6) Å y, entre 1.944(7) y 1.995(7) Å, respectivamente, mientras que las distancias metal-flúor varían, entre 1.946(5) y 1.985(6) Å y, entre 1.929(6) y 1.957(6) Å, respectivamente. Estas distancias metal-ligando son congruentes con la existencia de cationes hierro en estado de oxidación 3+. Ambos octaedros presentan ocho ángulos *cis* O-Fe-F y cuatro O-Fe-O, y en cuanto a los ángulos *trans*, dos O-Fe-O y uno F-Fe-F (Tabla V.3).

En los poliedros de coordinación  $[\text{Fe}(3)\text{O}_4\text{F}_2]$  y  $[\text{Fe}(4)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2]$ , las distancias Fe-O se encuentran en el intervalo de 2.058(7) a 2.151(6) Å y, de 2.068(6) a 2.276(7) Å, respectivamente, mientras que las distancias Fe-F varían, entre 2.102(6) y 2.111(5) Å y, entre 2.003(6) y 2.146(5) Å, respectivamente. Estas distancias, sustancialmente mayores a las encontradas en los poliedros de los átomos centrales Fe(1) y Fe(2), son más típicas de cationes hierro en estado de oxidación 2+.

Como se verá más adelante, el estudio de espectroscopia Mössbauer determina que el 57.4 % del hierro existente en la fase, presenta un estado de oxidación 3+. Por lo tanto, además del catión  $\text{Fe}^{3+}$  correspondiente a los poliedros  $[\text{Fe}(1)\text{O}_4\text{F}_2]$  y  $[\text{Fe}(2)\text{O}_4\text{F}_2]$ , tiene que existir una proporción en alguno de los otros dos poliedros pertenecientes a los átomos Fe(3) y Fe(4). Dado que el poliedro  $[\text{Fe}(3)\text{O}_4\text{F}_2]$  presenta un valor de distancia medio, metal-ligando menor, interpretamos que esa pequeña proporción de  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentra en las posiciones del átomo Fe(3). En estos octaedros los átomos de flúor se encuentran compartiendo una arista, al contrario que en los octaedros de Fe(1) y Fe(2) que se encuentran en vértices opuestos, dando lugar a una distribución de ángulos diferente. Dichos octaedros  $[\text{Fe}(3)\text{O}_4\text{F}_2]$  y  $[\text{Fe}(4)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2]$ , presentan seis ángulos *cis* O-Fe-F, cinco O-Fe-O y un ángulo F-Fe-F. En cuanto a los ángulos *trans* se refiere, presentan dos de tipo O-Fe-F y uno O-Fe-O (Tabla V.3).

Tabla V.3. Intervalos de valores de los ángulos cis y trans pertenecientes a los octaedros de hierro de la fase PFeFBapn.

	Ángulos Trans (°)			Ángulos Cis (°)		
	O-Fe-O	O-Fe-F	F-Fe-F	O-Fe-O	O-Fe-F	F-Fe-F
$[Fe(1)O_4F_2]$	178.3(2) 178.5(3)	-----	176.1(2)	88.8(3) 92.6(3)	86.2(3) 94.4(2)	-----
$[Fe(2)O_4F_2]$	177.5(3) 177.9(3)	-----	174.7(3)	87.2(3) 92.2(4)	85.5(3) 94.2(3)	-----
$[Fe(3)O_4F_2]$	174.9(3)	175.7(2) 175.9(2)	-----	79.9(2) 95.8(3)	82.8(3)- 96.3(2)	87.7(2)
$[Fe(4)O_2(H_2O)_2F_2]$	171.4(3)	168.4(3) 171.4(2)	-----	82.3(2) 103.2(3)	83.3(3) 99.5(2)	86.2(2)

En los poliedros pseudotetraédricos de la fase PFeFBapn, teniendo en cuenta únicamente las pirámides de fosfito, las distancias P-O se sitúan entre 1.50 y 1.54 Å, a excepción de la distancia P(4)-O(8) que presenta un valor más bajo igual a 1.475(8) Å. Los ángulos O-P-O muestran valores medios ligeramente superiores a los ángulos O-P-H, aunque dentro del intervalo habitual para este tipo de compuestos<sup>12</sup> (ver Tabla V.4).

Tabla V.4. Intervalos de valores de distancias y ángulos pertenecientes a los pseudotetraedros de fósforo de la fase PFeFBapn.

	Distancias (Å)		Ángulos (°)	
	P-O	P-H	O-P-O	O-P-H
$[HP(1)O_3]$	1.518(7) – 1.531(7)	1.30(5)	111.1(4) – 112.0(4)	107.0(7) – 107.8(7)
$[HP(2)O_3]$	1.502(7) – 1.533(7)	1.30(5)	109.1(4) – 113.2(4)	106.4(7) – 108.2(7)
$[HP(3)O_3]$	1.514(7) – 1.538(7)	1.29(5)	108.4(4) – 114.5(4)	106.7(7) – 108.2(7)
$[HP(4)O_3]$	1.475(8) – 1.538(7)	1.33(5)	108.1(4) – 114.4(4)	105(7) – 108(6)

Se ha realizado el balance de cargas de los iones que constituyen el edificio inorgánico tridimensional, teniendo en cuenta la existencia de hierro con valencia mixta y las sustituciones aniónicas de grupos  $(HPO_3)^{2-}$  por grupos  $(PO_4)^{3-}$ . En la Tabla A.V.4 del Anexo A se registran los cálculos del balance de cargas, realizados según el método de

<sup>12</sup> Loub J., *Acta Crystallogr.*, B47(4), 468, 1991.

Brown y Altermatt <sup>13</sup>, en el que se calcula la valencia de un ión en función de la distancia de enlace del mismo a sus ligandos.

$$s = \exp[(r_0 - r)/B]$$

$r_0$  = distancia de enlace teórica

$r$  = distancia de enlace real

$B$  = valor empírico

Los valores de  $r_0$  empleados para los enlaces  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$  y  $\text{Fe}^{2+}\text{-O}^{2-}$  han sido 1.759(3) y 1.734(3) Å <sup>13</sup>, mientras que los empleados para los enlaces  $\text{Fe}^{3+}\text{-F}^{1-}$  y  $\text{Fe}^{2+}\text{-F}^{1-}$  han sido 1.679(5) y 1.65 Å <sup>14</sup>, respectivamente. Dado que para el catión  $\text{P}^{3+}$  no existen distancias de enlace registradas, se consideran los parámetros del conjunto  $(\text{PH})^{4+}$ , calculándose la distancia  $r_0[(\text{PH})^{4+} - \text{O}^{2-}]$  por un método de mínimos cuadrados, obteniéndose un valor de  $r_0 = 1.626(5)$  Å <sup>15</sup>. Para el enlace  $\text{P}^{5+}\text{-O}^{2-}$  se ha considerado el valor 1.617 Å <sup>13</sup>. Para el enlace  $\text{H}^{1+}\text{-O}^{2-}$  se ha empleado un valor de 0.569 Å <sup>16</sup>. El valor de  $B$  utilizado para todos los enlaces ha sido 0.37, excepto para el del enlace  $\text{H}^{1+}\text{-O}^{2-}$  que ha sido de 0.94 Å. Los resultados recogidos en la Tabla A.V.4 del Anexo A muestran que los estados de oxidación del hierro en los poliedros  $[\text{Fe}(1)\text{O}_4\text{F}_2]$  y  $[\text{Fe}(2)\text{O}_4\text{F}_2]$  se ajustan bien a una valencia de 3+, mientras que los cálculos realizados para los poliedros  $[\text{Fe}(3)\text{O}_4\text{F}_2]$  y  $[\text{Fe}(4)\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_2]$  son congruentes con la existencia de cationes  $\text{Fe}^{2+}$ . A su vez, los grupos  $(\text{PH})^{4+}$  presentan valores muy próximos a los esperados (4.0) para oxoaniones fosfito  $(\text{HP}(\text{III})\text{O}_3)^{2-}$ . Los fósforos en estado de oxidación 5+ presentan valores moderadamente superiores a 5, debido a las restricciones de enlace impuestas en los afinamientos estructurales con el objeto de modelizar los desórdenes químicos. Las valencias de los iones  $\text{O}^{2-}$  se han calculado a partir del aporte de carga de los grupos  $(\text{PH})^{4+}$ , ya que son los mayoritarios en los distintos desórdenes químicos de los poliedros de fósforo.

Se puede observar que el O(16W) no alcanza un valor cercano a 2.0, lo que se relaciona con que no han podido localizarse los hidrógenos de esta molécula de agua de coordinación. Además, se ha encontrado que los iones  $\text{O}(1)^{2-}$  y  $\text{O}(6)^{2-}$  reciben aportes de

<sup>13</sup> Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, 1985.

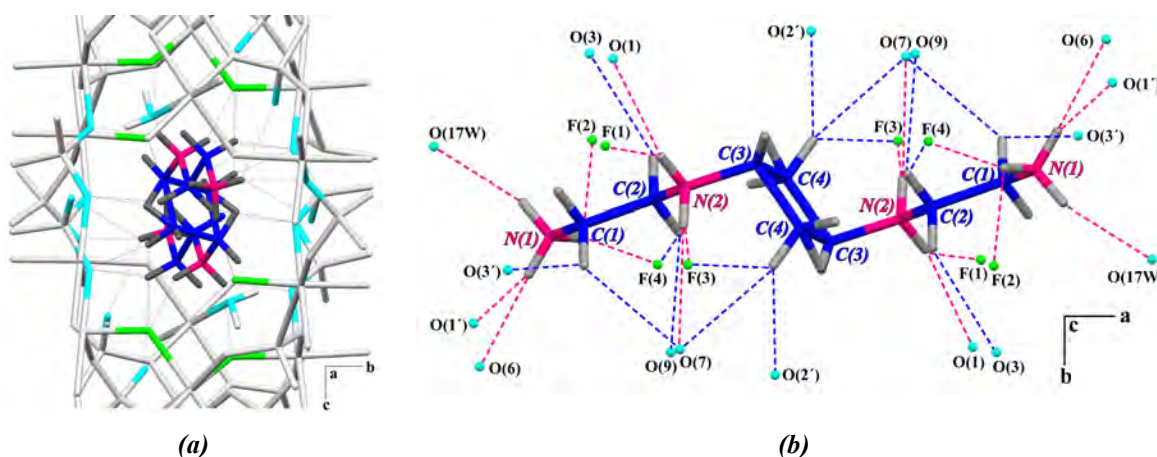
<sup>14</sup> Brese N.E., O'Keeffe M., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 192, 1991.

<sup>15</sup> Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 468, 1991.

<sup>16</sup> Brown I.D., *Private communication. (FullProf, Program Bond\_Str)*.

carga de 0.173 y 0.180 por parte de los átomos de hidrógeno H(2A) y H(1D), pertenecientes a los átomos N(2) y N(1), respectivamente, del catión orgánico.

Los cationes orgánicos no se coordinan al entramado inorgánico tridimensional, sino que se sitúan de forma longitudinal en los canales estructurales paralelos al eje *a*, estableciendo una extensa red de enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno y de flúor del edificio inorgánico (Figura V.12(a)). El cálculo de los mismos se ha realizado con el programa PLATON (Tabla A.V.3, Anexo A). En la Figura V.12(b) se observa que los átomos de nitrógeno N(1) y N(2) y los átomos de carbono C(2) y C(4) establecen enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno O(6), O(17W), O(1), O(7), O(3), O(9) y con todos los átomos de flúor (F(1), F(2), F(3) y F(4)). Además de los enlaces de hidrógeno mencionados, que son los principales, también existe la posibilidad de que los átomos N(1) y C(4) establezcan interacciones con los átomos de oxígeno O(1') y O(2'), respectivamente, pertenecientes a los grupos  $(PO_4)^{3-}$  que sustituyen, parcialmente, a los grupos  $(HPO_3)^{2-}$  en los desórdenes químicos.



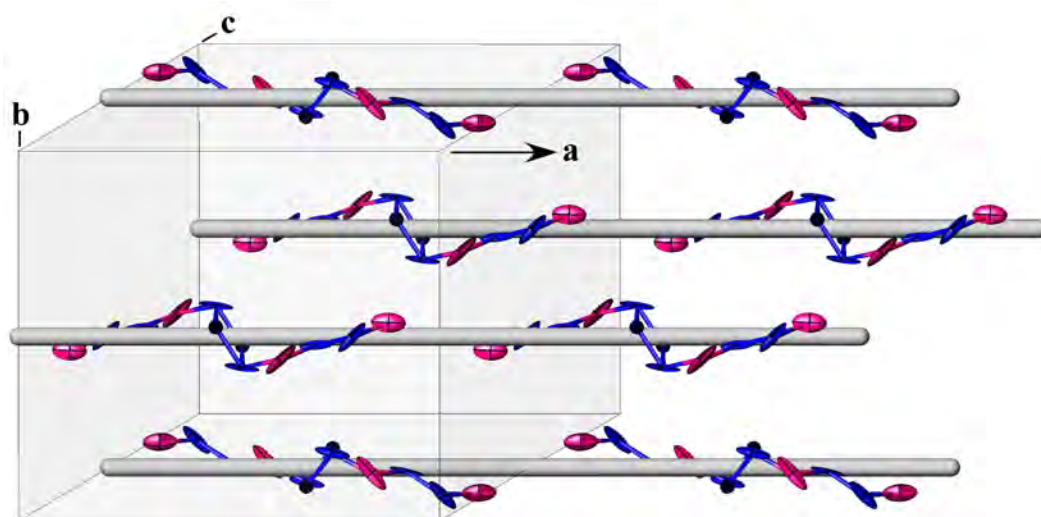
**Figura V.12.** (a) Vista paralela a uno de los canales estructurales en el que se observa el sistema de enlaces de hidrógeno del catión orgánico con los átomos de oxígeno y flúor del entramado inorgánico. (b) Detalle de los enlaces de hidrógeno mostrando las redes Dador-H-Aceptores.

En cuanto a los enlaces de hidrógeno en los que actúa como átomo *dador* el oxígeno O(17W) de la molécula de agua coordinada al octaedro  $[Fe(4)O_2(H_2O)_2F_2]$ , el mismo establece interacciones con los oxígenos O(10), a partir del hidrógeno H(17A), y O(14), a partir del hidrógeno H(17B), de los octaedros  $[Fe(2)O_4F_2]$  y  $[Fe(3)O_4F_2]$ , respectivamente.



Como conclusión, el afinamiento de la estructura promedio sin considerar los efectos de la modulación genera diversas anomalías asociadas a la misma. La existencia de densidades residuales importantes, situadas en el plano ecuatorial del octaedro  $[\text{Fe}(4)\text{O}_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , sugiere un desorden posicional del mismo. Además, si la estructura cristalina se describe en función de factores de vibración anisotrópicos, se observa que los átomos de carbono y nitrógeno de la molécula orgánica poseen elipsoides elongados a lo largo de la dirección de la modulación estructural. La molécula orgánica es la parte más móvil de la estructura y, por lo tanto, más susceptible de variar tanto su posición como su vibración dando lugar a la modulación observada (Figura V.13). A su vez, parte de los átomos de oxígeno del entramado inorgánico también poseen elipsoides de vibración térmica anómalos o negativos.

Por lo tanto, es lógico pensar que la modulación posicional o térmica de la molécula orgánica afecte también, en parte, al esqueleto inorgánico, ya que se establece una red importante de enlaces de hidrógeno entre ambos, además de que la carga negativa del edificio inorgánico es compensada por el catión orgánico. Sin haber determinado el grupo superespacial y las funciones atómicas de modulación que describen la superestructura, es difícil establecer si la modulación es posicional o térmica. Sin embargo, las características estructurales de la fase y la dirección de la modulación parecen estar claramente relacionadas.



**Figura V.13.** Representación de las moléculas orgánicas lineales con sus parámetros de desplazamiento anisotrópicos. Los cilindros se sitúan en el centro de los canales estructurales y representan la dirección de modulación, a lo largo del eje *a*. Los átomos de hidrógeno de la molécula se han omitido por claridad.



### V.3.3. Distorsión de los Poliedros de Coordinación

La distorsión de los poliedros que forman el entramado tridimensional inorgánico de la fase *PFeFBapn* se ha determinado mediante el programa SHAPE v1.1a.<sup>17, 18</sup>, que cuantifica la distorsión en base a la comparación de los poliedros reales con poliedros ideales de una simetría dada. En el caso de los octaedros de hierro, la distorsión se ha determinado comparando sus geometrías con las de un octaedro y un prisma trigonal de simetrías  $O_h$  y  $D_{3h}$ , respectivamente. Las geometrías de las pirámides de fosfito y de los grupos fosfato que las sustituyen parcialmente, se han comparado con las de un tetraedro y con una geometría plano cuadrada con simetrías  $T_d$  y  $D_{4h}$ , respectivamente. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla V.5.

Tabla V.5. Valores de la distorsión de los octaedros y pseudotetraedros de la fase *PFeFBapn*.

Octaedros	$S(O_h)$	$S(itp)$	Pseudotetraedros	$S(D_{4h})$	$S(T_d)$
$[Fe(1)O_4F_2]$	0.07732	15.62923	$[HP(1)O_3]$ $[P(1)O_4]$	33.09110 32.64868	0.57858 0.05785
$[Fe(2)O_4F_2]$	0.12339	15.37641	$[HP(2)O_3]$ $[P(2)O_4]$	32.47111 32.99403	0.51864 0.10591
$[Fe(3)O_4F_2]$	0.44505	15.74042	$[HP(3)O_3]$ $[P(3)O_4]$	32.47990 28.59644	0.60885 0.93202
$[Fe(4)O_2(H_2O)_2F_2]$	0.71343	13.13535	$[HP(3)O_4]$	31.89867	0.51581

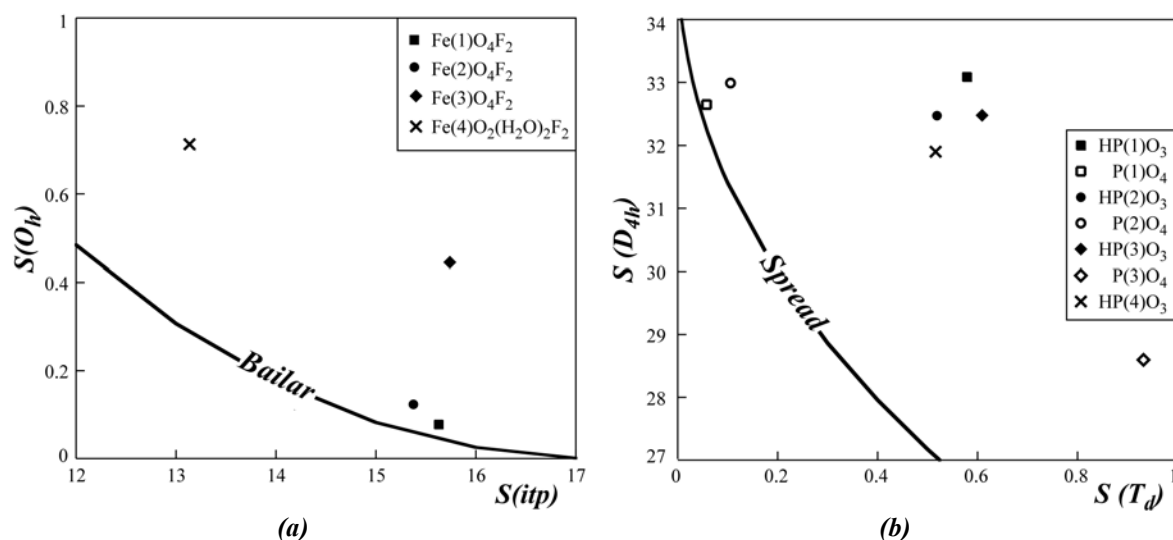
En la Figura V.14(a) se representan los valores de la distorsión ( $S(O_h)$  y  $S(itp)$ ) de los octaedros  $[Fe(1)O_4F_2]$ ,  $[Fe(2)O_4F_2]$ ,  $[Fe(3)O_4F_2]$  y  $[Fe(4)O_2(H_2O)_2F_2]$ . Los dos primeros se ajustan perfectamente a la curva de distorsión de tipo Bailar<sup>19</sup>, mientras que los pertenecientes a los átomos Fe(3) y Fe(4) se desvían muy ligeramente. Los octaedros  $[Fe(3)O_4F_2]$  se desvían hacia la distorsión de inclinación axial de tipo oblicuo, mientras que los octaedros  $[Fe(4)O_2(H_2O)_2F_2]$  incrementan su valor de  $S(O_h)$  hacia la distorsión de antiprisma trigonal elongado (APT), ya que presentan un valor de  $S(itp)$  comprendido entre 14 y 17. A su vez, en la Figura V.14(b) se representan los valores de la distorsión ( $S(D_{4h})$  y

<sup>17</sup> Llunell M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatimir D., *SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral  $X_n$  and  $M_n$  Fragments*, 2003.

<sup>18</sup> Ok K. M., Halasyamani P. S., Casanova D. C., Llunell M., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Mater.*, **18**, 3176, 2006.

<sup>19</sup> Álvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, 2002.

$S(T_d)$ ) de todos los grupos pseudotetraédricos. Los comportamientos de las pirámides de fosfito se localizan más o menos en la misma zona, ligeramente desplazados de la curva de distorsión de tipo Spread<sup>20</sup>, con valores de  $S(D_{4h})$  alrededor de 32.5, entre las distorsiones de tipo *Paraguas* y de *Fuera de eje*.



**Figura V.14.** Distorsión de (a) los octaedros y de (b) los pseudotetraedros, pertenecientes a la fase PFeFBapn.

Los grupos fosfato  $[P(1)O_4]$  y  $[P(2)O_4]$ , involucrados en los desórdenes químicos, se encuentran prácticamente sobre la curva de tipo Spread. Sin embargo, el pseudotetraedro  $[P(3)O_4]$  presenta un valor de  $S(D_{4h})$ , ligeramente más bajo,  $\sim 28.6$ , y un valor de  $S(T_d)$  ligeramente más alto que el resto de poliedros, desplazándose hacia la distorsión en *Silla de Montar* (*Sawhorse*) y *Tenaza* (*Plier*). El ángulo  $O(3')-P(3)-O(10)$  del poliedro del átomo central P(3) presenta un valor de  $92(2)^\circ$ , apreciablemente desviado del valor ideal de  $109^\circ$ , como se espera para la hibridación  $sp^3$  de los átomos de fósforo.

#### V. 4. ESTUDIO TÉRMICO

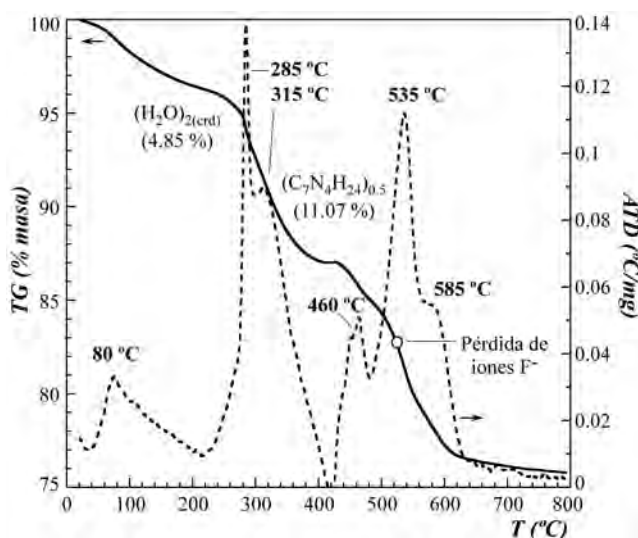
Se ha descrito la pérdida de masa que experimenta la muestra en función de la temperatura mediante el ensayo termogravimétrico, así como la evolución estructural con el calentamiento y el límite térmico del compuesto mediante termodifracometría.

<sup>20</sup> Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, 2004.

### V.4.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se ha llevado a cabo desde temperatura ambiente hasta 800 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, en atmósfera de aire.

En la Figura V.15 se muestra el termograma con las curvas TG y ATD de la fase de estudio. Desde temperatura ambiente hasta 80 °C aproximadamente, el compuesto pierde alrededor de un 1% de masa proveniente de agua adsorbida por el mismo. A esta temperatura, en la curva ATD se observa un máximo exotérmico, considerado como el comienzo del proceso de eliminación de las dos moléculas de agua coordinadas al octaedro  $[Fe(4)O_2(H_2O)_2F_2]$ . Este proceso es observable en la curva TG con una pérdida de masa, de alrededor del 4.9 % hasta los 285 °C de temperatura, perfectamente congruente con el peso calculado para las dos moléculas de agua (4.85 %). La pérdida de estas moléculas de agua provoca el colapso del edificio cristalino tal y como se detallará en el estudio termodifracométrico. Seguidamente, en la curva ATD se observan tres máximos exotérmicos a 285, 315 y 460 °C, siendo el primero de ellos mucho más agudo e intenso, asignados a los procesos de rotura de enlaces C-C y C-N. El descenso en la curva TG desde, aproximadamente, los 285 °C hasta los 520 °C de temperatura, es de alrededor de un 11 %, en buen acuerdo con el peso calculado para la molécula orgánica existente en la fase  $((C_7N_4H_{24})_{0.5} = 11.07 \%)$ . Finalmente, comienza a producirse la pérdida de los iones fluoruro, marcada por dos máximos exotérmicos a 535 y 585 °C de temperatura.



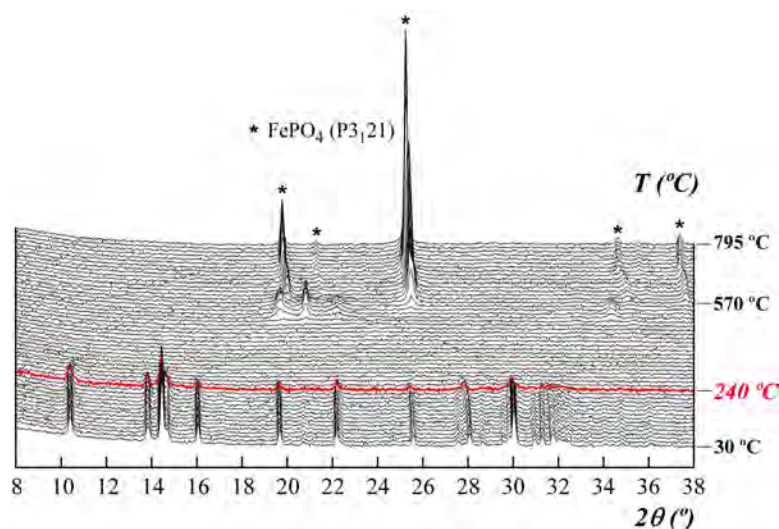
**Figura V.15.** Curva termogravimétrica (TG) y de análisis térmico diferencial (ATD) de la fase PFeFBapn, desde temperatura ambiente hasta 800 °C.

Como residuo del estudio termogravimétrico se recoge el fosfato de hierro (III) hexagonal de fórmula  $\text{FePO}_4$ <sup>21</sup> (P3<sub>1</sub>21 (152),  $a = 5.0480 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.2150 \text{ \AA}$ ).

#### V.4.2. Análisis Termodifractométrico

El termodifractograma de la fase *PFeFBapn* se ha registrado en un difractómetro Brucker D8 Advance, equipado con cámara de alta temperatura (Paar Physica TCU2000) con placa de platino para las muestras y detector Vantec unidimensional de alta velocidad con 3° de apertura angular. El diagrama de difracción de rayos X sobre muestra policristalina se ha recogido, en atmósfera de aire, desde 30 °C hasta 795 °C, en intervalos de 15 °C, empleando una velocidad de calentamiento de 9 °C/min. Los difractogramas se han medido utilizando un paso de 0.033° en  $2\theta$  y un tiempo de contaje de 0.4s por paso.

En la Figura V.16 se muestra que los máximos de difracción de la fase inicial pueden observarse en la termodifractometría hasta los 240 °C, temperatura considerada como el límite de estabilidad térmica del compuesto. Como se comentaba en el estudio termogravimétrico, el colapso del edificio cristalino viene dado por la eliminación de las moléculas de agua de coordinación.



**Figura V.16.** Termodifractometría de la fase *PFeFBapn* desde temperatura ambiente hasta 795 °C, en un intervalo angular de 8 a 38° en  $2\theta$ .

<sup>21</sup> Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C., *Eur. J. Mineral.*, **9**, 1101, 1997. (Ficha PDF n° 50-1635).

A partir de esta temperatura, la masa existente es amorfa, hasta que a 570 °C de temperatura cristaliza el fosfato de hierro (III) hexagonal de fórmula  $FePO_4$ <sup>22</sup> (P3<sub>1</sub>21 (152),  $a = 5.0480 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.2150 \text{ \AA}$ ), el cual se recoge como residuo final, ya observado previamente en la termogravimetría.

Con objeto de estudiar la evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda de la fase, se ha realizado un afinamiento cíclico con modelo estructural mediante el programa FULLPROF<sup>23</sup>. Durante el proceso se han afinado los parámetros de celda  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y el ángulo  $\beta$ . En la Figura V.17 se muestran las evoluciones térmicas de los parámetros afinados y del volumen de celda entre los 30 y los 240 °C de temperatura.

A partir de sus evoluciones, se han calculado sus coeficientes de expansión térmica, de forma cualitativa, en los intervalos de temperatura que presentaban una variación aproximadamente lineal (ver Figura V.17). Para ello, se ha utilizado la fórmula  $V(T) = V_{Tr} \exp[\alpha_0(T-Tr)]$ , en la que  $V_{Tr}$  = Volumen a la temperatura de referencia o inicial ( $t^a$  ambiente) y  $\alpha_0$  = coeficiente de expansión térmica, propuesta por Fei<sup>24</sup>.

Los parámetros  $a$  y  $c$  evolucionan de una forma similar con la temperatura, con un ligero aumento de sus valores hasta, alrededor de, los 200 °C y, posteriormente, aumentan de una forma más brusca como consecuencia de la pérdida de cristalinidad. El parámetro  $b$  presenta dos procesos de expansión térmica positiva bien definidos. De 30 a 165 °C de temperatura se ha calculado un coeficiente de expansión térmica de  $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  y, desde esta temperatura hasta los 240 °C, el coeficiente aumenta hasta  $8.0 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . La evolución del ángulo  $\beta$  muestra primero un ligero descenso de su valor hasta los 135 °C para, posteriormente, volver a aumentar y recuperar su valor a los 225 °C. El volumen de la fase experimenta un incremento constante en todo el intervalo de temperaturas con dos procesos de expansión térmica similares a los que muestra la evolución del parámetro  $b$ .

<sup>22</sup> Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C., *Eur. J. Mineral.*, **9**, 1101, 1997. (Ficha PDF n° 50-1635).

<sup>23</sup> Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns", 1994.

<sup>24</sup> Fei, Y., in: Ahrens, T. J. (Ed.), AGU Reference Shelf 2: *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, 1995.

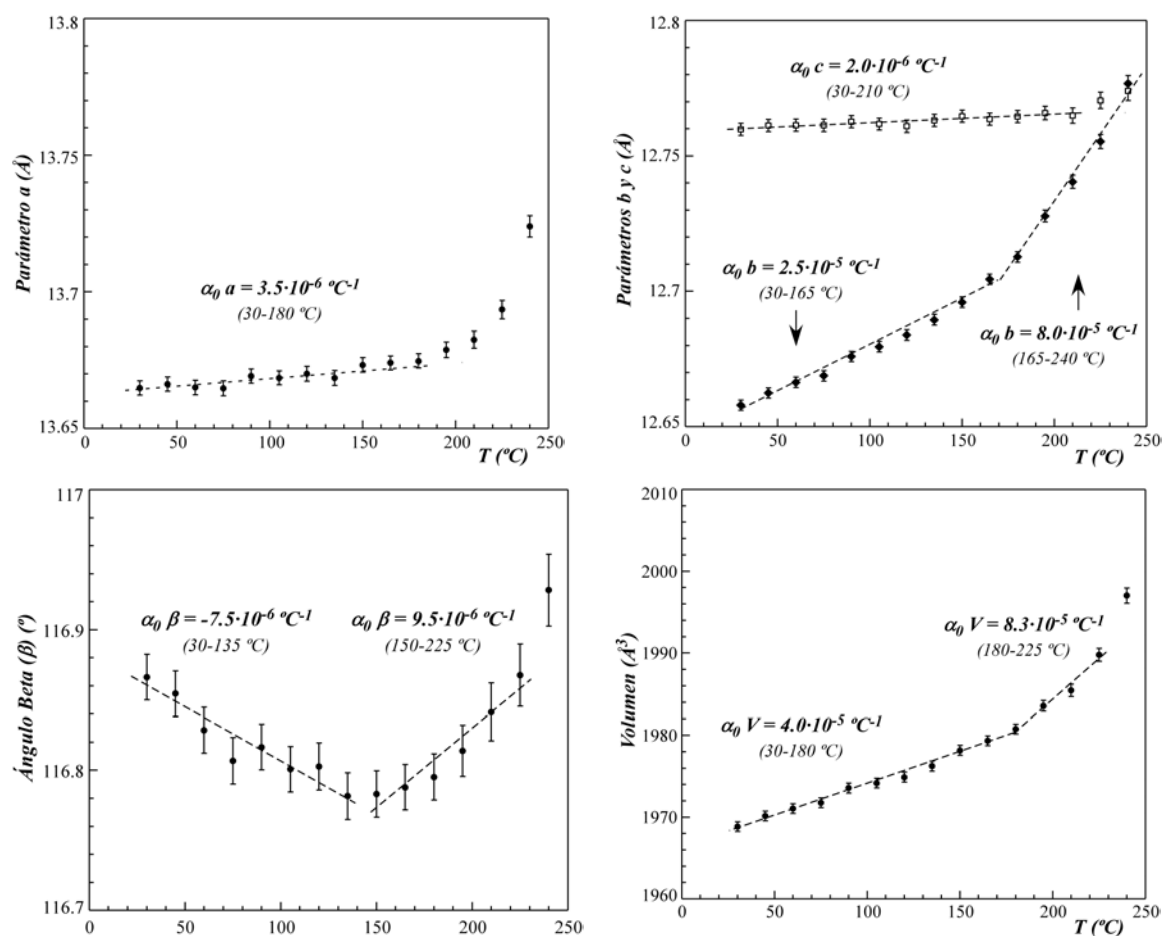


Figura V.17. Evolución térmica de los parámetros y del volumen de celda, entre 30 y 240 °C.

## V.5. ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO

El estudio espectroscópico se ha basado en la espectroscopia infrarroja, la espectroscopia en la región del ultravioleta-visible (reflectancia difusa) y la espectroscopia Mössbauer. La espectroscopia infrarroja certifica la presencia de grupos  $(\text{HPO}_3)^{2-}$  y aporta información sobre la existencia de un componente orgánico. La reflectancia difusa confirma la presencia de cationes hierro con valencia mixta. Mediante espectroscopia Mössbauer, determinamos, cuantitativamente, los porcentajes de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  existentes en la fase.

### V.5.1. Espectroscopia Infrarroja

El espectro se ha registrado en un espectrómetro JASCO FT-IR 6000 con transformada de Fourier, en el intervalo de números de onda de 4000 a 400  $cm^{-1}$  (Figura V.18). Para ello, se ha utilizado una pastilla de KBr con una concentración de un 1% de la fase de estudio.

La asignación de las bandas del espectro correspondiente a la fase *PFeFBapn* se muestra en la Tabla V.6.

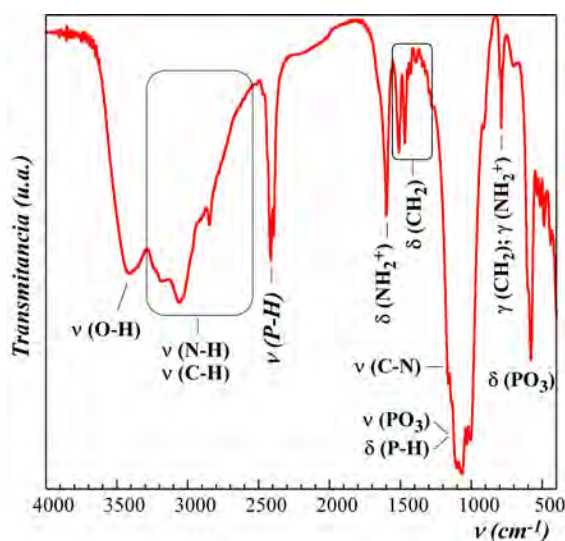


Figura V.18. (a) Espectro infrarrojo correspondiente a la fase *PFeFBapn*.

Tabla V.6. Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de la fase *PFeFBapn*.

Grupo Fosfito		Molécula Orgánica	
$\nu(P-H)$	2395, 2415 <i>ms</i>	$\nu(N-H)$ ; $\nu(C-H)$	3060, 2850 <i>ma</i>
$\nu_{as}(PO_3)$	1105, 1070 <i>fa</i>	$\delta(NH_2^+)$	1600 <i>ms</i>
$\delta(P-H)$	1030, 1005 <i>fa</i>	$\delta(CH_2)$	1510, 1470 <i>ds</i>
$\nu_s(PO_3)$	915 <i>ds</i>	$\nu(C-N)$	1160, 1140 <i>fs</i>
$\delta_s(PO_3)$	600, 580 <i>fs</i>	$\gamma(NH_2^+)$ ; $\gamma(CH_2)$	800, 785 <i>ds</i>
$\delta_{as}(PO_3)$	535, 515, 485, 440 <i>ms</i>		

Las bandas se denotan como: *f* = fuerte, *m* = media, *d* = débil, *s* = estrecha, *a* = ancha,  $\nu$  = vibración de tensión,  $\delta$  = vibración de deformación,  $\gamma$  = vibración de torsión

En torno a 3420  $cm^{-1}$  aparece una banda ancha, de intensidad media a fuerte, típica del modo vibracional de tensión del enlace O-H. La señal nos indica la existencia de

moléculas de agua de coordinación aunque también es posible que parte de su intensidad provenga de la vibración de moléculas de agua adsorbidas por el compuesto o por el bromuro potásico.

A frecuencias más bajas, se encuentra la zona correspondiente a las vibraciones de tensión ( $\nu$ ) de los enlaces N-H y C-H, que forman la molécula orgánica, caracterizada por dos máximos principales situados a 3060 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ . La banda de deformación ( $\delta$ ), de los grupos ( $\text{NH}_2^+$ ) aparece con un máximo principal a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , indicando que la molécula orgánica está protonada y no coordinada al átomo metálico. Los grupos ( $\text{CH}_2$ ) están representados por dos máximos estrechos de intensidad débil-media situados a 1510 y 1470  $\text{cm}^{-1}$ . Solapadas con los modos de vibración del grupo fosfito, se pueden discernir dos bandas muy juntas (1160 y 1140  $\text{cm}^{-1}$ ) de carácter fuerte y estrechas, correspondientes a la vibración de tensión ( $\nu$ ) del enlace C-N. Finalmente, aproximadamente a 800  $\text{cm}^{-1}$ , aparece una banda débil y estrecha asignada a los modos de vibración de torsión ( $\gamma$ ) de los grupos ( $\text{NH}_2^+$ ) y ( $\text{CH}_2$ ).

En torno a 2400  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda estrecha desdoblada principalmente en dos máximos, correspondiente al modo vibracional de tensión ( $\nu$ ) del enlace P-H del fosfito. El desdoblamiento de esta banda, asignada al modo vibracional  $\nu(\text{P-H})$ , de carácter no degenerado, indica la existencia de, al menos, dos grupos fosfito, cristalográficamente independientes. En el estudio estructural ya se ha visto la existencia de cuatro sitios cristalográficos para los átomos de fósforo. Entre 900 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  se sitúa una banda ancha, producto del solapamiento de varios modos de vibración: dos máximos (1105 y 1070  $\text{cm}^{-1}$ ) asignados al modo vibracional de tensión asimétrica ( $\nu_{\text{as}}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$ , otros dos máximos (1030 y 1005  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondientes al modo  $\delta(\text{P-H})$ , y una banda de intensidad débil, situada a 915  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al modo de vibración simétrica ( $\nu_{\text{s}}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$ .

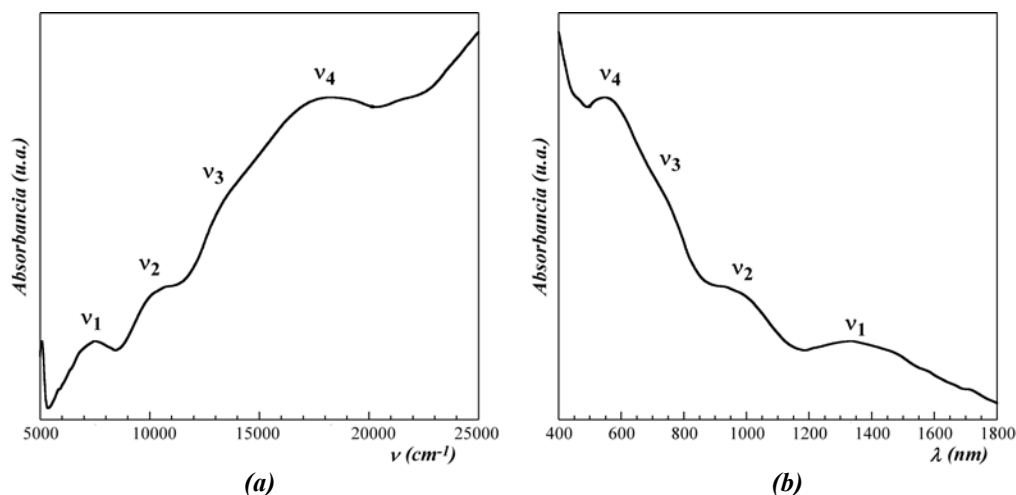
Finalmente, a energías menores, se sitúan las bandas de deformación simétrica ( $\delta_{\text{s}}$ ) ( $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrica ( $\delta_{\text{as}}$ ) del grupo  $\text{PO}_3$ , estas últimas representadas por cuatro bandas, que van desde los 535 a los 440  $\text{cm}^{-1}$ .



### V.5.2. Espectroscopia UV-Visible (Reflectancia Difusa)

La medida de reflectancia difusa de la fase *PFeFBapn* se ha realizado en el Servicio Central de Análisis de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 (versión 1.12).

En la Figura V.19 se muestran los espectros de la fase *PFeFBapn*, donde se observa la presencia de cuatro bandas. Dos de ellas, son características del catión  $Fe^{2+}$  en un entorno octaédrico distorsionado<sup>25</sup>, con números de onda  $\nu_1 = 7520\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_2 = 10640\text{ cm}^{-1}$ . La banda más intensa y ancha ( $\nu_4$ ), situada a 550 nm,  $18180\text{ cm}^{-1}$ , se interpreta como la transferencia de carga de intervalencia  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ . Este tipo de transición electrónica tiene lugar cuando los poliedros de coordinación de los cationes metálicos comparten algún átomo; en nuestro caso los cuatro átomos de flúor, a través de los cuales se produce la transferencia de carga. La banda correspondiente a la transición  $\nu_3$ , situada a 740 nm,  $13510\text{ cm}^{-1}$ , la cual se observa como una especie de joroba de la transición  $\nu_4$ , se ha atribuido a la presencia de cationes  $Fe^{3+}$ .



**Figura V.19.** Espectros de reflectancia difusa de la fase *PFeFBapn* en función (a) del n° de onda ( $cm^{-1}$ ) y (b) de la longitud de onda (nm).

Las bandas  $\nu_1$  y  $\nu_2$  corresponden a la transición electrónica permitida de espín entre el estado fundamental  $^5T_{2g}(5D)$  y el estado excitado  $^5E_{2g}(5D)$ , según el diagrama de niveles

<sup>25</sup> Lever A.B.P., “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, 1984.

de energía para un sistema con configuración electrónica  $d^6$  de alto espín <sup>26</sup>, resultado del desdoblamiento del estado fundamental  ${}^5T_{2g}(5D)$ , causado por la distorsión del octaedro metálico. Como ya se ha visto en el apartado de distorsión de los poliedros, los octaedros  $[Fe(3)O_4F_2]$  y  $[Fe(4)O_2(H_2O)_2F_2]$ , y este último en mayor medida, con sus cationes hierro en estado de oxidación 2+, presentaban un mayor grado de distorsión.

El diagrama de niveles de energía correspondiente al catión  $Fe^{2+}$  indica que la transición electrónica observada entre el estado fundamental  ${}^5T_{2g}(5D)$  y el estado excitado  ${}^5E_{2g}(5D)$ , es la única permitida de espín, y su energía corresponde, directamente, al desdoblamiento por el campo cristalino,  $Dq$ . Por lo tanto, la media de las energías de estas dos bandas ha permitido calcular el valor medio del parámetro de desdoblamiento cristalino ( $Dq$ ), siendo el mismo  $910\text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla V.7 se recogen las posiciones de las bandas observadas, asignadas a la transición electrónica correspondiente, junto con la ecuación utilizada para determinar el valor de  $\langle Dq \rangle$  de la fase  $PFeFBapn$ .

**Tabla V.7.** Asignación de las bandas de reflectancia difusa, ecuaciones correspondientes a cada una de las transiciones electrónicas observadas y valor de  $Dq$  para la fase  $PFeFBapn$ .

Banda	Transición	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $cm^{-1}$ )	Ecuación	$Dq$ ( $cm^{-1}$ )	$\langle Dq \rangle$ ( $cm^{-1}$ )
$\nu_1$	${}^5E_{2g}({}^5D) \leftarrow {}^5T_{2g}({}^5D)$	1330	7520	$6Dq - (-4Dq)$	750	<b>910</b>
$\nu_2$		940	10640		1065	
$\nu_3$	${}^4T_{1g}({}^4G) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$	740	13510			
$\nu_4$	$t_{2g}(Fe^{3+}) \leftarrow t_{2g}(Fe^{2+})$	550	18180			

Este resultado se encuentra dentro del intervalo habitual de valores para compuestos de hierro (II) en una simetría octaédrica distorsionada de alto espín <sup>27</sup>.

En el espectro sólo se ha podido identificar una banda correspondiente a los cationes  $Fe^{3+}$  ( $d^5$ ), asignada a la transición electrónica prohibida desde el estado fundamental

<sup>26</sup> Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 753, 1954.

<sup>27</sup> Sutton D., “*Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición*”, Ed. Reverté, S. A., Barcelona, España, 1984.

${}^6A_{1g}({}^6S)$  hasta el estado excitado  ${}^4T_{1g}({}^4G)$ , debido a que dichas bandas se encuentran solapadas con las de los cationes  $Fe^{2+}$  y con la banda de transferencia de carga.

### V.5.3. Espectroscopia Mössbauer

La fase *PFeFBapn* se ha estudiado por espectroscopia Mössbauer, con objeto de cuantificar la existencia de hierro con valencia mixta en la estructura. El espectro se ha registrado empleando  $\alpha$ -Fe como referencia para evaluar los desplazamientos isoméricos. En el espectro mostrado en la Figura V.20, ajustado mediante el programa NORMOS<sup>28</sup>, se observan dos dobletes. Los valores de desplazamiento isomérico ( $\delta$ ) y desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta E$ ) son de 0.3126(5) y 0.4172(6) mm/s para el subespectro  $Fe(1)+Fe(2)$ , característicos de cationes  $Fe^{3+}$  y de 1.1500(4) y 2.612(1) mm/s para el subespectro  $Fe(3)+Fe(4)$ , típicos de iones  $Fe^{2+}$  (ver Tabla V.8).

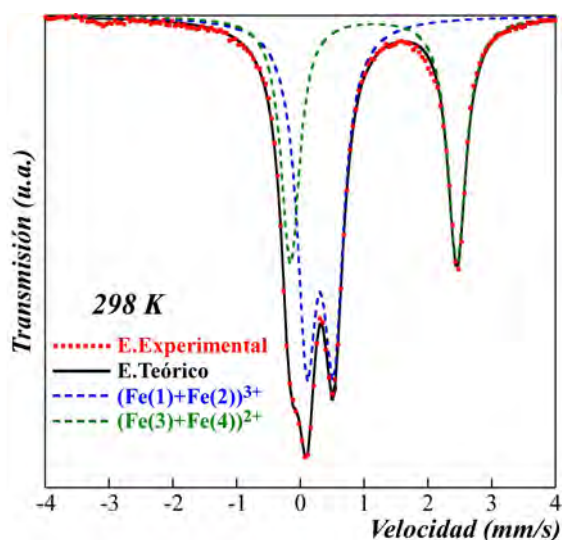


Figura V.20. Ajuste del espectro Mössbauer de la fase *PFeFBapn*, medido a temperatura ambiente.

La simulación del espectro Mössbauer de la fase *PFeFBapn* se ha realizado considerando un doblete para el  $Fe^{3+}$  (posiciones cristalográficas  $Fe(1)$  y  $Fe(2)$ ) y, otro, para el  $Fe^{2+}$  (posiciones cristalográficas  $Fe(3)$  y  $Fe(4)$ ), obteniéndose un buen ajuste entre el espectro teórico y los datos experimentales (Figura V.20).

<sup>28</sup> Brand R.A., Lauer J., Herlach D.M., *J. Phys F: Met. Phys.*, **13**, 675, 1983.

**Tabla V.8.** Valores obtenidos en el ajuste del espectro Mössbauer de la fase PFeFBapn para el desplazamiento isomérico ( $\delta$ ), desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta E$ ) y porcentaje del Fe total correspondientes a cada posición y estado de oxidación del Fe.

<i>Posición</i>	<i><math>\delta</math> (mm/s)</i>	<i><math>\Delta E</math> (mm/s)</i>	<i>E. oxidación</i>	<i>% respecto Fe total</i>
Fe(1)+Fe(2)	0.3126(5)	0.4172(6)	3+	57.4
Fe(3)+Fe(4)*	1.1500(4)	2.612(1)	2+	42.6

\* Cierta porcentaje de Fe<sup>3+</sup> en la posición cristalográfica Fe(3).

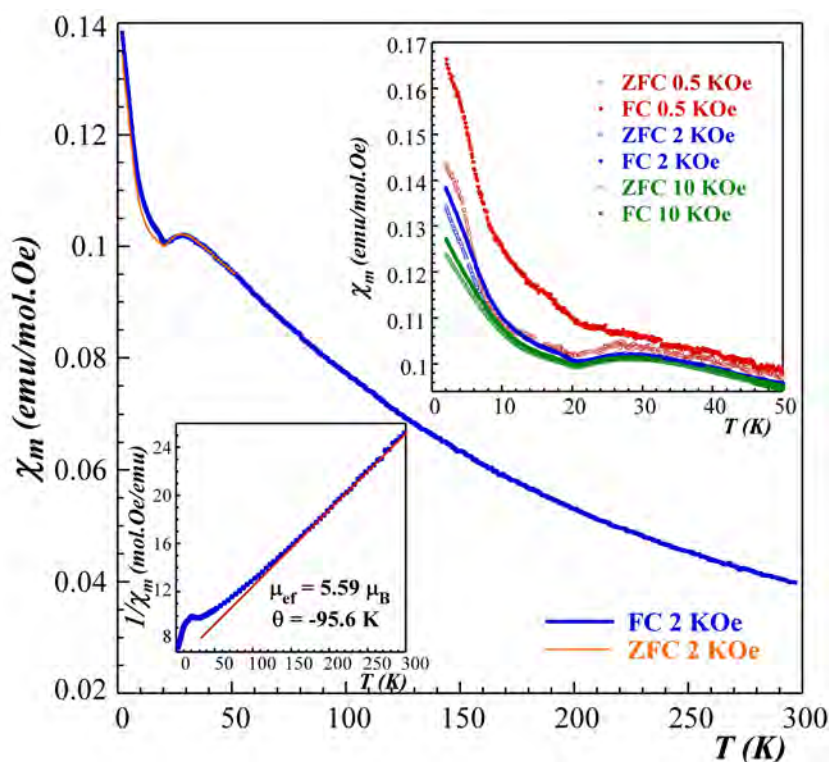
El área relativa de los dobletes correspondientes a los iones Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> se aproxima a la relación 1:1, en buen acuerdo con las distancias metal-ligando encontradas en los poliedros de coordinación de hierro. Es decir, dada la misma multiplicidad cristalográfica para las cuatro posiciones de los átomos de hierro, los octaedros [Fe(1)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] y [Fe(2)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] presentan distancias metal-ligando típicas de iones Fe<sup>3+</sup>, mientras que las distancias de los octaedros [Fe(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>] y [Fe(4)O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>] son más típicas de Fe<sup>2+</sup>. Sin embargo, existe un exceso del 7.4 % de Fe<sup>3+</sup>, que se sitúa, probablemente en la posición Fe(3), en base a una menor variación entre los valores de distancia mínima y máxima metal-ligando.

Para el cálculo de los porcentajes de sustitución de hierro en la fórmula química del compuesto, se han empleado los contenidos de los estados de oxidación presentados aquí, determinando que existen 2.3 átomos de Fe<sup>3+</sup> y 1.7 átomos de Fe<sup>2+</sup>, por fórmula unidad. Dado que existen 4 átomos de hierro en la unidad asimétrica, el hierro en estado de oxidación 2+ se encuentra emplazado, totalmente, en las posiciones cristalográficas Fe(3) y Fe(4). Sin embargo, los iones Fe<sup>3+</sup> se encuentran, principalmente, en las posiciones Fe(1) y Fe(2), y la cantidad que excede del 50 % en la posición Fe(3).

## V.6. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA Y CALOR ESPECÍFICO

La susceptibilidad magnética, medida bajo un campo aplicado de 2 KOe mientras se enfriaba desde temperatura ambiente hasta 2 K (FC), se muestra en la Fig. V.21. La susceptibilidad aumenta de forma continua al disminuir la temperatura, mostrando un comportamiento típico paramagnético por encima de aproximadamente 40 K. A más bajas temperaturas, pasa por un ancho máximo centrado en 28 K, muestra un mínimo en 20.5 K y, posteriormente, vuelve a aumentar exhibiendo un cambio de curvatura a

aproximadamente 12 K. Este comportamiento a bajas temperaturas es complejo, no correspondiendo al esperado para un ferromagneto (F) o antiferromagneto (AF) clásico. Un comportamiento similar se ha observado, recientemente, en el compuesto  $Co_2(OH)AsO_4$ <sup>29</sup>.



**Figura V.21.** Evolución térmica de la susceptibilidad magnética molar,  $\chi_m$ , bajo un campo aplicado de 2KOe. En el recuadro interior superior se representa  $\chi_m$  desde 50 a 2 K en los modos ZFC y FC, bajo campos aplicados de 0.5, 2 y 10 KOe. En el recuadro interior inferior está representada la evolución térmica de  $1/\chi_m$ , con el ajuste de la recta correspondiente a la ley de Curie-Weiss.

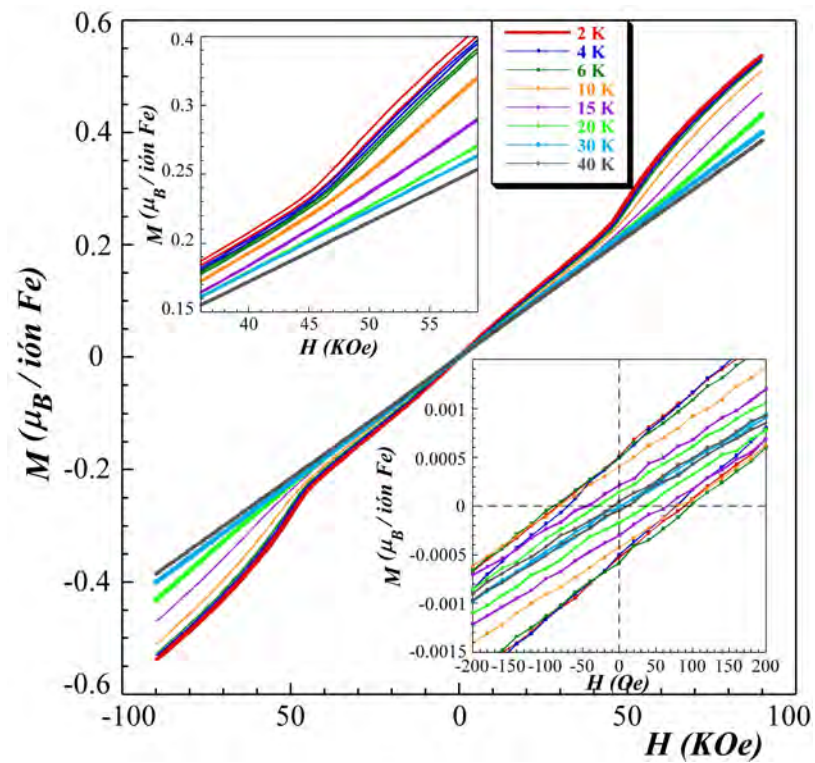
La inversa de la susceptibilidad tiene un comportamiento lineal por encima de 150 K (ver recuadro inferior de la Fig. V.21). El ajuste a la ley de Curie-Weiss nos permite obtener la temperatura de Weiss,  $\theta = -95.6$  K y un momento paramagnético efectivo promedio por ión de Fe de  $\mu_{ef} = 5.59 \mu_B$ . Este valor de  $\mu_{ef}$  es intermedio entre los esperados para el  $Fe^{2+}$  ( $5.4 \mu_B$ ) y el  $Fe^{3+}$  ( $5.9 \mu_B$ ). Por otra parte, el valor negativo de la temperatura de Weiss junto con la disminución del producto  $\chi_m T$  al disminuir la temperatura (no mostrado) indica que las interacciones principales en este material son antiferromagnéticas.

<sup>29</sup> De Pedro I., Rojo J. M., Rodríguez Fernández J., Fernández-Díaz M. T., Rojo T., *Phys. Rev. B*, **81**, 134431, 2010.

El brusco aumento de la susceptibilidad por debajo de 20.5 K se corresponde con el inicio del orden AF, como se demostrará, posteriormente, a partir de los datos de las curvas de  $M(H)$  y del  $C_p$ , y en analogía con lo observado en el compuesto  $\text{Co}_2(\text{OH})\text{AsO}_4$ , en el cual se demostró el antiferromagnetismo mediante el estudio por difracción de neutrones.

La curva medida a 2 KOe después de enfriar sin campo (ZFC), se muestra también en la Fig. V.21. Puede observarse que a temperaturas superiores a 20 K, esta curva se superpone con la FC, mientras que, a temperaturas inferiores, aparece una pequeña irreversibilidad. Este comportamiento se advierte mejor en la ampliación de la zona de bajas temperaturas mostrada en el recuadro superior de la Fig. V.21. En dicha ampliación se representan también las curvas FC-ZFC a 0.5 KOe y 10 KOe. La irreversibilidad persiste hasta 10 KOe, mientras que para campos inferiores (0.5 KOe), la irreversibilidad aumenta, observándose más claramente. La existencia de irreversibilidad sólo se puede atribuir a la existencia de una débil componente ferromagnética.

La dependencia de la magnetización con el campo magnético aplicado entre -90 KOe y 90 KOe, para diferentes temperaturas se muestra en la Figura V.22. A 2 K, la magnetización aumenta de forma prácticamente lineal con el campo hasta un campo de  $H_{\text{crítico}} = 45$  KOe, donde aparece una transición metamagnética. Para el campo más alto de 90 KOe, la imanación es de  $0.45 \mu_B/\text{i3n Fe}$ , aún lejos del valor esperado para los iones de Fe ( $4 \mu_B \text{ Fe}^{2+}$  y  $5 \mu_B \text{ Fe}^{3+}$ ), lo que indica la existencia de una fuerte anisotropía magnetocristalina. Este comportamiento general de  $M(H)$  es característico de un ordenamiento AF. Sin embargo, es importante señalar que si ampliamos en torno a la zona de campo nulo (ver el recuadro inferior de la Figura V.22), se observa la existencia de una pequeña histéresis que tiene asociada un campo coercitivo de  $H_c = 85$  Oe. Esta histéresis prueba la existencia de una pequeña componente ferromagnética en la muestra. Al aumentar la temperatura, la histéresis se va reduciendo, siendo nula en la parte paramagnética.



*Figura V.22. Medidas de imanación frente al campo magnético aplicado en el intervalo de temperaturas comprendido entre 2 y 40 K.*

El aumento de la temperatura, también produce un desplazamiento positivo del campo crítico de la transición metamagnética, tal y como puede observarse más claramente en el recuadro superior de la Figura V.22. Para temperaturas superiores a 20 K, la transición metamagnética desaparece y las curvas de  $M(H)$  son completamente lineales hasta los 90 KOe. La evolución del campo coercitivo y del campo crítico con la temperatura se representan en la Figura V.23. En dicha figura se aprecia cómo para temperaturas superiores a 20 K,  $H_c$  se hace cero mientras que la transición metamagnética desaparece.

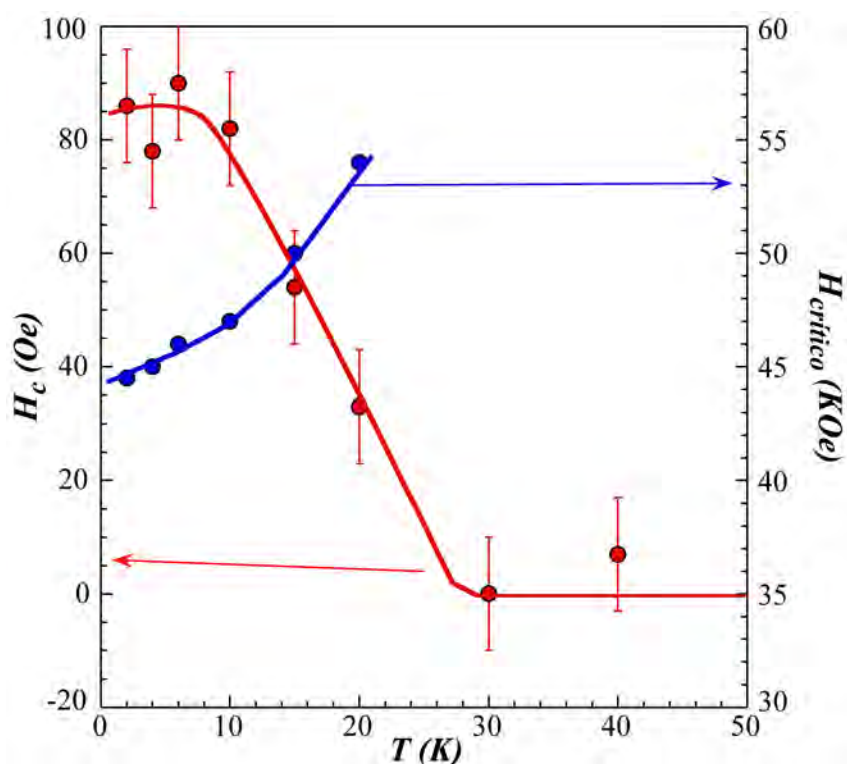
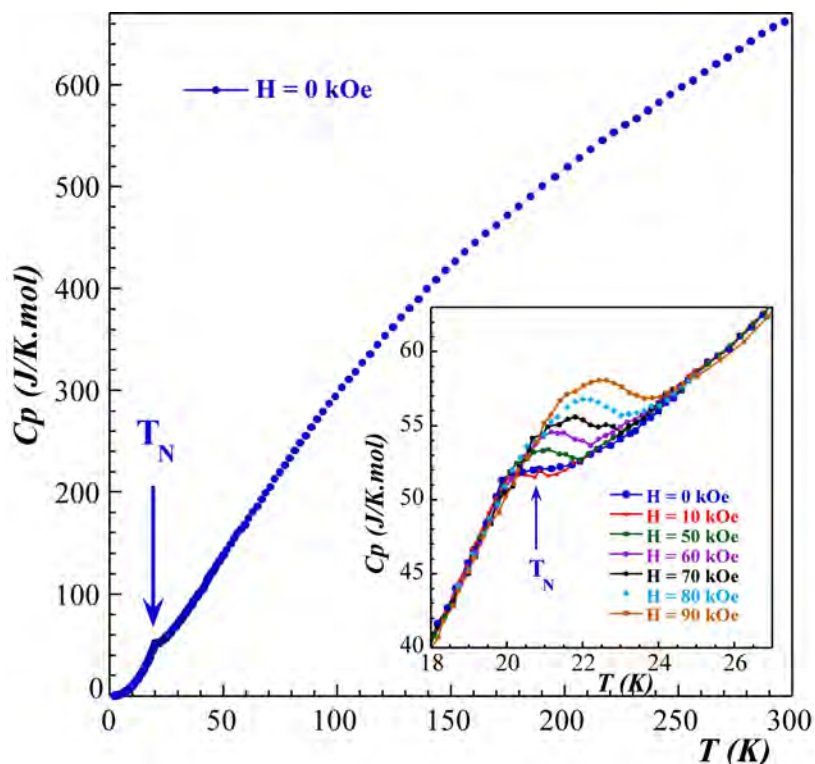


Figura V.23. Evolución del campo coercitivo y del campo crítico con la temperatura.

El calor específico se midió utilizando un método de relajación en una placa de  $2 \times 2 \text{ mm}^2$  de sección y de 9 mg de peso, obtenida comprimiendo el polvo original. Los valores logrados en función de la temperatura entre 2 y 300 K, se muestran en la Figura V.24. El calor específico crece de forma continua con la temperatura y, a temperatura ambiente, aún está lejos de saturar. De hecho, el valor a 300 K es de 660 J/molK, muy inferior al de saturación esperado según la ley de Dulong y Petit para los 51.5 iones/fórmula unidad de 1284.5 J/molK. Esto se debe a la existencia de un gran número de iones ligeros con altas frecuencias de excitación. A bajas temperaturas, se observa una pequeña anomalía centrada en 20.5 K. Aunque esta anomalía no tiene la típica apariencia de las que suelen aparecer en las transiciones de segundo orden magnéticas de tipo  $\lambda$ , coincide con el mínimo observado en la susceptibilidad y puede asociarse al establecimiento del orden magnético tridimensional. El pequeño valor de la anomalía podría estar asociado a una estructura magnética incommensurable, en la cual, la diferencia de entropía con el estado paramagnético es menor que en las commensurables. La propuesta de este tipo de estructura viene avalada por el comportamiento de la anomalía con el



campo magnético. Como se muestra en el recuadro de la Figura V.24, la anomalía se desplaza hacia temperaturas más altas y crece con el campo, definiéndose mejor.



*Figura V.24. Calor específico ( $C_p$ ) en función de la temperatura y detalle del comportamiento de la anomalía con el aumento del campo magnético.*

Un comportamiento similar de la anomalía del calor específico fue observado en el compuesto  $Co_2(OH)AsO_4$ <sup>30</sup> y, en ese caso, fue interpretado como una evolución de la estructura magnética hacia la conmensurabilidad. En nuestra fase podría estar ocurriendo lo mismo, aunque para confirmarlo tendríamos que realizar medidas de difracción de neutrones bajo campo magnético. Sin embargo, dada la existencia de una modulación de la estructura cristalina a lo largo de la dirección [100], vemos lógico relacionar esta modulación cristalina con la modulación de la estructura magnética, interpretada en el estudio del calor específico del compuesto.

<sup>30</sup> De Pedro I., Rojo J. M., Rodríguez Fernández J., Fernández-Díaz M. T., Rojo T., *Phys. Rev. B*, **81**, 134431, 2010.



---

---

## ***CONCLUSIONES***

---

---



1. La síntesis hidrotermal en condiciones suaves, en presencia de aminas orgánicas ha dado lugar, por una parte, a fases “*Orgánicamente Templadas*” y, por otra parte, aplicando el *Método de los Fluoruros*, es fuente de nuevas fases inorgánicas (*Fluorofosfitos*) con estructura condensada, las cuales presentan el anión fosfito,  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ , como unidad estructural principal.
2. Los edificios inorgánicos de todas las fases recogidas en la memoria, a excepción del correspondiente a la fase  $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})_{0.5}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_2]$  (*PV2mpip*), de naturaleza bidimensional, presentan estructuras tridimensionales; compactas en el caso de las fases puramente inorgánicas y, abiertas en las fases orgánicamente templadas, donde los cationes orgánicos se sitúan en los canales (3D) o espaciados interlaminares (2D) estableciendo enlaces de hidrógeno con los edificios inorgánicos.
3. La fase *PFeFBapn* presenta una modulación estructural como consecuencia de la disposición longitudinal de los cationes orgánicos a lo largo de los canales estructurales.
4. El comportamiento magnético de las fases estudiadas es, predominantemente, de carácter antiferromagnético.
  - 4.1. Las fases puramente inorgánicas presentan, a bajas temperaturas, ligeras componentes ferromagnéticas, donde las fases  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y  $\text{Fe}_{2.08}^{\text{II}}\text{Fe}_{0.42}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_3)_{1.58}(\text{PO}_4)_{0.42}\text{F}$  (*PFeF*) muestran ciclos de histéresis en las medidas de imanación frente al campo.
  - 4.2. La fase *PFeFBapn* muestra una transición metamagnética, a baja temperatura. La medida de calor específico de la fase, sugiere una posible evolución de la estructura magnética desde la inconmensurabilidad hacia la conmensurabilidad.
5. La sustitución parcial de Mn por Zn, en la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  da lugar a la formación de la solución sólida  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , de tal manera que se reduce la mitigación (*quenching*) de la luminiscencia y se observa que las muestras menos concentradas en manganeso presentan luminiscencia a temperatura ambiente con valores altos de tiempos de vida de las emisiones.
6. Las características composicionales y estructurales de la fase  $(\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{14})_{0.5}[\text{V}(\text{H}_2\text{O})(\text{HPO}_3)_2]$  (*PV2mpip*) han revelado que es un catalizador, heterogéneo, eficaz y selectivo hacia la formación de sulfóxidos. Las fases *PVC6* y *PVC5* se comportan como catalizadores homogéneos en las mismas reacciones *redox*.



## ***ANEXO A***

---

---

### ***Datos Cristalográficos***

---

---





**A.I- CAPÍTULO I**

**A.I.1- Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>**

*Tabla A.I.1.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos equivalentes, U(eq) (Å<sup>2</sup>), y factores de ocupación para el compuesto Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>.*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	U(eq) (Å <sup>2</sup> )	F. Oc.
Mn(1)	8d (1)	0.0979(1)	0.4382(1)	0.24997(6)	0.0065(1)	1.0
P(1)	4c (.m.)	0.1644(1)	0.7500	0.0839(1)	0.0076(2)	0.5
F(1)	8d (1)	0.3448(2)	0.4549(1)	0.0727(2)	0.0088(2)	1.0
O(1)	8d (1)	0.0514(2)	0.6265(1)	0.0590(2)	0.0079(3)	1.0
O(2)	4c (.m.)	0.1805(3)	0.2500	0.3989(4)	0.0096(4)	0.5
H(1)	4c (.m.)	0.232(4)	0.7500	0.289(6)	0.001(7)	0.5

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2]$$

*Tabla A.I.1.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>.*

**Octaedro [Mn(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]**

Mn(1)	F(1)	F(1) <sup>v</sup>	O(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>vi</sup>	O(2)	O(1)
O(1)	81.41(5)	89.03(5)	78.95(6)	90.33(5)	170.74(7)	<b>2.224(1)</b>
O(2)	89.58(6)	94.59(6)	100.17(6)	98.81(6)	<b>2.185(1)</b>	
F(1) <sup>vi</sup>	170.79(6)	76.18(5)	85.31(5)	<b>2.156(1)</b>		
O(1) <sup>i</sup>	97.00(5)	157.88(5)	<b>2.149(1)</b>			
F(1) <sup>v</sup>	99.50(3)	<b>2.134(1)</b>				
F(1)	<b>2.114(1)</b>					

**Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]**

P(1)	O(1)	O(1) <sup>vii</sup>	O(2) <sup>ii</sup>	H(1)
H(1)	108 (1)	108 (1)	107 (2)	<b>1.25 (3)</b>
O(2) <sup>ii</sup>	111.24 (7)	111.24 (7)	<b>1.554 (2)</b>	
O(1) <sup>vii</sup>	111.2 (1)	<b>1.532 (1)</b>		
O(1)	<b>1.532 (1)</b>			

**Códigos de simetría:** *i* = -x, -y+1, -z; *ii* = -x+1/2, -y+1, z-1/2; *iii* = x+1/2, y, -z+1/2; *iv* = x, -y+1/2, z; *v* = -x+1/2, -y+1, z+1/2; *vi* = x-1/2, y, -z+1/2; *vii* = x, -y+3/2, z.

**Tabla A.I.1.3.** Cálculo de las valencias de enlace para (a) los iones  $Mn^{2+}$  pertenecientes al poliedro de coordinación  $[Mn(1)O_3F_3]$ , (b) el conjunto  $(PH)^{4+}$  correspondiente al poliedro  $[HP(1)O_3]$  y, (c) los iones  $O(1)^{2-}$ ,  $O(2)^{2-}$  y, (d) el ión  $F^{1-}$ .

(a)  $[Mn(1)O_3F_3]$ 

$Mn(1)$	$r$	$r_0$	$B$	$s$
<b>O(1)</b>	2.224(1)	1.790	0.37	0.310
<b>O(2)</b>	2.185(1)	1.790	0.37	0.344
<b>F(1)<sup>vi</sup></b>	2.156(1)	1.698	0.37	0.290
<b>O(1)<sup>i</sup></b>	2.149(1)	1.790	0.37	0.380
<b>F(1)<sup>v</sup></b>	2.134(1)	1.698	0.37	0.308
<b>F(1)</b>	2.114(1)	1.698	0.37	0.324
				<b>1.956</b>

(b)  $[HP(1)O_3]$ 

$P(1)H$	$r$	$r_0$	$B$	$s$
<b>O(2)<sup>ii</sup></b>	1.554 (2)	1.626(5)	0.37	1.226
<b>O(1)<sup>vii</sup></b>	1.532 (1)	1.626(5)	0.37	1.304
<b>O(1)</b>	1.532 (1)	1.626(5)	0.37	1.304
				<b>3.834</b>

(c)  $O(1)^{2-}$  y  $O(2)^{2-}$ 

$O(1)$	$r$	$s$	$O(2)$	$r$	$s$	$F(1)$	$r$	$s$
<b>O(1)-Mn(1)</b>	2.224(1)	0.310	<b>O(2)-Mn(1)</b>	2.185(1)	0.344	<b>F(1)<sup>vi</sup>-Mn(1)</b>	2.156(1)	0.290
<b>O(1)<sup>i</sup>-Mn(1)</b>	2.149(1)	0.380	<b>O(2)-Mn(1)</b>	2.185(1)	0.344	<b>F(1)<sup>v</sup>-Mn(1)</b>	2.134(1)	0.308
<b>O(1)<sup>vii</sup>-P(1)</b>	1.532(1)	1.304	<b>O(2)<sup>ii</sup>-P(1)</b>	1.554(2)	1.226	<b>F(1)-Mn(1)</b>	2.114(1)	0.324
<b>O(1)-H(1)</b>	2.252(1)	0.167	<b>O(2)-H(1)</b>	2.251(1)	0.167			<b>0.923</b>
		<b>2.160</b>			<b>2.081</b>			

**A.I.2- Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>**

*Tabla A.I.2.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos equivalentes, U(eq) (Å<sup>2</sup>), y factores de ocupación para el compuesto Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>.*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	U(eq) (Å <sup>2</sup> )	F. Oc.
Fe(1)	8d (1)	0.0976(1)	0.4392(1)	0.2486(1)	0.009(1)	1.0
P(1)	4c (.m.)	0.1627(1)	0.7500(0)	0.0827(1)	0.009(1)	0.5
F(1)	8d (1)	0.3466(2)	0.4547(1)	0.0797(3)	0.014(1)	1.0
O(1)	8d (1)	0.0462(2)	0.6247(1)	0.0624(3)	0.012(1)	1.0
O(2)	4c (.m.)	0.1811(3)	0.2500(0)	0.3921(4)	0.013(1)	0.5
H(1)	4c (.m.)	0.2340(60)	0.7500(0)	0.2980(80)	0.020(0)	0.5

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2]$$

*Tabla A.I.2.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>.*

**Octaedro [Fe(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]**

Fe(1)	F(1)	F(1) <sup>vi</sup>	O(1) <sup>i</sup>	O(2)	F(1) <sup>v</sup>	O(1)
O(1)	82.90(5)	89.71(5)	77.94(0.06)	171.09(7)	90.36(5)	<b>2.168(2)</b>
F(1) <sup>v</sup>	100.06(3)	75.38(5)	158.88(5)	94.23(6)	<b>2.156(1)</b>	
O(2)	88.77(7)	98.83(7)	99.87(6)	<b>2.156(1)</b>		
O(1) <sup>i</sup>	95.91(6)	86.91(6)	<b>2.117(2)</b>			
F(1) <sup>vi</sup>	171.34(7)	<b>2.085(1)</b>				
F(1)	<b>2.066(1)</b>					

**Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]**

P(1)	O(1)	O(1) <sup>vii</sup>	O(2) <sup>ii</sup>	H(1)
H(1)	107(1)	107(1)	108(2)	<b>1.30(5)</b>
O(2) <sup>ii</sup>	111.41(8)	111.41(8)	<b>1.556(2)</b>	
O(1) <sup>vii</sup>	111.10(2)	<b>1.533(2)</b>		
O(1)	<b>1.533(2)</b>			

**Códigos de simetría:** i = -x, -y+1, -z; ii = -x+1/2, -y+1, z-1/2; iii = x+1/2, y, -z+1/2; iv = x, -y+1/2, z; v = -x+1/2, -y+1, z+1/2; vi = x-1/2, y, -z+1/2; vii = x, -y+3/2, z.

Tabla A.I.2.3- Cálculo de las valencias de enlace para (a) los iones  $Fe^{2+}$  pertenecientes al poliedro de coordinación  $[Fe(1)O_3F_3]$ , (b) el conjunto  $(PH)^{4+}$  correspondiente al poliedro  $[HP(1)O_3]$  y, (c) los iones  $O(1)^{2-}$ ,  $O(2)^{2-}$  y, (d) el ión  $F^{1-}$ .

(a) $[Fe(1)O_3F_3]$					(b) $[HP(1)O_3]$				
<i>Fe(1)</i>	<i>r</i>	<i>r</i> <sub>0</sub>	<i>B</i>	<i>s</i>	<i>P(1)H</i>	<i>r</i>	<i>r</i> <sub>0</sub>	<i>B</i>	<i>s</i>
<b>O(1)</b>	2.168(2)	1.734(3)	0.37	0.310	<b>O(2)<sup>ii</sup></b>	1.560(0)	1.626(5)	0.37	1.209
<b>F(1)<sup>v</sup></b>	2.156(1)	1.65	0.37	0.255	<b>O(1)<sup>vii</sup></b>	1.533(2)	1.626(5)	0.37	1.302
<b>O(2)</b>	2.156(1)	1.734(3)	0.37	0.320	<b>O(1)</b>	1.533(2)	1.626(5)	0.37	1.302
<b>O(1)<sup>i</sup></b>	2.117(2)	1.734(3)	0.37	0.355					<b>3.813</b>
<b>F(1)<sup>vi</sup></b>	2.085(1)	1.65	0.37	0.308					
<b>F(1)</b>	2.066(1)	1.65	0.37	0.325					
				<b>1.873</b>					

(c) $O(1)^{2-}$ y $O(2)^{2-}$						(d) $F^{1-}$		
<i>O(1)</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>O(2)</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>F(1)</i>	<i>r</i>	<i>s</i>
<b>O(1)-Fe(1)</b>	2.168(2)	0.310	<b>O(2)-Fe(1)</b>	2.156(1)	0.320	<b>F(1)-Fe(1)</b>	2.066 (1)	0.325
<b>O(1)<sup>i</sup>-Fe(1)</b>	2.117(2)	0.355	<b>O(2)-Fe(1)</b>	2.156(1)	0.320	<b>F(1)<sup>v</sup>-Fe(1)</b>	2.156(1)	0.255
<b>O(1)<sup>vii</sup>-P(1)</b>	1.533(2)	1.302	<b>O(2)<sup>ii</sup>-P(1)</b>	1.560(0)	1.209	<b>F(1)<sup>vi</sup>-Fe(1)</b>	2.085(1)	0.308
<b>O(1)-H(1)</b>	2.281(4)	0.162	<b>O(2)-H(1)</b>	2.281(4)	0.154			<b>0.888</b>
		<b>2.128</b>			<b>2.004</b>			

**A.I.3- Solución Sólida (Mn<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub> -Afinamiento Rietveld-**

**A.I.3.1- Fase MnZn1-F1 (Muestra MnZn1)**

*Tabla A.I.3.1.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos, B(iso) (Å<sup>2</sup>), y factores de ocupación para la fase MnZn1-F1.*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B(iso) (Å <sup>2</sup> )	F. Oc.
Mn(1)	8d (1)	0.0967(2)	0.4376(2)	0.2486(5)	1.23(7)	0.63(4)
Zn(1)	8d (1)	0.0967(2)	0.4376(2)	0.2486(5)	1.23(7)	0.37(4)
P(1)	4c (.m.)	0.1646(8)	0.7500	0.0853(8)	1.4(1)	0.5
F(1)	8d (1)	0.3437(7)	0.4542(5)	0.0698(9)	1.2(1)	1.0
O(1)	8d (1)	0.0512(9)	0.6278(6)	0.062(1)	1.1(1)	1.0
O(2)	4c (.m.)	0.181(1)	0.2500	0.398(2)	1.2(1)	0.5
H(1)	4c (.m.)	0.2322(8)	0.7500	0.2904(8)	0.5(1)	0.5

$$B_{iso} = 8\Pi^2 U_{iso}$$

*Tabla A.I.3.1.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para la fase MnZn1-F1.*

**Octaedro [(Mn,Zn)(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]**

Mn(1) <sup>i</sup> / Zn(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>iv</sup>	O(1) <sup>v</sup>	F(1) <sup>viii</sup>	O(2) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup>
O(1) <sup>i</sup>	81.4(4)	87.7(4)	80.0(4)	90.5(4)	170.9(5)	<b>2.210(7)</b>
O(2) <sup>i</sup>	89.6(4)	94.9(3)	100.0(5)	98.6(5)	<b>2.163(5)</b>	
F(1) <sup>viii</sup>	170.9(4)	76.3(3)	86.2(4)	<b>2.139(5)</b>		
O(1) <sup>v</sup>	96.5(4)	158.5(5)	<b>2.125(8)</b>			
F(1) <sup>iv</sup>	99.1(4)	<b>2.113(6)</b>				
F(1) <sup>i</sup>	<b>2.093(5)</b>					

**Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]**

P(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>vii</sup>	O(2) <sup>iv</sup>	H(1) <sup>i</sup>
H(1) <sup>i</sup>	108.0(7)	108.0(7)	107.0(9)	<b>1.226(7)</b>
O(2) <sup>iv</sup>	111.4(9)	111.4(9)	<b>1.55(1)</b>	
O(1) <sup>vii</sup>	110.8(7)	<b>1.508(7)</b>		
O(1) <sup>i</sup>	<b>1.508(7)</b>			

**Códigos de simetría:** i = x, y, z; ii = x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; iii = -x, y+1/2, -z; iv = -x+1/2, -y, z+1/2; v = -x, -y, -z; vi = -x+1/2, y+1/2, z+1/2; vii = x, -y+1/2, z; viii = x+1/2, y, -z+1/2.

## A.I.3.2- Fase MnZn1-F2 (Muestra MnZn1)

Tabla A.I.3.2.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos,  $B(\text{iso}) (\text{Å}^2)$ , y factores de ocupación para la fase MnZn1-F2.

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$B(\text{iso}) (\text{Å}^2)$	F. Oc.
Mn(1)	8d (1)	0.0960(7)	0.4374(6)	0.248(2)	3.8(4)	0.29(5)
Zn(1)	8d (1)	0.0960(7)	0.4374(6)	0.248(2)	3.8(4)	0.71(5)
P(1)	4c (.m.)	0.176(2)	0.7500	0.086(2)	3.8(6)	0.5
F(1)	8d (1)	0.345(3)	0.454(2)	0.067(3)	3.6(6)	1.0
O(1)	8d (1)	0.038(3)	0.632(2)	0.066(5)	3.5(6)	1.0
O(2)	4c (.m.)	0.181(5)	0.2500	0.393(5)	3.6(6)	0.5
H(1)	4c (.m.)	0.244(2)	0.7500	0.291(2)	3.0(6)	0.5

$$B_{\text{iso}} = 8\Pi^2 U_{\text{iso}}$$

Tabla A.I.3.2.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para la fase MnZn1-F2.

Octaedro [(Mn,Zn)(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]

Mn(1) <sup>i</sup> / Zn(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>iv</sup>	O(1) <sup>v</sup>	F(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>viii</sup>	O(2) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup>
O(1) <sup>i</sup>	86(1)	81(1)	84(1)	88(1)	173(2)	<b>2.24(2)</b>
O(2) <sup>i</sup>	96(1)	98(2)	89(1)	99(2)	<b>2.14(2)</b>	
F(1) <sup>viii</sup>	76(1)	89(2)	171(2)	<b>2.12(2)</b>		
F(1) <sup>i</sup>	99(1)	94(2)	<b>2.10(2)</b>			
O(1) <sup>v</sup>	161(2)	<b>2.09(3)</b>				
F(1) <sup>iv</sup>	<b>2.09(2)</b>					

Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]

P(1) <sup>i</sup>	O(2) <sup>iv</sup>	O(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>vii</sup>	H(1) <sup>i</sup>
H(1) <sup>i</sup>	110(3)	109(2)	109(2)	<b>1.22(2)</b>
O(1) <sup>vii</sup>	115(3)	98(2)	<b>1.58(2)</b>	
O(1) <sup>i</sup>	115(3)	<b>1.58(2)</b>		
O(2) <sup>iv</sup>	<b>1.49(4)</b>			

Códigos de simetría:  $i = x, y, z$ ;  $ii = x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ;  $iii = -x, y+1/2, -z$ ;  $iv = -x+1/2, -y, z+1/2$ ;  $v = -x, -y, -z$ ;  $vi = -x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ;  $vii = x, -y+1/2, z$ ;  $viii = x+1/2, y, -z+1/2$ .

**A.I.3.3- Fase MnZn2-F1 (Muestra MnZn2)**

**Tabla A.I.3.3.1-** Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos,  $B(iso)$  ( $\text{Å}^2$ ), y factores de ocupación para la fase MnZn2-F1.

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B(iso) ( $\text{Å}^2$ )	F. Oc.
Mn(1)	8d (1)	0.0949(3)	0.4382(2)	0.2482(6)	2.41(6)	0.30(6)
Zn(1)	8d (1)	0.0949(3)	0.4382(2)	0.2482(6)	2.41(6)	0.70(6)
P(1)	4c (.m.)	0.164(1)	0.7500	0.087(1)	3.7(2)	0.5
F(1)	8d (1)	0.342(1)	0.4588(7)	0.065(3)	2.7(2)	1.0
O(1)	8d (1)	0.047(1)	0.6232(8)	0.057(2)	2.6(2)	1.0
O(2)	4c (.m.)	0.174(2)	0.2500	0.389(2)	2.8(2)	0.5
H(1)	4c (.m.)	0.232(1)	0.7500	0.292(1)	1.0(2)	0.5

$$B_{iso} = 8\Pi^2 U_{iso}$$

**Tabla A.I.3.3.2-** Distancias ( $\text{Å}$ , en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) para la fase MnZn2-F1.

**Octaedro [(Mn,Zn)(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]**

Mn(1) <sup>i</sup> / Zn(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>v</sup>	F(1) <sup>iv</sup>	F(1) <sup>i</sup>	O(2) <sup>i</sup>	F(1) <sup>viii</sup>	O(1) <sup>i</sup>
O(1) <sup>i</sup>	78.4(5)	89.5(6)	80.6(5)	170.6(6)	89.6(5)	<b>2.144(9)</b>
F(1) <sup>viii</sup>	87.4(6)	76.2(5)	168.7(6)	99.3(6)	<b>2.115(8)</b>	
O(2) <sup>i</sup>	98.8(7)	95.6(4)	90.9(5)	<b>2.111(6)</b>		
F(1) <sup>i</sup>	96.0(6)	98.0(5)	<b>2.069(8)</b>			
F(1) <sup>iv</sup>	159.7(7)	<b>2.031(8)</b>				
O(1) <sup>v</sup>	<b>2.02(1)</b>					

**Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]**

P(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>vii</sup>	O(2) <sup>iv</sup>	H(1) <sup>i</sup>
H(1) <sup>i</sup>	108.8(9)	108.8(9)	106.9(11)	<b>1.198(9)</b>
O(2) <sup>iv</sup>	110.6(11)	110.6(11)	<b>1.589(15)</b>	
O(1) <sup>vii</sup>	110.9(9)	<b>1.544(10)</b>		
O(1) <sup>i</sup>	<b>1.544(10)</b>			

**Códigos de simetría:**  $i = x, y, z$ ;  $ii = x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ;  $iii = -x, y+1/2, -z$ ;  $iv = -x+1/2, -y, z+1/2$ ;  $v = -x, -y, -z$ ;  $vi = -x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ;  $vii = x, -y+1/2, z$ ;  $viii = x+1/2, y, -z+1/2$ .

A.I.3.4- Fase MnZn<sub>2</sub>-F2 (Muestra MnZn<sub>2</sub>)

Tabla A.I.3.4.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos,  $B(\text{iso}) (\text{Å}^2)$ , y factores de ocupación para la fase MnZn<sub>2</sub>-F2.

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$B(\text{iso}) (\text{Å}^2)$	F. Oc.
Mn(1)	8d (1)	0.0972(4)	0.4378(3)	0.2457(7)	2.82(8)	0.39(7)
Zn(1)	8d (1)	0.0972(4)	0.4378(3)	0.2457(7)	2.82(8)	0.61(7)
P(1)	4c (.m.)	0.166(1)	0.7500	0.085(1)	2.9(2)	0.5
F(1)	8d (1)	0.348(1)	0.4546(9)	0.062(2)	2.6(2)	1.0
O(1)	8d (1)	0.050(2)	0.632(1)	0.061(2)	2.6(2)	1.0
O(2)	4c (.m.)	0.173(3)	0.2500	0.401(3)	2.7(2)	0.5
H(1)	4c (.m.)	0.233(1)	0.7500	0.290(1)	2.2(2)	0.5

$$B_{\text{iso}} = 8\Pi^2 U_{\text{iso}}$$

Tabla A.I.3.4.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para la fase MnZn<sub>2</sub>-F2.

Octaedro [(Mn,Zn)(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]

Mn(1) <sup>i</sup> / Zn(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>iv</sup>	F(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>v</sup>	F(1) <sup>viii</sup>	O(2) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup>
O(1) <sup>i</sup>	86.8(6)	82.2(7)	82.1(7)	90.2(7)	173.2(8)	<b>2.229(11)</b>
O(2) <sup>i</sup>	94.8(5)	91.0(7)	98.3(9)	96.6(9)	<b>2.147(9)</b>	
F(1) <sup>viii</sup>	74.5(6)	170.7(8)	87.0(7)	<b>2.110(10)</b>		
O(1) <sup>v</sup>	158.4(8)	97.3(8)	<b>2.101(12)</b>			
F(1) <sup>i</sup>	99.5(6)	<b>2.098(10)</b>				
F(1) <sup>iv</sup>	<b>2.088(9)</b>					

Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]

P(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>vii</sup>	O(2) <sup>iv</sup>	H(1) <sup>i</sup>
H(1) <sup>i</sup>	109(1)	109(1)	105(2)	<b>1.21(1)</b>
O(2) <sup>iv</sup>	113(2)	113(2)	<b>1.55(2)</b>	
O(1) <sup>vii</sup>	108(1)	<b>1.47(1)</b>		
O(1) <sup>i</sup>	<b>1.47(1)</b>			

Códigos de simetría:  $i = x, y, z$ ;  $ii = x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ;  $iii = -x, y+1/2, -z$ ;  $iv = -x+1/2, -y, z+1/2$ ;  $v = -x, -y, -z$ ;  $vi = -x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ;  $vii = x, -y+1/2, z$ ;  $viii = x+1/2, y, -z+1/2$ .



**A.I.3.5- Fase MnZn3-F1 (Muestra MnZn3)**

**Tabla A.I.3.5.1-** Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos,  $B(iso)$  ( $\text{Å}^2$ ), y factores de ocupación para la fase MnZn3-F1.

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$B(iso)$ ( $\text{Å}^2$ )	F. Oc.
<b>Mn(1)</b>	<i>8d (1)</i>	0.0963(2)	0.4382(1)	0.2493(4)	3.67(4)	0.15(4)
<b>Zn(1)</b>	<i>8d (1)</i>	0.0963(2)	0.4382(1)	0.2493(4)	3.67(4)	0.85(4)
<b>P(1)</b>	<i>4c (.m.)</i>	0.1623(7)	0.7500	0.0874(8)	4.2(1)	0.5
<b>F(1)</b>	<i>8d (1)</i>	0.3440(7)	0.4584(4)	0.0695(9)	3.8(1)	1.0
<b>O(1)</b>	<i>8d (1)</i>	0.0439(8)	0.6210(5)	0.057(1)	3.8(1)	1.0
<b>O(2)</b>	<i>4c (.m.)</i>	0.178(1)	0.2500	0.393(2)	3.8(1)	0.5
<b>H(1)</b>	<i>4c (.m.)</i>	0.2299(7)	0.7500	0.2925(8)	3.8(1)	0.5

$$B_{iso} = 8\Pi^2 U_{iso}$$

**Tabla A.I.3.5.2-** Distancias ( $\text{Å}$ , en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) para la fase MnZn3-F1.

**Octaedro [(Mn,Zn)(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]**

<b>Mn(1)<sup>i</sup> / Zn(1)<sup>i</sup></b>	<b>O(1)<sup>v</sup></b>	<b>F(1)<sup>iv</sup></b>	<b>F(1)<sup>i</sup></b>	<b>F(1)<sup>viii</sup></b>	<b>O(2)<sup>i</sup></b>	<b>O(1)<sup>i</sup></b>
<b>O(1)<sup>i</sup></b>	77.0(3)	90.0(4)	81.6(3)	88.7(4)	170.8(4)	<b>2.132(6)</b>
<b>O(2)<sup>i</sup></b>	99.9(5)	95.3(3)	90.3(3)	99.8(4)	<b>2.119(4)</b>	
<b>F(1)<sup>viii</sup></b>	87.0(4)	76.0(3)	168.8(4)	<b>2.095(5)</b>		
<b>F(1)<sup>i</sup></b>	96.1(4)	98.4(4)	<b>2.062(5)</b>			
<b>F(1)<sup>iv</sup></b>	158.9(5)	<b>2.037(5)</b>				
<b>O(1)<sup>v</sup></b>	<b>2.013(6)</b>					

**Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]**

<b>P(1)<sup>i</sup></b>	<b>O(2)<sup>iv</sup></b>	<b>O(1)<sup>i</sup></b>	<b>O(1)<sup>vii</sup></b>	<b>H(1)<sup>i</sup></b>
<b>H(1)<sup>i</sup></b>	106.9(8)	108.9(6)	108.9(6)	<b>1.196(6)</b>
<b>O(1)<sup>vii</sup></b>	110.4(7)	111.3(5)	<b>1.565(6)</b>	
<b>O(1)<sup>i</sup></b>	110.4(7)	<b>1.565(6)</b>		
<b>O(2)<sup>iv</sup></b>	<b>1.562(10)</b>			

**Códigos de simetría:**  $i = x, y, z$ ;  $ii = x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ;  $iii = -x, y+1/2, -z$ ;  $iv = -x+1/2, -y, z+1/2$ ;  $v = -x, -y, -z$ ;  $vi = -x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ;  $vii = x, -y+1/2, z$ ;  $viii = x+1/2, y, -z+1/2$ .

## A.I.3.6- Fase MnZn3-F2 (Muestra MnZn3)

Tabla A.I.3.6.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos,  $B(\text{iso}) (\text{Å}^2)$ , y factores de ocupación para la fase MnZn3-F2.

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$B(\text{iso}) (\text{Å}^2)$	F. Oc.
Mn(1)	8d (1)	0.0954(5)	0.4371(4)	0.255(1)	1.4(1)	0.50(9)
Zn(1)	8d (1)	0.0954(5)	0.4371(4)	0.255(1)	1.4(1)	0.50(9)
P(1)	4c (.m.)	0.162(1)	0.7500	0.090(2)	2.1(3)	0.5
F(1)	8d (1)	0.333(2)	0.451(1)	0.080(2)	1.1(3)	1.0
O(1)	8d (1)	0.036(2)	0.622(1)	0.051(3)	1.1(3)	1.0
O(2)	4c (.m.)	0.172(2)	0.2500	0.420(3)	1.1(3)	0.5
H(1)	4c (.m.)	0.230(1)	0.7500	0.295(2)	1.1(3)	0.5

$$B_{\text{iso}} = 8\Pi^2 U_{\text{iso}}$$

Tabla A.I.3.6.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para la fase MnZn3-F2.

Octaedro [(Mn,Zn)(1)O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>]

Mn(1) <sup>i</sup> / Zn(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>v</sup>	F(1) <sup>viii</sup>	F(1) <sup>iv</sup>	O(2) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup>
O(1) <sup>i</sup>	83.4(9)	76.5(9)	88.3(9)	89.9(9)	173.8(9)	2.22(2)
O(2) <sup>i</sup>	91.2(8)	101(1)	97.2(8)	93.7(7)	2.155(9)	
F(1) <sup>iv</sup>	97.4(8)	161(1)	81.6(8)	2.14(1)		
F(1) <sup>viii</sup>	172(1)	85.3(9)	2.13(1)			
O(1) <sup>v</sup>	94(1)	2.00(2)				
F(1) <sup>i</sup>	1.99(1)					

Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]

P(1) <sup>i</sup>	O(2) <sup>iv</sup>	O(1) <sup>i</sup>	O(1) <sup>vii</sup>	H(1) <sup>i</sup>
H(1) <sup>i</sup>	102(2)	111(1)	111(1)	1.21(1)
O(1) <sup>vii</sup>	113(2)	106(1)	1.58(2)	
O(1) <sup>i</sup>	113(2)	1.58(2)		
O(2) <sup>iv</sup>	1.52(2)			

Códigos de simetría:  $i = x, y, z$ ;  $ii = x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ ;  $iii = -x, y+1/2, -z$ ;  $iv = -x+1/2, -y, z+1/2$ ;  $v = -x, -y, -z$ ;  $vi = -x+1/2, y+1/2, z+1/2$ ;  $vii = x, -y+1/2, z$ ;  $viii = x+1/2, y, -z+1/2$ .

**A.II- CAPÍTULO II**

**A.II.1-  $Fe^{II}_{2.08}Fe^{III}_{0.42}(H_2O)_2(HPO_3)_{1.58}(PO_4)_{0.42}F$  (PFeF)**

*Tabla A.II.1.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos equivalentes,  $U(eq)$  ( $\text{Å}^2$ ), y factores de ocupación para el compuesto PFeF.*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$U(eq)$ ( $\text{Å}^2$ )	F. Oc.
Fe(1)	8b (1)	0.0802(1)	0.6803(1)	0.1348(1)	0.013(1)	1.0
Fe(2)	8b (1)	-0.0806(1)	0.8259(1)	0.2559(1)	0.014(1)	1.0
Fe(3)	4a (.2)	0.0000	0.5000	-0.0417(1)	0.013(1)	0.5
P(1)	8b (1)	0.1854(1)	0.7683(1)	0.4458(2)	0.012(1)	1.0
P(2)	8b (1)	0.2273(1)	0.5361(1)	0.2493(1)	0.018(1)	1.0
F(1)	8b (1)	0.0210(2)	0.6126(1)	-0.0482(4)	0.018(1)	1.0
O(1)	8b (1)	0.1073(3)	0.7631(2)	0.2929(3)	0.019(1)	1.0
O(2)	8b (1)	-0.0535(4)	0.6231(2)	0.2786(5)	0.031(1)	1.0
O(3)	8b (1)	0.2456(4)	0.6142(1)	0.2019(4)	0.019(1)	1.0
O(5)	8b (1)	-0.0970(3)	0.7488(2)	0.0852(3)	0.017(1)	1.0
O(6)	8b (1)	0.1873(2)	0.7235(1)	-0.0576(4)	0.016(1)	1.0
O(7)	8b (1)	0.1440(3)	0.4943(2)	0.1322(5)	0.027(1)	1.0
O(8)	8b (1)	0.3598(4)	0.4997(2)	0.2777(4)	0.026(1)	1.0
O(9)	8b (1)	0.0443(4)	0.8915(2)	0.1106(4)	0.032(1)	1.0
O(10)	8b (1)	0.2373(16)	0.8427(5)	0.4610(20)	0.036(5)	0.25(2)
O(11)	8b (1)	0.1460(30)	0.5270(14)	0.3950(20)	0.055(13)	0.14(1)
H(10)	8b (1)	0.1950(80)	0.8352(14)	0.4790(130)	0.030(30)	0.75(2)
H(11)	8b (1)	0.1609(13)	0.5367(7)	0.3798(13)	0.039	0.86(1)
H(2A)	8b (1)	-0.0767	0.6409	0.3762	0.037	1.0
H(2B)	8b (1)	-0.0893	0.5802	0.2443	0.037	1.0

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2]$$

Tabla A.II.1.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto PFeF.

*Octaedro [Fe(1)O<sub>5</sub>F]*

Fe(1)	O(1)	F(1)	O(2)	O(6)	O(3)	O(5)
O(5)	78.1(1)	89.15(9)	84.6(1)	91.70(1)	175.40(1)	<b>2.226(3)</b>
O(3)	99.2(1)	93.67(9)	91.8(1)	92.60(1)	<b>2.143(3)</b>	
O(6)	98.9(1)	78.04(9)	164.8(1)	<b>2.126(3)</b>		
O(2)	94.7(1)	87.1(1)	<b>2.110(4)</b>			
F(1)	166.9(1)	<b>2.106(3)</b>				
O(1)	<b>2.083(3)</b>					

*Octaedro [Fe(2)O<sub>5</sub>F]*

Fe(2)	O(5)	O(3) <sup>iv</sup>	F(1) <sup>vi</sup>	O(6) <sup>vi</sup>	O(9)	O(1)
O(1)	78.2(1)	175.4(1)	86.65(9)	94.6(1)	84.3(1)	<b>2.235(3)</b>
O(9)	92.2(2)	92.3(1)	89.1(1)	166.6(1)	<b>2.150(4)</b>	
O(6) <sup>vi</sup>	100.7(1)	89.4(1)	77.5(1)	<b>2.132(3)</b>		
F(1) <sup>vi</sup>	164.6(1)	96.4(9)	<b>2.124(3)</b>			
O(3) <sup>iv</sup>	98.90(1)	<b>2.117(3)</b>				
O(5)	<b>2.068(3)</b>					

*Octaedro [Fe(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>]*

Fe(3)	O(7)	O(7) <sup>v</sup>	O(8) <sup>viii</sup>	O(8) <sup>vii</sup>	F(1) <sup>v</sup>	F(1)
F(1)	90.1(1)	92.0(1)	92.5(1)	85.3(1)	177.0(2)	<b>2.130(2)</b>
F(1) <sup>v</sup>	92.0(1)	90.1(1)	85.3(1)	92.5(1)	<b>2.130(2)</b>	
O(8) <sup>vii</sup>	94.1(1)	176.70(2)	84.1(2)	<b>2.085(4)</b>		
O(8) <sup>viii</sup>	176.70(2)	94.1(1)	<b>2.085(4)</b>			
O(7) <sup>v</sup>	87.9(2)	<b>2.072(3)</b>				
O(7)	<b>2.072(3)</b>					

Tabla A.II.1.2- (Continuación).

**Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>] / Tetraedro (P(1)O<sub>4</sub>)**

P(1)	O(10)	O(5) <sup>vi</sup>	O(6) <sup>iii</sup>	O(1)	H(10)
H(10)	176(4)	95(5)	119(4)	107(4)	1.30(1)
O(1)	108.0(7)	111.5(2)	111.9(2)	1.528(3)	
O(6) <sup>iii</sup>	103.4(6)	112.4(2)	1.524(2)		
O(5) <sup>vi</sup>	109.3(8)	1.518(3)			
O(10)	1.498(8)				

**Pirámide [HP(2)O<sub>3</sub>] / Tetraedro (P(2)O<sub>4</sub>)**

P(2)	O(11)	O(8)	O(7)	O(3)	H(11)
H(11)	8(1)	108.1(6)	107.2(6)	106.2(6)	1.30(1)
O(3)	113(1)	112.0(2)	112.6(2)	1.536(3)	
O(7)	101(1)	110.5(2)	1.522(4)		
O(8)	107(1)	1.506(4)			
O(11)	1.50(1)				

\* En gris claro están marcados los ángulos de enlace de los oxígenos O(10) y O(11) con el resto de los átomos y, las distancias P-O(10) y P-O(11), pertenecientes a los grupos fosfato, los cuales presentan *desorden posicional*. Los valores que aparecen en las casillas con trama punteada hacen referencia a los ángulos virtuales existentes entre los átomos desordenados.

**Códigos de simetría:** *i* = x-1/2, -y+3/2, z; *ii* = -x, -y+3/2, z+1/2; *iii* = -x, -y+1, z; *iv* = x-1/2, -y+1, z-1/2; *v* = -x+1/2, y, z-1/2; *vi* = x+1/2, -y+3/2, z; *vii* = -x, -y+3/2, z-1/2; *viii* = -x+1/2, y, z+1/2.

Tabla A.II.1.3- Cálculos de valencias de enlace para la fase PFeF.

PFeF	Fe(1)	Fe(2)	Fe(3)	HP(1)	P(1)	HP(2)	P(2)	H(2)		Σ S
								A	B	
F(1)	0.292	0.278	0.295*2							0.86
O(1)	0.389	0.258		1.319	1.273					1.97
O(2)	0.362							0.681	0.680	1.72
O(3)	0.331	0.355				1.290	1.245			1.98
O(5)	0.265	0.406		1.352	1.305					2.02
O(6)	0.347	0.341		1.334	1.288					2.02
O(7)			0.429*2			1.341	1.295		0.274	2.04
O(8)			0.414*2			1.397	1.349			1.81
O(9)		0.325						0.191		0.52
O(10)					1.378					1.38
O(11)							1.377			1.38
Σ S	1.99	1.96	2.28	4.00	5.29	4.03	5.27	0.87	0.95	

**A.II.2- Co<sub>2.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F (PCoF)****Tabla A.II.2.1-** Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos equivalentes,  $U(eq)$  ( $\text{Å}^2$ ), y factores de ocupación para el compuesto PCoF.

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$U(eq)$ ( $\text{Å}^2$ )	F. Oc.
Co(1)	8b (1)	-0.0791(1)	-0.6807(1)	-0.1333(1)	0.012(1)	1.0
Co(2)	8b (1)	0.0795(1)	-0.8246(1)	-0.2572(1)	0.012(1)	1.0
Co(3)	4a (.2)	0.0000	-0.5000	0.0419(2)	0.013(1)	0.5
P(1)	8b (1)	-0.1868(1)	-0.7707(1)	-0.4451(3)	0.010(1)	1.0
P(2)	8b (1)	-0.2290(2)	-0.5372(1)	-0.2492(2)	0.020(1)	1.0
F(1)	8b (1)	-0.0223(3)	-0.6132(1)	0.0506(7)	0.014(1)	1.0
O(1)	8b (1)	-0.1085(6)	-0.7646(3)	-0.2922(6)	0.013(1)	1.0
O(2)	8b (1)	0.0439(7)	-0.6224(3)	-0.2797(8)	0.024(2)	1.0
O(3)	8b (1)	-0.2459(8)	-0.6171(2)	-0.2017(8)	0.015(1)	1.0
O(5)	8b (1)	0.0978(6)	-0.7473(3)	-0.0869(7)	0.018(1)	1.0
O(6)	8b (1)	-0.1827(3)	-0.7267(2)	0.0558(9)	0.013(1)	1.0
O(7)	8b (1)	-0.1429(6)	-0.4942(3)	-0.1362(8)	0.027(2)	1.0
O(8)	8b (1)	-0.3620(7)	-0.4989(3)	-0.2765(8)	0.025(2)	1.0
O(9)	8b (1)	-0.5436(7)	-0.6104(3)	-0.1114(8)	0.025(2)	1.0
H(1)	8b (1)	-0.2260(50)	-0.8377(10)	-0.4550(110)	0.020	1.0
H(2)	8b (1)	-0.1500(60)	-0.5280(30)	-0.3700(50)	0.020	1.0
H(2A)	8b (1)	0.0927	-0.5836	-0.2403	0.029	1.0
H(2B)	8b (1)	0.0510	-0.6348	-0.3855	0.029	1.0
H(9A)	8b (1)	-0.5104	-0.5933	-0.0160	0.030	1.0
H(9B)	8b (1)	-0.6309	-0.5990	-0.1426	0.030	1.0

$$U_{eq} = \frac{1}{3} [U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2]$$

Tabla A.II.2.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto PCoF.

*Octaedro [Co(1)O<sub>5</sub>F]*

Co(1)	O(2)	F(1)	O(1)	O(6)	O(3)	O(5)
O(5)	86.0(3)	89.4(2)	78.8(2)	91.4(2)	174.5(2)	<b>2.183(6)</b>
O(3)	90.2(3)	94.7(2)	97.5(2)	93.2(2)	<b>2.113(7)</b>	
O(6)	167.0(2)	78.6(2)	97.1(2)	<b>2.089(6)</b>		
O(1)	94.9(2)	167.3(2)	<b>2.082(6)</b>			
F(1)	88.6(2)	<b>2.081(5)</b>				
O(2)	<b>2.051(7)</b>					

*Octaedro [Co(2)O<sub>5</sub>F]*

Co(2)	O(5)	F(1) <sup>vi</sup>	O(3) <sup>iv</sup>	O(6) <sup>vi</sup>	O(9) <sup>iv</sup>	O(1)
O(1)	79.4(2)	86.8(2)	174.7(2)	94.6(2)	83.0(2)	<b>2.191(6)</b>
O(9) <sup>iv</sup>	92.2(3)	89.1(2)	92.9(3)	167.1(2)	<b>2.117(7)</b>	
O(6) <sup>vi</sup>	99.9(2)	78.0(2)	90.1(2)	<b>2.116(6)</b>		
O(3) <sup>iv</sup>	97.5(2)	96.6(2)	<b>2.095(7)</b>			
F(1) <sup>vi</sup>	165.8(2)	<b>2.079(5)</b>				
O(5)	<b>2.045(6)</b>					

*Octaedro [Co(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>]*

Co(3)	O(8) <sup>vii</sup>	O(8) <sup>viii</sup>	O(7)	O(7) <sup>v</sup>	F(1)	F(1) <sup>v</sup>
F(1) <sup>v</sup>	91.9(2)	85.1(2)	92.6(2)	90.3(2)	176.0(3)	<b>2.115(2)</b>
F(1)	85.1(2)	91.9(2)	90.3(2)	92.6(2)	<b>2.115(2)</b>	
O(7) <sup>v</sup>	177.1(3)	95.3(2)	86.4(4)	<b>2.075(7)</b>		
O(7)	95.3(2)	177.1(3)	<b>2.075(7)</b>			
O(8) <sup>viii</sup>	83.1(4)	<b>2.062(7)</b>				
O(8) <sup>vii</sup>	<b>2.062(7)</b>					

Tabla A.II.2.2- (Continuación).

Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]

P(1)	O(1)	O(6) <sup>iii</sup>	O(5) <sup>vi</sup>	H(1)
H(1)	106(4)	109(4)	105(2)	1.31(1)
O(5) <sup>vi</sup>	112.9(4)	112.0(4)	1.530(6)	
O(6) <sup>iii</sup>	111.2(2)	1.530(3)		
O(1)	1.517(6)			

Pirámide [HP(2)O<sub>3</sub>]

P(2)	O(8)	O(7)	O(3)	H(2)
H(2)	95(3)	110(3)	113(3)	1.30(1)
O(3)	113.8(3)	113.3(4)	1.547(4)	
O(7)	109.9(3)	1.517(6)		
O(8)	1.512(6)			

**Códigos de Simetría:**  $i = -x, -y+1/2, z+1/2$ ;  $ii = x-1/2, -y+1/2, z$ ;  $iii = -x-1/2, y, z-1/2$ ,  $iv = x+1/2, -y+1/2, z$ ;  $v = -x, -y+1, z$ ;  $vi = -x, -y+1/2, z-1/2$ ;  $vii = -x-1/2, y, z+1/2$ ;  $viii = x+1/2, -y+1, z+1/2$ .

Tabla A.II.2.3- Cálculos de valencias de enlace para la fase PCoF.

PCoF	Co(1)	Co(2)	Co(3)	HP(1)	HP(2)	H(2)		H(9)		$\Sigma S$
						A	B	A	B	
F(1)	0.304	0.305	0.277*2							0.89
O(1)	0.349	0.259		1.356						1.97
O(2)	0.380					0.681	0.681			1.74
O(3)	0.320	0.336			1.252					1.91
O(5)	0.266	0.385		1.310						1.96
O(6)	0.342	0.318		1.311						1.97
O(7)			0.355*2		1.374	0.280				2.01
O(8)			0.368*2		1.358					1.73
O(9)		0.317					0.225	0.681	0.681	1.91
$\Sigma S$	1.96	1.92	2.00	3.98	3.99	0.96	0.91	0.68	0.68	



**A.II.3- Ni<sub>2.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>F (PNiF) -Afinamiento Rietveld-**

*Tabla A.II.3.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos, B(iso) (Å<sup>2</sup>), y factores de ocupación para el compuesto PNiF.*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B(iso) (Å <sup>2</sup> )	F. Oc.
Ni(1)	8b (1)	-0.0804(7)	-0.6803(3)	-0.105(2)	4.6(2)	1.0
Ni(2)	8b (1)	0.0784(7)	-0.8225(2)	-0.233(2)	3.5(2)	1.0
Ni(3)	4a (.2)	0.000	-0.500	0.072(3)	4.1(1)	0.5
P(1)	8b (1)	-0.1847(6)	-0.7702(2)	-0.422(2)	3.6(1)	1.0
P(2)	8b (1)	-0.2297(9)	-0.5377(3)	-0.222(2)	5.5(2)	1.0
F(1)	8b (1)	-0.0249(8)	-0.6147(4)	0.082(4)	3.8(1)	1.0
O(1)	8b (1)	-0.104(2)	-0.7621(9)	-0.269(3)	3.8(1)	1.0
O(2)	8b (1)	0.036(1)	-0.6282(3)	-0.256(3)	3.8(1)	1.0
O(3)	8b (1)	-0.247(3)	-0.6200(5)	-0.165(4)	3.8(1)	1.0
O(5)	8b (1)	0.108(2)	-0.745(1)	-0.070(2)	3.8(1)	1.0
O(6)	8b (1)	-0.173(1)	-0.7263(5)	0.069(4)	3.8(1)	1.0
O(7)	8b (1)	-0.144(2)	-0.4991(9)	-0.080(3)	3.8(1)	1.0
O(8)	8b (1)	-0.369(2)	-0.4911(8)	-0.226(3)	3.8(1)	1.0
O(9)	8b (1)	-0.534(1)	-0.6100(3)	-0.095(3)	3.8(1)	1.0
H(1)	8b (1)	-0.2248(6)	-0.8372(2)	-0.432(2)	1.58	1.0
H(2)	8b (1)	-0.1498(9)	-0.5285(3)	-0.343(2)	1.58	1.0

$$B_{iso} = 8\Pi^2U_{iso}$$

*Tabla A.II.3.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto PNiF.*

**Octaedro [Ni(1)O<sub>5</sub>F]**

Ni(1)	O(6) <sup>i</sup>	O(2) <sup>i</sup>	O(3) <sup>i</sup>	O(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>i</sup>	O(5) <sup>i</sup>
O(6) <sup>i</sup>	93(2)	82(1)	173(2)	78(1)	89(1)	2.22(2)
O(2) <sup>i</sup>	78(1)	93(2)	95(2)	167(2)	2.05(3)	
O(3) <sup>i</sup>	98(2)	89(1)	98(2)	2.05(2)		
O(1) <sup>i</sup>	93(2)	93(2)	2.03(3)			
F(1) <sup>i</sup>	171(2)	1.95(2)				
O(5) <sup>i</sup>	1.92(3)					

Tabla A.II.3.2- (Continuación).

Octaedro [Ni(2)O<sub>3</sub>F]

Ni(2)	O(5) <sup>i</sup>	F(1) <sup>viii</sup>	O(9) <sup>iii</sup>	O(3) <sup>iii</sup>	O(6) <sup>viii</sup>	O(1) <sup>i</sup>
O(1) <sup>i</sup>	82(1)	88(1)	87(1)	172(2)	92(2)	2.12(2)
O(6) <sup>viii</sup>	101(2)	75(1)	163(2)	94(2)	2.10(3)	
O(3) <sup>iii</sup>	93(1)	98(2)	89(2)	2.09(3)		
O(9) <sup>iii</sup>	97(1)	87(2)	2.02(2)			
F(1) <sup>viii</sup>	169(2)	2.00(3)				
O(5) <sup>i</sup>	1.99(2)					

Octaedro [Ni(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>]

Ni(3)	O(7) <sup>i</sup>	O(7) <sup>iv</sup>	F(1) <sup>i</sup>	F(1) <sup>iv</sup>	O(8) <sup>vi</sup>	O(8) <sup>vii</sup>
O(8) <sup>vii</sup>	169(2)	95(2)	88(1)	89(1)	75(1)	2.14(3)
O(8) <sup>vi</sup>	95(2)	169(2)	89(1)	88(1)	2.14(3)	
F(1) <sup>iv</sup>	96(1)	87(1)	175.4(6)	2.109(7)		
F(1) <sup>i</sup>	87(1)	96(1)	2.109(7)			
O(7) <sup>iv</sup>	96(2)	1.91(3)				
O(7) <sup>i</sup>	1.91(3)					

Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]

P(1)	O(5) <sup>viii</sup>	O(1) <sup>i</sup>	O(6) <sup>vi</sup>	H(1) <sup>i</sup>
H(1) <sup>i</sup>	107(2)	108(2)	101.8(8)	1.287(6)
O(6) <sup>vi</sup>	108(2)	116(2)	1.61(1)	
O(1) <sup>i</sup>	115(2)	1.52(3)		
O(5) <sup>viii</sup>	1.48(2)			

Pirámide [HP(2)O<sub>3</sub>]

P(2)	O(3) <sup>i</sup>	O(8) <sup>i</sup>	O(7) <sup>i</sup>	H(2) <sup>i</sup>
H(2) <sup>i</sup>	115(2)	115(2)	102(2)	1.30(2)
O(7) <sup>i</sup>	104(2)	103(2)	1.62(3)	
O(8) <sup>i</sup>	115(2)	1.61(2)		
O(3) <sup>i</sup>	1.59(2)			

Códigos de Simetría:  $i = x, y, z$ ;  $ii = -x+1/2, y+1/2, z$ ;  $iii = x+1/2, -y+1/2, z$ ;  $iv = -x, -y, z$ ;  $v = x, y+1/2, z+1/2$ ;  
 $vi = -x+1/2, y, z+1/2$ ;  $vii = x+1/2, -y, z+1/2$ ;  $viii = -x, -y+1/2, z+1/2$ .

**A.II.4- Ni<sub>12+x</sub>H<sub>6-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> (x = 1.34) (Ni-2P-6T) -Afinamiento Rietveld-**

*Tabla A.II.4.1- Posiciones de Wyckoff, coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos, B(iso) (Å<sup>2</sup>), y factores de ocupación para el compuesto Ni-2P-6T.*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B(iso) (Å <sup>2</sup> )	F. Oc.
Ni(1)	12d	0.4229(2)	0.3486(2)	0.0000	3.12(9)	1.0
Ni(2)	2a	0.0000	0.0000	0.177(3)	4.4(4)	<b>0.112(2)</b>
P(1)	6c	0.1531(3)	-0.1531(3)	0.98(2)	3.3(2)	0.5
P(2)	2b	0.6667	0.3333	0.760(2)	2.9(3)	0.1667
O(1)	12d	0.3479(9)	0.0719(9)	0.654(2)	3.4(2)	1.0
O(2)	6c	0.1841(7)	-0.1841(7)	0.714(2)	3.4(2)	0.5
O(3)	6c	0.4023(6)	-0.4023(6)	0.363(3)	3.4(2)	0.5
O(4)	6c	0.4719(8)	-0.4719(8)	0.818(3)	3.4(2)	0.5
O(5)	6c	0.0775(6)	-0.0775(6)	0.933(4)	3.4(2)	0.5
O(6)	2b	0.6667	0.3333	0.459(6)	3.4(2)	0.1667

$$B_{iso} = 8\Pi^2 U_{iso}$$

*Tabla A.II.4.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto Ni-2P-6T.*

**Octaedro [Ni(1)O<sub>6</sub>]**

Ni(1)	O(1) <sup>xi</sup>	O(1) <sup>ii</sup>	O(3) <sup>iv</sup>	O(2) <sup>ii</sup>	O(4) <sup>iv</sup>	O(4) <sup>i</sup>
O(4) <sup>i</sup>	85.9(6)	87.3(7)	79.6(7)	173.0(8)	79.7(8)	<b>2.18(1)</b>
O(4) <sup>iv</sup>	164.9(9)	86.9(7)	81.2(8)	95.9(6)	<b>2.13(1)</b>	
O(2) <sup>ii</sup>	98.8(7)	87.1(8)	105.2(6)	<b>2.082(9)</b>		
O(3) <sup>iv</sup>	92.2(6)	163.6(9)	<b>2.031(9)</b>			
O(1) <sup>ii</sup>	96.7(7)	<b>1.96(1)</b>				
O(1) <sup>xi</sup>	<b>1.944(8)</b>					

**Octaedro [Ni(2)O<sub>6</sub>]**

Ni(2)	O(5) <sup>i</sup>	O(5) <sup>iii</sup>	O(5) <sup>v</sup>	O(5) <sup>ii</sup>	O(5) <sup>iv</sup>	O(5) <sup>vi</sup>
O(5) <sup>vi</sup>	92(1)	179(1)	92(1)	86.8(8)	86.8(8)	<b>2.09(2)</b>
O(5) <sup>iv</sup>	179(1)	92(1)	92(1)	86.8(8)	<b>2.09(2)</b>	
O(5) <sup>ii</sup>	92(1)	92(1)	179(1)	<b>2.09(2)</b>		
O(5) <sup>v</sup>	88.7(8)	88.7(8)	<b>2.05(2)</b>			
O(5) <sup>iii</sup>	88.7(8)	<b>2.05(2)</b>				
O(5) <sup>i</sup>	<b>2.05(2)</b>					

Tabla A.II.4.2- (Continuación).

<i>Tetraedro [P(1)O<sub>4</sub>]</i>				
P(1)	O(2) <sup>i</sup>	O(1) <sup>vi</sup>	O(1) <sup>xii</sup>	O(5) <sup>i</sup>
O(5) <sup>i</sup>	110(1)	110(1)	110(1)	<b>1.63(1)</b>
O(1) <sup>xii</sup>	112(1)	103.3(8)	<b>1.61(1)</b>	
O(1) <sup>vi</sup>	112(1)	<b>1.61(1)</b>		
O(2) <sup>i</sup>	<b>1.45(1)</b>			

<i>Tetraedro [P(2)O<sub>4</sub>]</i>				
P(2)	O(6) <sup>i</sup>	O(3) <sup>ii</sup>	O(3) <sup>vi</sup>	O(3) <sup>iv</sup>
O(3) <sup>iv</sup>	109(2)	109.8(9)	109.8(9)	<b>1.56(1)</b>
O(3) <sup>vi</sup>	109(2)	109.8(6)	<b>1.560(8)</b>	
O(3) <sup>ii</sup>	109(2)	<b>1.560(8)</b>		
O(6) <sup>i</sup>	<b>1.49(3)</b>			

*Códigos de simetría:*  $i = x, y, z$ ;  $ii = x-y, x, z+1/2$ ;  $iii = -y, x-y, z$ ;  $iv = -x, -y, z+1/2$ ;  $v = -x+y, -x, z$ ;  
 $vi = y, -x+y, z+1/2$ ;  $vii = -y, -x, z$ ;  $viii = -x, -x+y, z+1/2$ ;  $ix = -x+y, y, z$ ;  
 $x = y, x, z+1/2$ ;  $xi = x, x-y, z$ ;  $xii = x-y, -y, z+1/2$ .

### A.II.5- Ni<sub>12+x</sub>H<sub>6-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> (x = 1.76) (Ni-1P-6T) -Afinamiento Rietveld-

Tabla A.II.5.1- Posiciones de Wyckoff, coordenadas atómicas, factores térmicos isotrópicos, B(iso) (Å<sup>2</sup>), y factores de ocupación para el compuesto Ni-1P-6T.

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	B(iso) (Å <sup>2</sup> )	F. Oc.
Ni(1)	12d	0.4227(2)	0.3475(2)	0.0000	2.95(7)	1.0
Ni(2)	2a	0.0000	0.0000	0.180(2)	4.9(3)	<b>0.147(2)</b>
P(1)	6c	0.1502(2)	-0.1502(2)	0.980(2)	2.7(1)	0.5
P(2)	2b	0.6667	0.3333	0.770(2)	2.8(2)	0.1667
O(1)	12d	0.3431(8)	0.0743(7)	0.645(2)	2.8(1)	1.0
O(2)	6c	0.1850(6)	-0.1850(6)	0.724(2)	2.8(1)	0.5
O(3)	6c	0.4005(5)	-0.4005(5)	0.364(3)	2.8(1)	0.5
O(4)	6c	0.4733(6)	-0.4733(6)	0.817(3)	2.8(1)	0.5
O(5)	6c	0.0780(5)	-0.0780(5)	0.937(3)	2.8(1)	0.5
O(6)	2b	0.6667	0.33337	0.469(3)	2.8(1)	0.1667

$$B_{iso} = 8\Pi^2 U_{iso}$$

Tabla A.II.5.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto Ni-1P-6T.

**Octaedro [Ni(1)O<sub>6</sub>]**

Ni(1)	O(1) <sup>ii</sup>	O(1) <sup>xi</sup>	O(3) <sup>iv</sup>	O(2) <sup>ii</sup>	O(4) <sup>iv</sup>	O(4) <sup>i</sup>
O(4) <sup>i</sup>	88.0(6)	86.8(5)	79.5(5)	172.2(7)	79.0(8)	<b>2.171(9)</b>
O(4) <sup>iv</sup>	88.2(6)	165.5(9)	81.8(8)	95.0(5)	<b>2.13(1)</b>	
O(2) <sup>ii</sup>	86.8(7)	99.4(6)	104.7(6)	<b>2.090(8)</b>		
O(3) <sup>iv</sup>	165.3(8)	92.7(5)	<b>2.050(8)</b>			
O(1) <sup>xi</sup>	94.4(6)	<b>2.017(7)</b>				
O(1) <sup>ii</sup>	<b>2.00(1)</b>					

**Octaedro [Ni(2)O<sub>6</sub>]**

Ni(2)	O(5) <sup>i</sup>	O(5) <sup>iii</sup>	O(5) <sup>v</sup>	O(5) <sup>ii</sup>	O(5) <sup>iv</sup>	O(5) <sup>vi</sup>
O(5) <sup>vi</sup>	92.2(8)	179(1)	92.2(8)	86.7(6)	86.7(6)	<b>2.10(1)</b>
O(5) <sup>iv</sup>	179(1)	92.2(8)	92.2(8)	86.7(6)	<b>2.10(1)</b>	
O(5) <sup>ii</sup>	92.2(8)	92.2(8)	179(1)	<b>2.10(1)</b>		
O(5) <sup>v</sup>	88.9(6)	88.9(6)	<b>2.06(1)</b>			
O(5) <sup>iii</sup>	88.9(6)	<b>2.06(1)</b>				
O(5) <sup>i</sup>	<b>2.06(1)</b>					

**Tetraedro [P(1)O<sub>4</sub>]**

P(1)	O(2) <sup>i</sup>	O(1) <sup>vi</sup>	O(1) <sup>xii</sup>	O(5) <sup>i</sup>
O(5) <sup>i</sup>	112(1)	111.8(9)	111.8(9)	<b>1.555(8)</b>
O(1) <sup>xii</sup>	108.5(9)	103.7(7)	<b>1.523(9)</b>	
O(1) <sup>vi</sup>	108.5(9)	<b>1.523(8)</b>		
O(2) <sup>i</sup>	<b>1.48(1)</b>			

**Tetraedro [P(2)O<sub>4</sub>]**

P(2)	O(6) <sup>i</sup>	O(3) <sup>ii</sup>	O(3) <sup>vi</sup>	O(3) <sup>iv</sup>
O(3) <sup>iv</sup>	108(1)	110.9(8)	110.9(8)	<b>1.507(9)</b>
O(3) <sup>vi</sup>	108(1)	110.9(8)	<b>1.507(7)</b>	
O(3) <sup>ii</sup>	108(1)	<b>1.507(7)</b>		
O(6) <sup>i</sup>	<b>1.50(2)</b>			

**Códigos de simetría:** *i* = x, y, z; *ii* = x-y, x, z+1/2; *iii* = -y, x-y, z; *iv* = -x, -y, z+1/2; *v* = -x+y, -x, z; *vi* = y, -x+y, z+1/2; *vii* = -y, -x, z; *viii* = -x, -x+y, z+1/2; *ix* = -x+y, y, z; *x* = y, x, z+1/2; *xi* = x, x-y, z; *xii* = x-y, -y, z+1/2.

## A.III- CAPÍTULO III

**A.III.1-  $(C_6NH_{14})_{0.55}V_{1.5}(H_2O)(HPO_3)_{2.33}[(H_2PO_4)_{0.5-x}(H_2PO_3)_x] \cdot 0.53H_2O$   
 $x = 0.39$  (PVC6)**

*Tabla A.III.1.1- Posiciones de Wyckoff, coordenadas atómicas, factores térmicos equivalentes,  $U(eq)$  ( $\text{Å}^2$ ), y factores de ocupación para el compuesto PVC6 (medida realizada a 100 K).*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$U(eq)$ ( $\text{Å}^2$ )	F. Oc.
<b>Edificio Inorgánico</b>						
V(1)	2b (-3..)	0	1	0.5	0.0193(3)	0.16667
V(2)	12i (1)	0.29268(5)	0.85808(5)	0.52647(3)	0.0287(2)	1.0
V(3)	4e (3..)	0	1	0.66396(4)	0.0291(3)	0.33333
P(1)	12i (1)	0.16221(8)	0.97501(8)	0.58422(3)	0.0243(2)	1.0
H(1)	12i (1)	0.259(4)	1.059(4)	0.605(2)	0.02(1)	1.0
P(2)	12i (1)	0.12733(8)	0.63089(8)	0.46359(4)	0.0267(2)	1.0
H(2)	12i (1)	0.187(3)	0.681(3)	0.425(2)	0.015(9)	1.0
P(3)	4f (3..)	0.3333	0.6667	0.58969(8)	0.0381(4)	0.33333
H(3)	4f (3..)	0.3333	0.6667	0.6367(4)	0.02(2)	0.33333
P(4)	6h (m..)	0.1914(1)	1.0621(1)	0.75	0.0320(3)	0.5
H(4)	6h (m..)	0.177(2)	0.959(1)	0.75	0.05	0.39(3)
O(4')	6h (m..)	0.199(3)	0.954(2)	0.75	0.08(2)	0.11(3)
H(4')	6h (m..)	0.1341	0.8981	0.75	0.126	0.11(3)
O(1)	12i (1)	0.1510(2)	0.7184(2)	0.5031(1)	0.0347(7)	1.0
O(2)	12i (1)	0.1679(3)	0.5478(2)	0.4758(1)	0.0356(7)	1.0
O(3)	12i (1)	0.0007(2)	0.5704(3)	0.4500(1)	0.0328(6)	1.0
O(4)	12i (1)	0.1872(2)	0.8800(2)	0.5699(1)	0.0305(6)	1.0
O(5)	12i (1)	0.3245(3)	0.7722(3)	0.5765(1)	0.0415(7)	1.0
O(6)	12i (1)	0.2585(2)	0.9476(2)	0.4729(1)	0.0279(6)	1.0
H(6AW)	12i (1)	0.293(4)	1.0206(9)	0.473(2)	0.06(1)	1.0
H(6BW)	12i (1)	0.188(1)	0.927(4)	0.472(2)	0.06(1)	1.0
O(7)	12i (1)	0.1426(3)	1.0773(3)	0.7045(1)	0.0464(8)	1.0
O(8)	12i (1)	0.0695(2)	0.9284(2)	0.6225(1)	0.0304(6)	1.0
O(9)	12i (1)	0.1367(2)	1.0286(2)	0.54065(9)	0.0233(5)	1.0
O(10)	6h (m..)	0.3196(5)	1.1432(7)	0.75	0.083(2)	0.5
H(10)	6h (m..)	0.3328	1.2097	0.75	0.125	0.5

Tabla A.III.1.1- (Continuación).

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	U(eq) (Å <sup>2</sup> )	F. Oc.
<i>Parte Orgánica y Moléculas de agua de cristalización</i>						
O(W1)	12i (1)	0.551(1)	0.826(1)	0.3182(6)	0.054(4)	0.25
O(W2)	12i (1)	0.273(2)	0.947(2)	0.3656(7)	0.052(4)	0.20
O(W3)	4f(3..)	0.3333	0.6667	0.287(1)	0.068(8)	0.08
N(1)	12i (1)	0.4154(8)	1.0582(7)	0.3915(3)	0.052(2)	0.55
H(1A)	12i (1)	0.4911	1.0916	0.3882	0.079	0.55
H(1B)	12i (1)	0.3919	1.0042	0.4141	0.079	0.55
H(1C)	12i (1)	0.3967	1.1105	0.4	0.079	0.55
C(1)	12i (1)	0.3592(1)	1.0053(1)	0.3449(4)	0.076(3)	0.55
H(11)	12i (1)	0.2767	0.9762	0.3483	0.091	0.55
C(2)	12i (1)	0.377(2)	0.903(2)	0.3346(8)	0.108(6)	0.55
H(2A)	12i (1)	0.3289	0.8585	0.3077	0.13	0.55
H(2B)	12i (1)	0.3548	0.853	0.3627	0.13	0.55
C(3)	12i (1)	0.406(1)	1.099(1)	0.3055(6)	0.089(4)	0.55
H(3A)	12i (1)	0.3532	1.0709	0.2782	0.107	0.55
H(3B)	12i (1)	0.4052	1.1658	0.3181	0.107	0.55
C(4)	12i (1)	0.505(2)	0.948(2)	0.322(1)	0.152(9)	0.55
H(4A)	12i (1)	0.5519	0.9863	0.3503	0.182	0.55
H(4B)	12i (1)	0.5158	0.8836	0.3143	0.182	0.55
C(5)	12i (1)	0.525(2)	1.136(2)	0.2873(9)	0.128(7)	0.55
H(5A)	12i (1)	0.5807	1.1874	0.3104	0.154	0.55
H(5B)	12i (1)	0.5374	1.1765	0.257	0.154	0.55
C(6)	12i (1)	0.542(2)	1.032(2)	0.2795(8)	0.113(6)	0.55
H(6A)	12i (1)	0.4986	0.99	0.2512	0.136	0.55
H(6B)	12i (1)	0.6223	1.0596	0.2729	0.136	0.55

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[ (aa^*)^2 (U_{11} + U_{22} - U_{12}) + (cc^*)^2 U_{33} \right]$$

Tabla A.III.1.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto PVC6.

*Octaedro [V(1)O<sub>6</sub>]*

V(1)	O(9)	O(9) <sup>ii</sup>	O(9) <sup>vii</sup>	O(9) <sup>ix</sup>	O(9) <sup>v</sup>	O(9) <sup>viii</sup>
O(9) <sup>viii</sup>	92.0(1)	88.0(1)	92.0(1)	88.0(1)	180.0(0)	<b>2.023(3)</b>
O(9) <sup>v</sup>	88.0(1)	92.0(1)	88.0(1)	92.0(1)	<b>2.023(3)</b>	
O(9) <sup>ix</sup>	180.0(0)	92.0(1)	88.0(1)	<b>2.023(2)</b>		
O(9) <sup>vii</sup>	92.0(1)	180.0(1)	<b>2.023(2)</b>			
O(9) <sup>ii</sup>	88.0(1)	<b>2.023(2)</b>				
O(9)	<b>2.023(2)</b>					

*Octaedro [V(2)O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]*

V(2)	O(2) <sup>iv</sup>	O(5)	O(4)	O(3) <sup>v</sup>	O(1)	O(6)
O(6)	85.4(1)	179.4(1)	88.0(1)	92.5(1)	86.1(1)	<b>2.101(3)</b>
O(1)	88.6(1)	93.5(1)	85.4(1)	177.7(1)	<b>2.001(3)</b>	
O(3) <sup>v</sup>	93.1(1)	88.0(1)	92.7(1)	<b>1.997(3)</b>		
O(4)	171.3(1)	92.4(1)	<b>1.993(3)</b>			
O(5)	94.2(2)	<b>1.984(3)</b>				
O(2) <sup>iv</sup>	<b>1.970(3)</b>					

*Octaedro [V(3)O<sub>6</sub>]*

V(3)	O(8)	O(8) <sup>vii</sup>	O(8) <sup>viii</sup>	O(7)	O(7) <sup>vii</sup>	O(7) <sup>viii</sup>
O(7) <sup>viii</sup>	86.9(1)	177.2(1)	90.8(1)	91.8(1)	91.8(1)	<b>2.007(3)</b>
O(7) <sup>vii</sup>	177.2(1)	90.8(1)	86.9(1)	91.8(1)	<b>2.007(3)</b>	
O(7)	90.8(1)	86.9(1)	177.2(1)	<b>2.007(3)</b>		
O(8) <sup>viii</sup>	90.5(1)	90.5(1)	<b>2.006(3)</b>			
O(8) <sup>vii</sup>	90.5(1)	<b>2.006(3)</b>				
O(8)	<b>2.006(3)</b>					



Tabla A.III.1.2- (Continuación).

*Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]*

P(1)	O(8)	O(4)	O(9)	H(1)
H(1)	108(2)	107(2)	107(2)	<i>1.35(4)</i>
O(9)	114.6(2)	112.7(2)	<i>1.530(3)</i>	
O(4)	108.3(2)	<i>1.528(3)</i>		
O(8)	<i>1.514(3)</i>			

*Pirámide [HP(2)O<sub>3</sub>]*

P(2)	O(2)	O(1)	O(3)	H(2)
H(2)	103(2)	110.8(2)	107(2)	<i>1.31(4)</i>
O(3)	112.5(2)	109.7(2)	<i>1.523(3)</i>	
O(1)	113.6(2)	<i>1.520(3)</i>		
O(2)	<i>1.508(3)</i>			

*Pirámide [HP(3)O<sub>3</sub>]*

P(3)	O(5)	O(5) <sup>i</sup>	O(5) <sup>iv</sup>	H(3)
H(3)	103.8(2)	103.8(2)	103.8(2)	<i>1.30(1)</i>
O(5) <sup>iv</sup>	114.5(1)	114.5(1)	<i>1.528(3)</i>	
O(5) <sup>i</sup>	114.5(1)	<i>1.528(3)</i>		
O(5)	<i>1.528(3)</i>			

*Pirámide H<sub>2</sub>P(4)O<sub>3</sub> / Pseudotetraedro H<sub>2</sub>P(4)O<sub>4</sub>*

P(4)	O(4')	O(7)	O(7) <sup>vi</sup>	O(10)	H(4)
H(4)	<i>114(2)</i>	108.0(6)	108.0(6)	106(1)	<i>1.30(1)</i>
O(10)	95(2)	108.9(2)	108.9(2)	<i>1.512(7)</i>	
O(7) <sup>vi</sup>	112.4(6)	116.6(3)	<i>1.482(3)</i>		
O(7)	112.4(6)	<i>1.482(3)</i>			
O(4')	<i>1.51(1)</i>				

O(4')-H(4')	0.82 Å
O(4')-P(4)-H(4')	109.47°
O(10)-H(10)	0.82 Å
O(10)-P(4)-H(10)	109.47°

\* En gris claro están marcados los ángulos de enlace del oxígeno O(4') con el resto de los átomos y, la distancia P-O(4') perteneciente a los grupos dihidrogenofosfato, los cuales presentan *desorden posicional*. El valor que aparece en la casilla con trama punteada hace referencia al ángulo virtual existente entre los átomos O(4') y H(4).

Tabla A.III.1.2- (Continuación).

## Cation Ciclohexilamonio

N(1)	C(1)	H(1A)	H(1B)	H(1C)
H(1C)	109.47	109.47	109.47	0.89
H(1B)	109.47	109.47	0.89	
H(1A)	109.47	0.89		
C(1)	<i>1.484(9)</i>			

C(1)	N(1)	C(2)	C(3)	H(11)
H(11)	108.11	108.11	108.11	0.98
C(3)	109(1)	115(1)	<i>1.54(2)</i>	
C(2)	109(1)	<i>1.54(2)</i>		
N(1)	<i>1.484(9)</i>			

C(2)	C(1)	C(4)	H(2A)	H(2B)
H(2B)	109.84	109.84	108.27	0.97
H(2A)	109.84	109.84	0.97	
C(4)	109(2)	<i>1.55(2)</i>		
C(1)	<i>1.54(2)</i>			

C(3)	C(5)	C(1)	H(3A)	H(3B)
H(3B)	108.35	108.35	107.43	0.97
H(3A)	108.35	108.35	0.97	
C(1)	116(1)	<i>1.54(2)</i>		
C(5)	<i>1.51(2)</i>			

C(4)	C(6)	C(2)	H(4A)	H(4B)
H(4B)	109.65	109.65	108.16	0.97
H(4A)	109.65	109.65	0.97	
C(2)	110(2)	<i>1.55(2)</i>		
C(6)	<i>1.54(2)</i>			

C(5)	C(3)	C(6)	H(5A)	H(5B)
H(5B)	109.34	109.34	107.98	0.97
H(5A)	109.34	109.34	0.97	
C(6)	111(2)	<i>1.54(2)</i>		
C(3)	<i>1.51(2)</i>			

C(6)	C(4)	C(5)	H(6A)	H(6B)
H(6B)	108.60	108.60	107.56	0.97
H(6A)	108.60	108.60	0.97	
C(5)	115(2)	<i>1.54(2)</i>		
C(4)	<i>1.54(2)</i>			

**Códigos de simetría:**  $i = -y+1, x-y+1, z$ ;  $ii = y-1, -x+y, -z+1$ ;  $iii = x, y, -z+1/2$ ;  $iv = -x+y, -x+1, z$ ;  
 $v = x-y+1, x+1, -z+1$ ;  $vi = x, y, -z+3/2$ ;  $vii = -y+1, x-y+2, z$ ;  $viii = -x+y-1, -x+1, z$ ;  
 $ix = -x, -y+2, -z+1$ .

**A.III.2-  $(C_5NH_{12})_{0.55}V_{1.5}(H_2O)[(HPO_3)_{2.33-y}(HPO_4)_y](H_2PO_4)_{0.5}$   
 $y = 0.58$  (PVC5)**

*Tabla A.III.2.1- Posiciones de Wyckoff, coordenadas atómicas, factores térmicos equivalentes,  $U(eq)$  ( $\text{Å}^2$ ), y factores de ocupación para el compuesto PVC5 (medida realizada a 100 K).*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$U(eq)$ ( $\text{Å}^2$ )	F. Oc.
<b>Edificio Inorgánico</b>						
V(1)	2b (-3..)	0	1	0.5	0.0076(3)	0.167
V(2)	12i (1)	0.29205(5)	0.85656(5)	0.52727(3)	0.0121(2)	1.0
V(3)	4e (3..)	0	1	0.66458(4)	0.0141(3)	0.333
P(1)	12i (1)	0.16071(8)	0.97362(8)	0.58505(4)	0.0110(3)	1.0
H(1)	12i (1)	0.252(2)	1.056(2)	0.6054(9)	0.05	0.78(2)
O(1')	12i (1)	0.263(1)	1.071(1)	0.6105(6)	0.039(6)	0.22(2)
H(1')	12i (1)	0.3178	1.1003	0.5917	0.058	0.22(2)
P(2)	12i (1)	0.12632(8)	0.63005(8)	0.46384(4)	0.0112(2)	1.0
H(2)	12i (1)	0.184(2)	0.689(2)	0.4260(7)	0.05	0.72(1)
O(2')	12i (1)	0.1944(9)	0.6951(9)	0.4188(3)	0.023(4)	0.28(1)
H(2')	12i (1)	0.175	0.7415	0.4105	0.034	0.28(1)
P(3)	4f (3..)	0.3333	0.6667	0.59128(6)	0.0112(4)	0.333
H(3)	4f (3..)	0.3333	0.6667	0.6385(4)	0.1(2)	0.25(4)
O(3')	4f (3..)	0.3333	0.6667	0.6457(4)	0.06(1)	0.08(4)
H(3')	4f (3..)	0.3379	0.6114	0.6557	0.083	0.08(4)
P(4A)	6h (m..)	0.1944(3)	1.0572(5)	0.75	0.023(1)	0.37(1)
O(11A)	6h (m..)	0.207(2)	0.949(2)	0.75	0.163(8)	0.37(1)
H(11A)	6h (m..)	0.1431	0.891	0.75	0.245	0.37(1)
P(4B)	6h (m..)	0.2008(7)	1.124(2)	0.75	0.039(4)	0.13(1)
O(11B)	6h (m..)	0.226(3)	1.257(3)	0.75	0.10(1)	0.13(1)
H(11B)	6h (m..)	0.1651	1.2566	0.75	0.143	0.13(1)
O(1)	12i (1)	0.1495(2)	0.7162(2)	0.5042(1)	0.0175(6)	1.0
O(2)	12i (1)	0.1689(2)	0.5475(2)	0.4759(1)	0.0179(6)	1.0
O(3)	12i (1)	0.0000(2)	0.5686(2)	0.4497(1)	0.0166(6)	1.0
O(4)	12i (1)	0.1880(2)	0.8798(2)	0.5711(1)	0.0165(6)	1.0
O(5)	12i (1)	0.3247(3)	0.7713(2)	0.57723(1)	0.0202(7)	1.0
O(6)	12i (1)	0.2567(2)	0.9453(2)	0.4740(1)	0.0157(6)	1.0
H(6AW)	12i (1)	0.296(5)	0.976(7)	0.449(2)	0.08(2)	1.0
H(6BW)	12i (1)	0.193(3)	0.943(7)	0.471(2)	0.08(2)	1.0
O(7)	12i (1)	0.1439(3)	1.0714(3)	0.7044(1)	0.0341(8)	1.0
O(8)	12i (1)	0.0657(2)	0.9254(2)	0.6227(1)	0.0162(6)	1.0
O(9)	12i (1)	0.1361(2)	1.0266(2)	0.5406(1)	0.0117(5)	1.0

Tabla A.III.2.1- (Continuación).

<b>O(10)</b>	<i>6h (m..)</i>	0.323(1)	1.142(1)	0.75	0.140(4)	0.5
<b>H(10A)</b>	<i>6h (m..)</i>	0.3338	1.2074	0.75	0.211	0.37(1)
<b>H(10B)</b>	<i>6h (m..)</i>	0.3186	1.0784	0.75	0.211	0.13(1)
<b>Parte Orgánica</b>						
<b>N(1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.4133(8)	1.0535(7)	0.3933(3)	0.042(2)	0.55
<b>H(1A)</b>	<i>12i (l)</i>	0.4579	1.1297	0.3942	0.063	0.55
<b>H(1B)</b>	<i>12i (l)</i>	0.4455	1.0212	0.4107	0.063	0.55
<b>H(1C)</b>	<i>12i (l)</i>	0.3444	1.0336	0.4056	0.063	0.55
<b>C(1A)</b>	<i>12i (l)</i>	0.401(2)	1.015(2)	0.3440(5)	0.099(6)	0.34(1)
<b>H(1A1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.374	1.0513	0.3205	0.119	0.34(1)
<b>C(2A)</b>	<i>12i (l)</i>	0.327(2)	0.893(2)	0.352(1)	0.099(6)	0.34(1)
<b>H(2A1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.3285	0.8731	0.3859	0.119	0.34(1)
<b>H(2A2)</b>	<i>12i (l)</i>	0.2482	0.8674	0.3428	0.119	0.34(1)
<b>C(3A)</b>	<i>12i (l)</i>	0.515(2)	1.031(2)	0.337(1)	0.099(6)	0.34(1)
<b>H(3A1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.5577	1.092	0.3134	0.119	0.34(1)
<b>H(3A2)</b>	<i>12i (l)</i>	0.5576	1.0518	0.3671	0.119	0.34(1)
<b>C(4A)</b>	<i>12i (l)</i>	0.377(2)	0.843(2)	0.322(1)	0.099(6)	0.34(1)
<b>H(4A1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.3438	0.8298	0.2893	0.119	0.34(1)
<b>H(4A2)</b>	<i>12i (l)</i>	0.363	0.7701	0.3347	0.119	0.34(1)
<b>C(5A)</b>	<i>12i (l)</i>	0.499(2)	0.923(2)	0.319(1)	0.099(6)	0.34(1)
<b>H(5A1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.5266	0.9308	0.286	0.119	0.34(1)
<b>H(5A2)</b>	<i>12i (l)</i>	0.5409	0.8966	0.3392	0.119	0.34(1)
<b>C(1B)</b>	<i>12i (l)</i>	0.373(2)	1.016(2)	0.3444(5)	0.082(8)	0.21(1)
<b>H(1B1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.2937	0.997	0.339	0.099	0.21(1)
<b>C(2B)</b>	<i>12i (l)</i>	0.393(3)	0.922(2)	0.332(1)	0.082(8)	0.21(1)
<b>H(2B1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.3562	0.8869	0.3018	0.099	0.21(1)
<b>H(2B2)</b>	<i>12i (l)</i>	0.3647	0.8643	0.3574	0.099	0.21(1)
<b>C(3B)</b>	<i>12i (l)</i>	0.456(3)	1.109(3)	0.314(1)	0.082(8)	0.21(1)
<b>H(3B1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.4195	1.1129	0.2844	0.099	0.21(1)
<b>H(3B2)</b>	<i>12i (l)</i>	0.4868	1.1816	0.331	0.099	0.21(1)
<b>C(4B)</b>	<i>12i (l)</i>	0.518(3)	0.977(3)	0.328(2)	0.082(8)	0.21(1)
<b>H(4B1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.5541	0.991	0.3595	0.099	0.21(1)
<b>H(4B2)</b>	<i>12i (l)</i>	0.5398	0.9304	0.3087	0.099	0.21(1)
<b>C(5B)</b>	<i>12i (l)</i>	0.546(3)	1.082(3)	0.304(2)	0.082(8)	0.21(1)
<b>H(5B1)</b>	<i>12i (l)</i>	0.551	1.0742	0.269	0.099	0.21(1)
<b>H(5B2)</b>	<i>12i (l)</i>	0.6191	1.1442	0.3151	0.099	0.21(1)

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[ (aa^*)^2 (U_{11} + U_{22} - U_{12}) + (cc^*)^2 U_{33} \right]$$

Tabla A.III.2.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto PVC5.

*Octaedro [V(1)O<sub>6</sub>]*

V(1)	O(9)	O(9) <sup>ii</sup>	O(9) <sup>vi</sup>	O(9) <sup>vii</sup>	O(9) <sup>viii</sup>	O(9) <sup>iv</sup>
O(9) <sup>iv</sup>	87.8(1)	92.2(1)	87.8(1)	180.0(0)	92.2(1)	<b>2.014(3)</b>
O(9) <sup>viii</sup>	180.0(0)	92.2(1)	87.8(1)	87.8(1)	<b>2.014(3)</b>	
O(9) <sup>vii</sup>	92.2(1)	87.8(1)	92.2(1)	<b>2.014(3)</b>		
O(9) <sup>vi</sup>	92.2(1)	180.0(0)	<b>2.014(3)</b>			
O(9) <sup>ii</sup>	87.8(1)	<b>2.014(3)</b>				
O(9)	<b>2.014(3)</b>					

*Octaedro [V(2)O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]*

V(2)	O(2) <sup>i</sup>	O(5)	O(4)	O(3) <sup>iv</sup>	O(1)	O(6)
O(6)	85.1(1)	179.4(1)	87.7(1)	92.6(1)	86.0(1)	<b>2.088(3)</b>
O(1)	88.7(1)	93.5(1)	85.7(1)	177.9(1)	<b>2.001(3)</b>	
O(3) <sup>iv</sup>	92.7(1)	88.0(1)	92.8(1)	<b>2.000(3)</b>		
O(4)	171.2(1)	92.5(1)	<b>1.985(3)</b>			
O(5)	94.6(1)	<b>1.975(3)</b>				
O(2) <sup>i</sup>	<b>1.967(3)</b>					

*Octaedro [V(3)O<sub>6</sub>]*

V(3)	O(8)	O(8) <sup>vi</sup>	O(8) <sup>vii</sup>	O(7)	O(7) <sup>vi</sup>	O(7) <sup>vii</sup>
O(7) <sup>vii</sup>	87.6(1)	177.5(1)	89.7(1)	92.8(2)	92.8(2)	<b>1.999(4)</b>
O(7) <sup>vi</sup>	177.5(1)	89.7(1)	87.6(1)	92.8(2)	<b>1.999(4)</b>	
O(7)	89.7(1)	87.6(1)	177.5(1)	<b>1.999(4)</b>		
O(8) <sup>vii</sup>	89.9(1)	89.9(1)	<b>1.998(3)</b>			
O(8) <sup>vi</sup>	89.9(1)	<b>1.998(3)</b>				
O(8)	<b>1.998(3)</b>					

Tabla A.III.2.2- (Continuación).

*Pirámide HP(1)O<sub>3</sub> / Pseudotetraedro HP(1)O<sub>4</sub>*

P(1)	O(1')	O(8)	O(4)	O(9)	H(1)
H(1)	3(2)	108(1)	107(1)	106(1)	1.30(1)
O(9)	106.6(7)	114.5(2)	112.1(2)	1.534(3)	
O(4)	109.7(7)	108.6(2)	1.525(3)		
O(8)	104.9(7)	1.515(3)			
O(1')	1.511(9)				

O(1')-H(1') 0.82 Å  
O(1')-P(1)-H(1') 109.47°

*Pirámide HP(2)O<sub>3</sub> / Pseudotetraedro HP(2)O<sub>4</sub>*

P(2)	O(2')	O(2)	O(3)	O(1)	H(2)
H(2)	2(1)	107(1)	107(1)	107(1)	1.30(1)
O(1)	109.0(4)	112.8(2)	110.4(2)	1.520(3)	
O(3)	106.7(4)	112.7(2)	1.519(3)		
O(2)	105.0(5)	1.515(3)			
O(2')	1.529(8)				

O(2')-H(2') 0.82 Å  
O(2')-P(2)-H(2') 109.47°

*Pirámide HP(3)O<sub>3</sub> / Pseudotetraedro HP(3)O<sub>4</sub>*

P(3)	O(3')	O(5)	O(5) <sup>i</sup>	O(5) <sup>iii</sup>	H(3)
H(3)	0(0)	104.8(1)	104.8(1)	104.8(1)	1.30(1)
O(5) <sup>iii</sup>	104.8(1)	113.7(1)	113.7(1)	1.514(3)	
O(5) <sup>i</sup>	104.8(1)	113.7(1)	1.514(3)		
O(5)	104.8(1)	1.514(3)			
O(3')	1.50(1)				

O(3')-H(3') 0.82 Å  
O(3')-P(3)-H(3') 109.47°

*Pseudotetraedro H<sub>2</sub>P(4A)O<sub>4</sub>*

P(4A)	O(7)	O(7) <sup>v</sup>	O(10)	O(11A)
O(11A)	113.1(4)	113.1(4)	95(1)	1.55(2)
O(10)	108.9(4)	108.9(4)	1.51(1)	
O(7) <sup>v</sup>	115.8(4)	1.485(4)		
O(7)	1.485(4)			

O(10)-H(10A) 0.82 Å  
O(10)-P(4A)-H(10A) 109.47°  
O(11A)-H(11A) 0.82 Å  
O(11A)-P(4A)-H(11A) 109.47°

*Pseudotetraedro H<sub>2</sub>P(4B)O<sub>4</sub>*

P(4B)	O(7)	O(7) <sup>v</sup>	O(10)	O(11B)
O(11B)	108(1)	108(1)	102(2)	1.63(4)
O(10)	109.4(8)	109.4(8)	1.53(2)	
O(7) <sup>v</sup>	119.2(8)	1.459(6)		
O(7)	1.459(6)			

O(10)-H(10B) 0.82 Å  
O(10)-P(4B)-H(10B) 109.47°  
O(11B)-H(11B) 0.82 Å  
O(11B)-P(4B)-H(11B) 109.47°

Tabla A.III.2.2- (Continuación).

Catión Ciclopentilamonio

N(1)	C(1A)	C(1B)	H(1A)	H(1B)	H(1C)
H(1C)	109.47	95.87	109.47	109.47	0.89
H(1B)	109.47	120.97	109.47	0.89	
H(1A)	109.47	110.50	0.89		
C(1B)	15(1)	1.44(1)			
C(1A)	1.43(1)				

C(1A)	N(1)	C(2A)	C(3A)	H(1A1)
H(1A1)	117.08	117.08	117.08	0.98
C(3A)	99(1)	105(1)	1.46(1)	
C(2A)	99(1)	1.45(1)		
N(1)	1.43(1)			

C(1B)	N(1)	C(2B)	C(3B)	H(1B1)
H(1B1)	113.34	113.35	113.33	0.98
C(3B)	104(2)	103(1)	1.45(1)	
C(2B)	109(2)	1.44(1)		
N(1)	1.44(1)			

C(2A)	C(4A)	C(1A)	H(2A1)	H(2A2)
H(2A2)	111.21	111.20	109.13	0.97
H(2A1)	111.20	111.20	0.97	
C(1A)	103(1)	1.45(1)		
C(4A)	1.44(1)			

C(2B)	C(4B)	C(1B)	H(2B1)	H(2B2)
H(2B2)	110.87	110.86	108.91	0.97
H(2B1)	110.87	110.86	0.97	
C(1B)	104(2)	1.44(1)		
C(4B)	1.45(1)			

C(3A)	C(5A)	C(1A)	H(3A1)	H(3A2)
H(3A2)	110.46	110.47	108.66	0.97
H(3A1)	110.47	110.47	0.97	
C(1A)	106(1)	1.46(1)		
C(5A)	1.44(1)			

C(3B)	C(5B)	C(1B)	H(3B1)	H(3B2)
H(3B2)	110.55	110.54	108.70	0.97
H(3B1)	110.52	110.54	0.97	
C(1B)	106(1)	1.45(1)		
C(5B)	1.44(1)			

C(4A)	C(2A)	C(5A)	H(4A1)	H(4A2)
H(4A2)	110.16	110.17	108.47	0.97
H(4A1)	110.16	110.17	0.97	
C(5A)	108(1)	1.44(1)		
C(2A)	1.43(1)			

C(4B)	C(5B)	C(2B)	H(4B1)	H(4B2)
H(4B2)	111.45	111.45	109.30	0.97
H(4B1)	111.50	111.47	0.97	
C(2B)	102(2)	1.45(1)		
C(5B)	1.44(1)			

C(5A)	C(4A)	C(3A)	H(5A1)	H(5A2)
H(5A2)	110.55	110.55	108.70	0.97
H(5A1)	110.54	110.54	0.97	
C(3A)	106(1)	1.44(1)		
C(4A)	1.44(1)			

C(5B)	C(4B)	C(3B)	H(5B1)	H(5B2)
H(5B2)	110.06	110.08	108.42	0.97
H(5B1)	110.12	110.11	0.97	
C(3B)	108(1)	1.44(1)		
C(4B)	1.44(1)			

Códigos de simetría:  $i = -x+y, -x+1, z$ ;  $ii = y-1, -x+y, -z+1$ ;  $iii = -y+1, x-y+1, z$ ;  $iv = x-y+1, x+1, -z+1$ ;  
 $v = x, y, -z+3/2$ ;  $vi = -y+1, x-y+2, z$ ;  $vii = -x+y-1, -x+1, z$ ;  $viii = -x, -y+2, -z+1$ .

Tabla A.III.3- Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno de las fases PVC6 y PVC5 obtenidos a 100 K.

**PVC6**

<i>Dador-H-Aceptor</i>	<i>D-H (Å)</i>	<i>H...A (Å)</i>	<i>D...A (Å)</i>	<i>D-H...A (°)</i>
<i>Intercapa</i>				
N(1)-H(1C)-O(4) <sup>a</sup>	0.89	2.11	2.967(11)	161
N(1)-H(1B)-O(6) <sup>b</sup>	0.89	2.26	2.935(10)	133
N(1)-H(1A)-O(5) <sup>c</sup>	0.89	2.43	3.204(12)	145
<i>Intracapa</i>				
O(6)-H(6AW)-O(1) <sup>d</sup>	0.84(6)	1.94(5)	2.648(5)	141(5)
O(6)-H(6AW)-O(4) <sup>d</sup>	0.84(6)	2.47(6)	3.182(7)	143(5)
O(6)-H(6BW)-O(9) <sup>b</sup>	0.853(19)	1.98(2)	2.821(5)	171(6)

**PVC5**

<i>Dador-H-Aceptor</i>	<i>D-H (Å)</i>	<i>H...A (Å)</i>	<i>D...A (Å)</i>	<i>D-H...A (°)</i>
<i>Intercapa</i>				
N(1)-H(1A)-O(4) <sup>e</sup>	0.89	2.44	2.957(13)	118
N(1)-H(1B)-O(6) <sup>d</sup>	0.89	2.23	2.902(11)	132
N(1)-H(1C)-O(5) <sup>e</sup>	0.89	2.40	3.253(13)	161
N(1)-H(1C)-O(3) <sup>f</sup>	0.89	2.10	2.961(12)	161
<i>Intracapa</i>				
O(6)-H(6AW)-N(1) <sup>b</sup>	0.84(5)	2.07(5)	2.902(12)	171(5)
O(6)-H(6BW)-O(9) <sup>a</sup>	0.84(5)	2.52(8)	2.988(5)	116(5)
O(6)-H(6BW)-O(9) <sup>b</sup>	0.84(5)	2.00(4)	2.821(5)	164(10)

Códigos de simetría: *a* = x, y, z; *b* = y, -x+y, -z; *c* = 1-y, x-y, z; *d* = x-y, x, -z; *e* = -y, x-y, z; *f* = -x+y, 1-x, z.



**Tabla A.III.4-** Cálculos de valencias de enlace para las fases PVC6 y PVC5.

PVC6	V(1)	V(2)	V(3)	HP(1)	HP(2)	HP(3)	HP(4)	P(4)	H(6W)		H(10)	H(4')	Σ S
									(A)	(B)			
O(1)		0.498			1.345				0.233				2.07
O(2)		0.541			1.392								1.93
O(3)		0.504			1.333								1.84
O(4)		0.510		1.318									2.02
O(5)		0.521				1.320*3							1.84
O(6)		0.379							0.741	0.740			1.86
O(7)			0.490*3				1.492*2	1.441*2					1.98
O(8)			0.492*3	1.366									1.86
O(9)	0.469*6			1.310						0.224			2.03
O(10)							1.375	1.328			0.765		2.14
O(4')								1.339				0.766	2.10
Σ S	2.82	2.95	2.95	3.99	4.07	3.96	4.36	5.55	0.97	0.96	0.77	0.77	

PVC5	V(1)	V(2)	V(3)	HP(1)	P(1)	HP(2)	P(2)	HP(3)	P(3)	P(4A)	P(4B)	H(6W)		H(10)		H(11)		H(1')	H(2')	H(3')	Σ S
												(A)	(B)	(A)	(B)	(A)	(B)				
O(1)		0.498				1.346	1.300														1.84
O(2)		0.546				1.366	1.319														1.91
O(3)		0.499				1.353	1.306														1.85
O(4)		0.520		1.329	1.283																1.85
O(5)		0.536						1.365*3	1.318*3												1.90
O(6)		0.394										0.747	0.747								1.89
O(7)			0.500*3							1.427*2	1.534*2										1.93
O(8)			0.501*3	1.367	1.320																1.87
O(9)	0.480*6			1.297	1.252								0.218								2.00
O(10)										1.327	1.264			0.767	0.765						2.09
O(11A)										1.212						0.766					1.98
O(11B)											0.951						0.771				1.92
O(1')					1.331													0.765			2.10
O(2')						1.266													0.767		2.03
O(3')								1.371												0.765	2.14
Σ S	2.88	2.99	3.01	3.99	5.19	4.07	5.19	4.10	5.33	5.39	5.28	0.75	0.75	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	

**A.IV- Capítulo IV-**  
**(C<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>)<sub>0.5</sub>[V(H<sub>2</sub>O)(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (PV2mpip)**

*Tabla A.IV.1- Posiciones de Wyckoff (multiplicidad, letra y (simetría de la posición)), coordenadas atómicas, factores térmicos equivalentes, U(eq) (Å<sup>2</sup>), y factores de ocupación para el compuesto PV2mpip.*

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	U(eq) (Å <sup>2</sup> )	F. Oc.
<b>Edificio Inorgánico</b>						
V(1)	1h	0.5	0.5	0.5	0.0128(2)	0.5
V(2)	1b	0	0	0.5	0.0143(2)	0.5
P(1)	2i	1.0403(1)	0.62841(7)	0.70789(6)	1.0403(1)	1.0
H(1P)	2i	1.069(5)	0.770(3)	0.718(3)	0.018(7)	1.0
P(2)	2i	0.4732(1)	0.10862(7)	0.37619(6)	0.0146(2)	1.0
H(2P)	2i	0.473(5)	0.113(3)	0.251(2)	0.02	1.0
O(1)	2i	0.7627(3)	0.5636(2)	0.6607(2)	0.0217(4)	1.0
O(2)	2i	0.5219(3)	0.2736(2)	0.4867(2)	0.0224(4)	1.0
O(3)	2i	0.7736(3)	0.4800(2)	0.3803(2)	0.0225(4)	1.0
O(4)	2i	0.2104(3)	0.0344(2)	0.3709(2)	0.0216(4)	1.0
O(5)	2i	0.6863(3)	0.0031(2)	0.3860(2)	0.0206(4)	1.0
O(6W)	2i	-0.0077(3)	0.2407(2)	0.6103(2)	0.0215(4)	1.0
H(6A)	2i	-0.141(3)	0.283(3)	0.596(3)	0.028(8)	1.0
H(6B)	2i	0.115(4)	0.294(4)	0.600(4)	0.04(1)	1.0
O(7)	2i	1.1036(4)	0.6555(4)	0.8534(2)	0.0510(7)	1.0
<b>Parte Orgánica</b>						
N(1)	2i	0.5669(6)	0.5533(6)	0.9014(4)	0.068(1)	1.0
H(0A)	2i	0.4155	0.5865	0.879	0.081	1.0
H(0B)	2i	0.6822	0.5715	0.8517	0.081	1.0
C(1)	2i	0.6511(7)	0.6468(7)	1.0468(5)	0.065(1)	1.0
H(1)	2i	0.819	0.6131	1.0698	0.078	1.0
C(2)	2i	0.5383(7)	0.3832(7)	0.8672(5)	0.063(1)	1.0
H(2A)	2i	0.7031	0.3441	0.884	0.075	1.0
H(2B)	2i	0.4766	0.3285	0.7722	0.075	1.0
C(3)	2i	0.677(2)	0.797(1)	1.0647(9)	0.061(4)	<b>0.46(1)</b>
H(3A)	2i	0.7574	0.8051	0.9914	0.091	<b>0.46(1)</b>
H(3B)	2i	0.7815	0.8545	1.1484	0.091	<b>0.46(1)</b>
H(3C)	2i	0.5109	0.8395	1.0673	0.091	<b>0.46(1)</b>

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[ U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{12} aba^* b^* \cos \gamma + 2U_{13} aca^* c^* \cos \beta + 2U_{23} bcb^* c^* \cos \alpha \right]$$

Tabla A.IV.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) para el compuesto PV2mpip.

**Octaedro [V(1)O<sub>6</sub>]**

V(1)	O(3)	O(3) <sup>iii</sup>	O(1)	O(1) <sup>iii</sup>	O(2)	O(2) <sup>iii</sup>
O(2) <sup>iii</sup>	86.61(7)	93.39(7)	92.47(7)	87.53(7)	180.00	<b>2.043(2)</b>
O(2)	93.39(7)	86.61(7)	87.53(7)	92.47(7)	<b>2.043(2)</b>	
O(1) <sup>iii</sup>	89.44(7)	90.56(7)	180.00	<b>1.994(2)</b>		
O(1)	90.56(7)	89.44(7)	<b>1.994(2)</b>			
O(3) <sup>iii</sup>	180.00	<b>1.986(2)</b>				
O(3)	<b>1.986(2)</b>					

**Octaedro [V(2)O<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]**

V(2)	O(5) <sup>v</sup>	O(5) <sup>vi</sup>	O(4)	O(4) <sup>iv</sup>	O(6W)	O(6W) <sup>iv</sup>
O(6W) <sup>iv</sup>	89.43(7)	90.57(7)	88.33(7)	91.67(7)	180.00	<b>2.075(2)</b>
O(6W)	90.57(7)	89.43(7)	91.67(7)	88.33(7)	<b>2.074(2)</b>	
O(4) <sup>iv</sup>	90.01(7)	89.99(7)	180.00	<b>1.972(2)</b>		
O(4)	89.99(7)	90.01(7)	<b>1.972(2)</b>			
O(5) <sup>vi</sup>	180.00	<b>1.965(2)</b>				
O(5) <sup>v</sup>	<b>1.965(2)</b>					

**Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>]**

P(1)	O(7)	O(1)	O(3) <sup>ii</sup>	H(1P)
H(1P)	99(1)	112(1)	113(1)	<b>1.27(3)</b>
O(3) <sup>ii</sup>	111.5(1)	111.6(1)	<b>1.526(2)</b>	
O(1)	109.8(1)	<b>1.525(2)</b>		
O(7)	<b>1.495(2)</b>			

**Pirámide [HP(2)O<sub>3</sub>]**

P(2)	O(4)	O(5)	O(2)	H(2P)
H(2P)	104(1)	105.5(1)	110.8(1)	<b>1.37(1)</b>
O(2)	113.3(1)	111.2(1)	<b>1.524(2)</b>	
O(5)	112.0(1)	<b>1.517(2)</b>		
O(4)	<b>1.514(2)</b>			

Códigos de simetría: *i* = x+1, y, z; *ii* = -x+2, -y+1, -z+1; *iii* = -x+1, -y+1, -z+1; *iv* = -x, -y, -z+1; *v* = x-1, y, z; *vi* = -x+1, -y, -z+1; *vii* = -x+1, -y+1, -z+2.

Tabla A.IV.2- (Continuación).

## Catión 2-metilpiperazonio

N(1)	C(2)	C(1)	H(0A)	H(0B)	C(1)	C(3)	N(1)	C(2) <sup>vii</sup>	H(1)
H0B	108.90	108.90	107.73	0.90	H(1)	108.58	108.58	108.58	0.98
H0A	108.90	108.90	0.90		C(2) <sup>vii</sup>	113.1(6)	110.0(4)	1.515(5)	
C(1)	113.4(3)	1.485(6)			N(1)	107.9(5)	1.485(6)		
C(2)	1.467(7)				C(3)	1.32(1)			

C(2)	N(1)	C(1) <sup>vii</sup>	H(2A)	H(2B)	C(3)	C(1)	H(3A)	H(3B)	H(3C)
H(2B)	109.92	109.92	108.32	0.97	H(3C)	109.47	109.47	109.47	0.96
H(2A)	109.92	109.92	0.97		H(3B)	109.47	109.47	0.96	
C(1) <sup>vii</sup>	108.8(4)	1.515(5)			H(3A)	109.47	0.96		
N(1)	1.467(7)				C(1)	1.32(1)			

Tabla A.IV.3- Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno de la fase PV2mpip.

Dador-H-Aceptor	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
<i>Intercapa</i>				
N(1)-H0A-O3 <sup>b</sup>	0.90	2.70	3.279(4)	123
N(1)-H0A-O7 <sup>a</sup>	0.90	1.80	2.696(5)	173
N(1)-H0B-O1	0.90	2.12	2.920(5)	148
N(1)-H0B-O7	0.90	2.32	3.104(4)	145
<i>Intracapa</i>				
O6W-H6A-O1 <sup>a</sup>	0.84(2)	2.48(3)	3.099(3)	132(2)
O6W-H6A-O2 <sup>a</sup>	0.84(2)	2.01(2)	2.768(2)	151(3)
O6W-H6B-O2	0.84(3)	2.53(3)	3.252(2)	144(3)
O6W-H6B-O3 <sup>b</sup>	0.84(3)	2.08(4)	2.796(3)	142(3)

Códigos de simetría: a = -1+x, y, z; b = 1-x, 1-y, 1-z;

Tabla A.IV.4- Cálculos de valencias de enlace para la fase PV2mpip.

Grupo	V(1)	V(2)	HP(1)	HP(2)	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6W)	H(6)		O(7)
											(A)	(B)	
V(1)					0.508	0.445	0.519						
V(2)								0.538	0.549	0.408			
HP(1)					1.330		1.324						1.633
HP(2)						1.333		1.371	1.358				
O(1)	1.016		1.330										
O(2)	0.89			1.333							0.216		
O(3)	1.038			1.324								0.201	
O(4)		1.076			1.371								
O(5)		1.098				1.358							
O(6W)		0.816									0.752	0.746	
H(6A)						0.216					0.752		
H(6B)							0.201				0.746		
O(7)			1.439										
ΣS	2.94	2.99	4.09	4.06	2.03	1.99	2.04	1.91	1.91	1.91	0.97	0.95	1.90

A.V- Capítulo V-

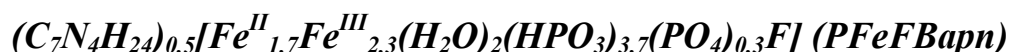


Tabla A.V.1- Posiciones de Wyckoff, coordenadas atómicas, factores térmicos equivalentes,  $U(eq)$  ( $\text{Å}^2$ ), y factores de ocupación para el compuesto PFeBapn (medida realizada a 100 K).

Átomos	Wyckoff	X	Y	Z	$U(eq)$ ( $\text{Å}^2$ )	F. Oc.
<b>Edificio Inorgánico</b>						
Fe(1)	4e (1)	0.1800(1)	0.2456(1)	0.1280(1)	0.0041(3)	1.0
Fe(2)	4e (1)	0.6921(1)	0.2512(1)	0.3093(1)	0.0040(3)	1.0
Fe(3)	4e (1)	0.2600(1)	-0.0006(1)	0.0421(1)	0.0042(3)	1.0
Fe(4)	4e (1)	0.2552(1)	0.4989(1)	0.2886(1)	0.0058(3)	1.0
P(1)	4e (1)	0.1527(2)	0.2956(2)	0.3582(2)	0.0053(5)	1.0
H(1)	4e (1)	0.049(4)	0.307(1)	0.289(3)	0.05(12)	0.81(4)
O(1')	4e (1)	0.030(4)	0.308(4)	0.271(5)	0.034(18)	0.19(4)
P(2)	4e (1)	0.3478(2)	-0.2081(2)	-0.0380(2)	0.0071(5)	1.0
H(2)	4e (1)	0.454(4)	-0.218(1)	0.023(3)	0.050	0.94(3)
O(2')	4e (1)	0.470(4)	-0.225(9)	0.027(9)	0.01(4)	0.06(3)
P(3)	4e (1)	-0.0642(2)	0.1627(2)	-0.0190(2)	0.0092(5)	1.0
H(3)	4e (1)	-0.011(2)	0.105(2)	-0.059(2)	0.050	0.82(4)
O(3')	4e (1)	-0.027(5)	0.106(5)	-0.095(5)	0.05(2)	0.18(4)
P(4)	4e (1)	0.4226(2)	0.1982(2)	0.1528(2)	0.0137(6)	1.0
H(4)	4e (1)	0.405(12)	0.238(11)	0.049(7)	0.050	1.0
F(1)	4e (1)	0.1884(4)	0.0919(4)	0.1266(4)	0.008(1)	1.0
F(2)	4e (1)	0.1671(4)	0.4013(4)	0.1369(4)	0.010(1)	1.0
F(3)	4e (1)	0.3256(5)	-0.0973(4)	0.1924(5)	0.014(1)	1.0
F(4)	4e (1)	0.2754(5)	0.5996(4)	0.1791(5)	0.017(1)	1.0
O(1)	4e (1)	0.2017(6)	0.2305(5)	0.2940(6)	0.011(1)	1.0
O(3)	4e (1)	0.1626(6)	0.2622(5)	-0.0321(6)	0.010(1)	1.0
O(5)	4e (1)	0.3415(5)	0.2525(6)	0.1882(6)	0.014(2)	1.0
O(6)	4e (1)	0.0197(5)	0.2377(6)	0.0727(6)	0.014(2)	1.0
O(7)	4e (1)	0.3122(6)	-0.2665(5)	-0.1519(6)	0.016(2)	1.0
O(8)	4e (1)	0.5348(6)	0.2267(7)	0.2402(8)	0.034(2)	1.0
O(9)	4e (1)	0.2971(6)	-0.2613(5)	0.0335(6)	0.013(2)	1.0
O(10)	4e (1)	-0.1459(5)	0.2290(7)	-0.1216(6)	0.022(2)	1.0
O(13)	4e (1)	0.3233(5)	-0.0906(5)	-0.0564(5)	0.005(1)	1.0
O(14)	4e (1)	-0.1163(5)	0.0901(5)	0.0357(5)	0.008(1)	1.0
O(15)	4e (1)	0.4053(5)	0.0801(5)	0.1325(6)	0.012(1)	1.0

Tabla A.V.1- (Continuación).

<b>O(16W)</b>	<i>4e (1)</i>	0.4088(5)	0.4327(6)	0.3259(6)	0.017(2)	1.0
<b>O(17W)</b>	<i>4e (1)</i>	0.0954(6)	0.5894(6)	0.2334(6)	0.014(2)	1.0
<b>H(17A)</b>	<i>4e (1)</i>	0.11(10)	0.647(4)	0.209(9)	0.03(4)	1.0
<b>H(17B)</b>	<i>4e (1)</i>	0.092(9)	0.606(7)	0.296(6)	0.02(3)	1.0
<b>O(18)</b>	<i>4e (1)</i>	0.2024(5)	0.4068(5)	0.3868(5)	0.008(1)	1.0
<b>Parte Orgánica</b>						
<b>N(1)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.098(1)	0.447(1)	0.054(1)	0.062(4)	1.0
<b>H(1C)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.1495	0.4436	-0.0202	0.094	1.0
<b>H(1D)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.0617	0.3856	0.0739	0.094	1.0
<b>H(1E)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.0519	0.4991	0.0629	0.094	1.0
<b>N(2)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.321(1)	0.525(1)	0.134(1)	0.062(4)	1.0
<b>H(2A)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.2811	0.5738	0.1880	0.074	1.0
<b>H(2B)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.3179	0.4648	0.1733	0.074	1.0
<b>C(1)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.152(1)	0.466(1)	0.133(1)	0.055(4)	1.0
<b>H(1A)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.1102	0.5179	0.1920	0.066	1.0
<b>H(1B)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.1531	0.4006	0.1722	0.066	1.0
<b>C(2)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.269(1)	0.506(1)	0.058(1)	0.038(3)	1.0
<b>H(C2A)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.2680	0.5704	0.0183	0.046	1.0
<b>H(C2B)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.3110	0.4532	-0.0008	0.046	1.0
<b>C(3)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.439(1)	0.562(1)	0.077(1)	0.056(4)	1.0
<b>H(3A)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.4546	0.6026	0.0068	0.067	1.0
<b>H(3B)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.4531	0.6065	0.1307	0.067	1.0
<b>C(4)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.512(2)	0.461(2)	0.046(2)	0.022(5)	0.50
<b>H(4A)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.4674	0.4014	0.0889	0.026	0.50
<b>H(4B)</b>	<i>4e (1)</i>	-0.5693	0.4709	0.0693	0.026	0.50

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[ U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{13} aca^* c^* \cos \beta \right]$$

Tabla A.V.2- Distancias (Å, en la diagonal en cursiva y negrita) y ángulos de enlace (°) de la estructura promedio del compuesto PFeFBapn.

**Octaedro [Fe(1)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>]**

Fe(1)	F(1)	O(3)	O(6)	O(5)	F(2)	O(1)
O(1)	86.2(3)	178.5(3)	88.8(3)	89.5(3)	90.4(3)	<b>2.014(6)</b>
F(2)	176.1(2)	89.0(2)	87.5(3)	92.7(3)	<b>1.985(6)</b>	
O(5)	89.3(3)	89.2(3)	178.3(3)	<b>1.984(6)</b>		
O(6)	90.4(3)	92.6(3)	<b>1.978(7)</b>			
O(3)	94.4(2)	<b>1.961(7)</b>				
F(1)	<b>1.946(5)</b>					

**Octaedro [Fe(2)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>]**

Fe(2)	F(3) <sup>iv</sup>	O(8)	O(9) <sup>iv</sup>	F(4) <sup>iii</sup>	O(10) <sup>ix</sup>	O(7) <sup>ii</sup>
O(7) <sup>ii</sup>	87.0(3)	92.2(4)	177.5(3)	94.2(3)	87.2(3)	<b>1.995(7)</b>
O(10) <sup>ix</sup>	89.4(3)	177.9(3)	90.4(3)	85.5(3)	<b>1.993(7)</b>	
F(4) <sup>iii</sup>	174.7(3)	92.6(3)	86.2(3)	<b>1.957(6)</b>		
O(9) <sup>iv</sup>	92.4(3)	90.2(4)	<b>1.953(7)</b>			
O(8)	92.6(3)	<b>1.944(7)</b>				
F(3) <sup>iv</sup>	<b>1.929(6)</b>					

**Octaedro [Fe(3)O<sub>4</sub>F<sub>2</sub>]**

Fe(3)	O(15)	O(14) <sup>vii</sup>	F(3)	F(1)	O(18) <sup>viii</sup>	O(13)
O(13)	92.7(3)	88.7(2)	96.3(2)	175.7(2)	79.9(2)	<b>2.151(6)</b>
O(18) <sup>viii</sup>	95.8(3)	89.3(3)	175.9(2)	96.2(2)	<b>2.132(6)</b>	
F(1)	89.6(2)	89.3(2)	87.7(2)	<b>2.111(5)</b>		
F(3)	82.8(3)	92.2(2)	<b>2.102(6)</b>			
O(14) <sup>vii</sup>	174.9(3)	<b>2.087(6)</b>				
O(15)	<b>2.058(7)</b>					

**Octaedro [Fe(4)O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>F<sub>2</sub>]**

Fe(4)	F(4)	O(18)	O(16W)	O(13) <sup>vi</sup>	F(2)	O(17W)
O(17W)	83.3(3)	85.4(3)	171.4(3)	88.1(2)	86.8(2)	<b>2.276(7)</b>
F(2)	86.2(2)	91.0(2)	93.9(2)	171.9(2)	<b>2.146(5)</b>	
O(13) <sup>vi</sup>	99.5(2)	82.3(2)	92.1(3)	<b>2.110(6)</b>		
O(16W)	88.2(3)	103.2(3)	<b>2.107(7)</b>			
O(18)	168.4(3)	<b>2.068(6)</b>				
F(4)	<b>2.003(6)</b>					

Tabla A.V.2- (Continuación).

*Pirámide [HP(1)O<sub>3</sub>] / Tetraedro (P(1)O<sub>4</sub>)*

P(1)	O(1')	O(1)	O(18)	O(3) <sup>vi</sup>	H(1)
H(1)	3(2)	107.8(7)	107.0(7)	107.0(7)	1.30(5)
O(3) <sup>vi</sup>	109(2)	111.1(4)	112.0(4)	1.531(7)	
O(18)	107(2)	111.7(4)	1.531(7)		
O(1)	105(2)	1.518(7)			
O(1')	1.54(5)				

*Pirámide [HP(2)O<sub>3</sub>] / Tetraedro (P(2)O<sub>4</sub>)*

P(2)	O(2')	O(7)	O(13)	O(9)	H(2)
H(2)	4(4)	108.2(7)	107.3(7)	106.4(7)	1.30(5)
O(9)	107(4)	109.1(4)	113.2(4)	1.533(7)	
O(13)	110(4)	112.3(4)	1.517(6)		
O(7)	105(4)	1.502(7)			
O(2')	1.50(5)				

*Pirámide [HP(3)O<sub>3</sub>] / Tetraedro (P(3)O<sub>4</sub>)*

P(3)	O(3')	O(14)	O(10)	O(6)	H(3)
H(3)	15(2)	108.2(7)	107.2(7)	106.7(7)	1.29(5)
O(6)	116(2)	111.5(4)	108.4(4)	1.538(7)	
O(10)	92(2)	114.5(4)	1.529(7)		
O(14)	113(2)	1.514(7)			
O(3')	1.47(4)				

*Pirámide [HP(4)O<sub>3</sub>]*

P(4)	O(8)	O(15)	O(5)	H(4)
H(4)	108(6)	105(7)	107(6)	1.33(5)
O(5)	108.1(4)	114.4(4)	1.538(7)	
O(15)	113.4(5)	1.515(7)		
O(8)	1.475(8)			



Tabla A.V.2- (Continuación).

Catión Orgánico  $((C_7N_4H_{24})_{0.5})^{2+}$

N(1)	C(1)	H(1C)	H(1D)	H(1E)	N(2)	C(2)	C(3)	H(2A)	H(2B)
H(1E)	109.47	109.47	109.47	0.89	H(2B)	107.86	107.86	107.18	0.90
H(1D)	109.47	109.47	0.89		H(2A)	107.86	107.86	0.90	
H(1C)	109.47	0.89			C(3)	118(1)	<b>1.51(1)</b>		
C(1)	<b>1.51(1)</b>				C(2)	<b>1.46(1)</b>			

C(1)	N(1)	C(2)	H(1A)	H(1B)	C(2)	N(2)	C(1)	H(C2A)	H(C2B)
H(1B)	109.82	109.82	108.26	0.97	H(C2B)	109.78	109.78	108.24	0.97
H(1A)	109.82	109.82	0.97		H(C2A)	109.78	109.78	0.97	
C(2)	109(1)	<b>1.53(1)</b>			C(1)	109(1)	<b>1.53(1)</b>		
N(1)	<b>1.51(1)</b>				N(2)	<b>1.46(1)</b>			

C(3)	C(4) <sup>i</sup>	N(2)	C(4)	H(3A)	H(3B)	C(4)	C(3) <sup>i</sup>	C(3)	H(4A)	H(4B)
H(3B)	138.56	110.38	110.38	108.60	0.97	H(4B)	109.15	109.15	107.87	0.97
H(3A)	45.20	110.38	110.38	0.97		H(4A)	109.15	109.15	0.97	
C(4)	68(2)	107(1)	<b>1.56(2)</b>			C(3)	112(2)	<b>1.56(2)</b>		
N(2)	109(1)	<b>1.51(1)</b>				C(3) <sup>i</sup>	<b>1.43(2)</b>			
C(4) <sup>i</sup>	<b>1.43(2)</b>									

Códigos de simetría: *i* = -x-1, -y+1, -z; *ii* = -x+1, -y, -z; *iii* = -x+1, y-1/2, -z+1/2; *iv* = -x+1, y+1/2, -z+1/2; *v* = x-1, -y+1/2, z-1/2; *vi* = x, -y+1/2, z+1/2; *vii* = -x, -y, -z; *viii* = x, -y+1/2, z-1/2; *ix* = x+1, -y+1/2, z+1/2.

Tabla A.V.3- Distancias (Å) y ángulos (°) de los enlaces de hidrógeno de la fase PFeFBapn, obtenidos a 100 K.

Dador-H-Aceptor	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
<b>Intercapa</b>				
N(1)-H(1C)-F(2) <sup>b</sup>	0.89	2.41	2.909(16)	116
N(1)-H(1C)-F(4) <sup>b</sup>	0.89	2.05	2.921(16)	166
N(1)-H(1D)-O(6) <sup>a</sup>	0.89	2.18	3.046(18)	165
N(1)-H(1E)-O(17W) <sup>a</sup>	0.89	2.47	3.163(18)	135
N(2)-H(2A)-F(1) <sup>c</sup>	0.90	2.13	2.882(16)	140
N(2)-H(2A)-O(1) <sup>c</sup>	0.90	2.22	2.982(17)	142
N(2)-H(2B)-F(3) <sup>c</sup>	0.90	1.93	2.725(16)	146
N(2)-H(2B)-O(7) <sup>d</sup>	0.90	2.53	3.274(16)	141
C(2)-H(C2A)-O(3) <sup>b</sup>	0.97	2.52	3.361(17)	145
C(2)-H(C2B)-O(9) <sup>d</sup>	0.97	2.48	3.263(16)	137
C(4)-H(4A)-O(7) <sup>d</sup>	0.97	2.55	3.46(2)	156
<b>Intracapa</b>				
O(17W)-H(17A)-O(10) <sup>b</sup>	0.85(9)	2.11(9)	2.947(11)	169(9)
O(17W)-H(17B)-O(14) <sup>c</sup>	0.85(8)	2.03(8)	2.833(9)	157(8)

Códigos de simetría: a = x, y, z; b = -x, 1-y, -z; c = -x, 1/2+y, 1/2-z; d = -x, -y, -z.

Tabla A.V.4- Cálculos de valencias de enlace para la fase PFeFBapn.

	Fe(1)	Fe(2)	Fe(3)	Fe(4)	HP(1)	P(1)	HP(2)	P(2)	HP(3)	P(3)	HP(4)	H(17)		Σ S	
												(A)	(B)		
F(1)	0.486		0.288												0.77
F(2)	0.438			0.261											0.70
F(3)		0.509	0.295												0.80
F(4)		0.471		0.386											0.86
O(1)	0.502				1.355	1.308									2.03
O(3)	0.580				1.305	1.260									1.89
O(5)	0.545										1.283				1.83
O(6)	0.553								1.282	1.237					2.02
O(7)		0.528					1.413	1.364							1.94
O(8)		0.606									1.523				2.13
O(9)		0.591					1.304	1.259							1.90
O(10)		0.531							1.315	1.270		0.194			2.04
O(13)			0.325	0.361			1.358	1.311							2.04
O(14)			0.385						1.368	1.321			0.211		1.96
O(15)			0.416								1.365				1.78
O(16W)				0.366											0.37
O(17W)				0.231								0.741	0.743		1.72
O(18)			0.341	0.405	1.307	1.262									2.05
O(1')						1.221									1.22
O(2')								1.350							1.35
O(3')										1.478					1.48
Σ S	3.105	3.237	2.050	2.011	3.97	5.05	4.08	5.28	3.97	5.31	4.17	0.94	0.95		

***ANEXO B***

---

---

***Técnicas Instrumentales***

---

---



### ***B.1. Síntesis Hidrotermal***

El término síntesis hidrotermal engloba una serie de técnicas de síntesis en las cuales las reacciones se llevan a cabo en disolución acuosa y en condiciones de presión y temperatura mayores que las condiciones ambientales, 25 °C y 1 atm. Esto supone una gran variedad de condiciones de reacción. En general, la síntesis hidrotermal se suele agrupar en dos tipos, en función de las condiciones de presión y temperaturas: 1) síntesis hidrotermal en condiciones moderadas (presiones de 5 a 50 atm y temperaturas de 100 a 200 °C); 2) síntesis hidrotermal a alta presión y temperatura (presiones de 50 a 1400 atm y temperaturas de 200 a 700 °C). Según cuál sea el objetivo sintético será más recomendable la utilización de una u otra metodología. También es importante definir el término síntesis solvotermal, con el que se generaliza este tipo de síntesis para cualquier otro disolvente distinto del agua.

La instrumentación necesaria para este tipo de síntesis es diferente dependiendo de las condiciones de presión y temperatura que se desee utilizar.

Para la obtención de la mayoría de las fases presentadas en esta memoria, se han empleado condiciones de presión y temperatura suaves. Para estas condiciones de trabajo se utilizan recipientes con cierre hermético sin control manométrico de la presión. La presión de estos sistemas se debe al equilibrio líquido-vapor que aumenta al calentar el recipiente y puede alcanzar de 10 a 20 bares, dependiendo del nivel de llenado del recipiente. Por lo tanto, es una presión autógena y no se genera de forma externa. El material más utilizado para la fabricación de recipientes para este tipo de síntesis es el politetrafluoroetileno, *teflón*, debido a que es químicamente inerte tanto a ácidos y bases fuertes como a agentes oxidantes, y a que es térmicamente resistente a las temperaturas de trabajo empleadas.

Las fases logradas en condiciones de presión y temperatura moderadas se han sintetizado en recipientes de *teflón* de 50 ml de capacidad, introducidos en carcasas de acero inoxidable, para impedir su posible deformación debida a los largos y numerosos tratamientos térmicos y aumentar el tiempo de vida útil del recipiente de *teflón* (Figura B.1).



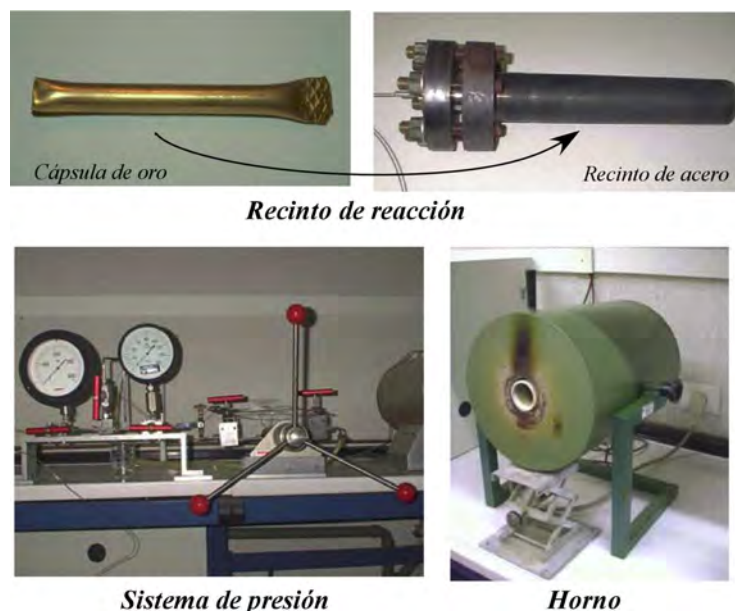
*Figura B.1. Recipiente de teflón y carcasa de acero empleados en la síntesis a presión y temperatura moderada.*

Las variables controlables de este tipo de síntesis son la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de los reactivos, el pH y el factor de llenado de los recipientes de reacción. La elección de las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción se ha definido tras llevar a cabo diversos ensayos. El aumento de la temperatura conlleva una reducción del tiempo de reacción. El empleo de una temperatura menor produce el efecto contrario, llegando a no producirse la reacción si la temperatura es demasiado baja. Por esta razón, se ha partido de una temperatura de 170 °C en todos los experimentos, que constituye según el fabricante, la temperatura máxima a la cual el material no sufre deformación apreciable.

El tiempo de síntesis se establece, de partida, en cinco días, ya que es un tiempo suficiente para que la reacción se haya completado. La concentración de los reactivos se ha modificado hasta obtener las condiciones óptimas para la cristalización del producto final. Se ha seguido la misma estrategia con el factor de llenado: partiendo de un factor del 60% se ha variado hasta conseguir las condiciones de reacción óptimas para la obtención de monocristales. El ajuste de todas estas variables ha sido un proceso de prueba-error, ya que el tipo de recipiente empleado no permite visualizar el curso de la reacción hasta que esta no se interrumpe.

Para la obtención de los compuestos  $\text{Ni}_{12+x}\text{H}_{6-x}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_6$  ( $x = 1.34, 1.76$ ) se han empleado condiciones de presión y temperatura altas mediante autoclaves. Estos equipos (Figura B.2) constan de tres partes bien diferenciadas: un recinto de reacción, un sistema generador de presión y un sistema para el establecimiento y control de la temperatura

(horno). Dependiendo de las condiciones de trabajo, los materiales empleados pueden ser muy diferentes, en referencia al tipo de aleación, diseño, espesores, encamisados...



**Figura B.2.** Elementos principales para la síntesis a altas temperaturas y presiones.

En los estudios llevados a cabo con este sistema, se utilizan fases previamente sintetizadas en el laboratorio (precursores). De esta manera, se favorece la progresiva condensación de los clusters catiónicos, mediante la eliminación de las moléculas de agua o la movilización de los iones  $F^-$ , existentes en la red cristalina de los precursores, dando lugar a estructuras cristalinas condensadas<sup>1</sup>.

Las autoclaves están constituidas por una célula de reacción (tubo de oro) y un recinto de acero. La cápsula de oro se utiliza como depósito de cristalización dado su carácter inerte y su maleabilidad, propiedad necesaria para la transmisión de la presión. La célula de reacción descrita es de tamaño variable mostrando las de tamaños superiores un alto riesgo de deformación por presión. El recinto de acero, de 200 cm<sup>3</sup> de volumen aproximado, consta de una cabeza cónica para su estanqueidad, la cual se encuentra unida a un capilar a través del que se transmite la presión al sistema.

Los recintos de acero refractario utilizados constituyen sistemas cerrados, al encontrarse aislados del resto del circuito mediante válvulas de alta presión. Ésta,

<sup>1</sup> Moore P.B., *Mineral Assoc. Can. Handbook*, 8, 267, 1982.

controlada por manómetros tipo Bourdon, se transmite mediante capilares de acero de  $\frac{1}{4}$  de pulgada de diámetro. La unión de los capilares al recinto de acero se realiza mediante juntas cónicas de aleación XN26TW (norma DIN W4980) y cabezas de sellado de aleación X18MBC (norma DIN W4636).

Las técnicas experimentales para generar presiones estáticas de miles de atmósferas requieren diseños sofisticados. La complejidad instrumental varía, desde el sistema que suministra presión sobre una muestra por acción de pistones colocados en línea, o en disposición tetraédrica, conectados normalmente a una bomba hidráulica, hasta reactores fabricados con un acero refractario al que se suministra la presión mediante una bomba hidráulica que inyecta agua a través de un capilar. Este último conjunto, se puede calentar hasta un máximo de 800 °C pudiéndose alcanzar presiones de hasta 1500 atm.

La temperatura se aplica mediante hornos cilíndricos de resistencias cerámicas y se controla mediante termopares situados en el interior de los hornos, necesitándose un tiempo mínimo para asegurar la homogeneización de la temperatura en el recinto de acero. Un programa informático permite establecer las condiciones de temperatura.

## ***B.2. Análisis Cuantitativo***

### ***B.2.1. Espectroscopia de Emisión por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)***

Los contenidos en metales y fósforo de los compuestos se han determinado mediante la técnica de Espectroscopía de Emisión por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES). Los análisis se han realizado utilizando un espectrofotómetro modelo Horiba Yobin Yvon Activa, perteneciente al Servicio General de Análisis (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Esta técnica se basa en la detección de la emisión de átomos excitados e iones en un plasma de argón a temperaturas del orden de  $10^4$  K. Para la obtención del plasma, se pasa una corriente eléctrica de radiofrecuencia a través de una bobina eléctrica de inducción metálica. La corriente tiene también un campo magnético asociado con líneas de fuerza que pasan a lo largo de un eje de un tubo de cuarzo localizado dentro de la bobina (antorcha). Los electrones se aceleran por el campo magnético para viajar en órbitas



circulares dentro del tubo de cuarzo. Entonces, la energía se transfiere desde los electrones al gas por colisiones, calentándose éste de esta forma. Las altas temperaturas alcanzadas producen altas concentraciones de átomos excitados e iones. Una de las grandes ventajas de los equipos de emisión es la posibilidad de analizar varios elementos simultáneamente, debido a que la propia muestra es fuente de luz.

### ***B.2.2. Análisis Elemental N, C, H***

El análisis elemental ha permitido determinar el contenido de N, C e H de los compuestos estudiados. Éste se ha realizado en un analizador elemental Euro AE Elemental Analyzer (CHNS), disponible en el Servicio Central de Análisis, SGIker, de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

La técnica se basa en la combustión, en una atmósfera de oxígeno pura, de la muestra a analizar. La oxidación completa de la molécula orgánica da lugar a gases simples, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>..., que se presurizan y separan en función de su conductividad térmica. La separación de los gases se lleva a cabo en una columna cromatográfica.

### ***B.2.3. Análisis Mediante el Empleo de Electrodos Selectivos***

El contenido en flúor de las diferentes fases se ha medido empleando un electrodo selectivo de iones fluoruro. Dicho electrodo está compuesto por una membrana externa, permeable a los iones fluoruro, cuya misión es igualar la concentración de dichos iones en el exterior e interior del montaje, y un conjunto de un electrodo y un electrolito que constituyen un semielemento de pila electroquímica en el cual los iones fluoruro intervienen en el equilibrio químico que da lugar a su potencial.

Si se conecta este electrodo a otro de referencia cuyo potencial es constante y conocido y se introduce en una disolución que contiene iones fluoruro, estableciendo un contacto entre dicha disolución y el electrodo de referencia, se obtiene una pila electroquímica. La fuerza electromotriz de la misma se puede medir intercalando un voltímetro en el circuito, y constituye la diferencia entre los potenciales de ambos electrodos, en ausencia de fenómenos de polarización, según la siguiente expresión:

$$\varepsilon = E_{F^-} - E_{ref.} \quad [B.1]$$

siendo E los potenciales de cada electrodo y  $\varepsilon$  la f. e m.

El potencial del electrodo de referencia es constante a una temperatura determinada. El potencial del electrodo selectivo de iones fluoruro sólo depende de la concentración de iones fluoruro en la disolución externa, manteniendo constante la fuerza iónica de la disolución, ya que la concentración del resto de especies que intervienen en la semireacción correspondiente no varía. Aplicando la ley de Nernst y la expresión anterior se obtiene la variación del potencial del electrodo y de la pila resultante con la concentración de iones fluoruro dentro del electrodo, que coincide con la de la disolución externa.

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \log[F^-] = 0.059 \log[F^-] \Rightarrow \varepsilon = E_0 - E_{ref.} + 0.059 \log[F^-] \quad [B.2]$$

para T = 25 °C.

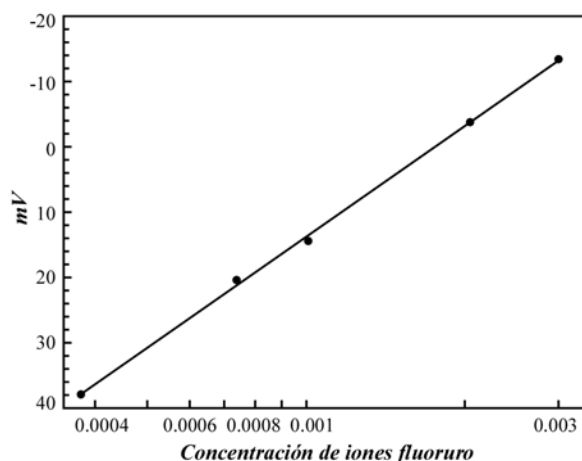
Por lo tanto, la representación gráfica del potencial de la pila electroquímica frente al logaritmo de la concentración de iones fluoruro deberá ser una recta, con pendiente próxima a 0.059.

Se han empleado en las medidas una serie de disoluciones patrón de varias concentraciones de fluoruro sódico en el intervalo comprendido entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M ( $10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $7 \cdot 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ) y disoluciones de cada una de las muestras de concentración conocida y cercana a  $10^{-3}$  M. Tanto las disoluciones patrón como las de las muestras se han preparado por disolución del producto correspondiente en hidróxido potásico concentrado (una pastilla). Posteriormente, se ha diluido la disolución y se le ha añadido EDTA ( $10 \text{ cm}^3$ ) hasta alcanzar una concentración 0.01 M, con el fin de complejar los iones metálicos que podrían reaccionar con los fluoruros, tampón acético ( $\approx 25 \text{ cm}^3$ )/acetato (completar hasta  $100 \text{ cm}^3$ ) hasta una concentración 0.05 M para fijar el pH a un valor cercano a 5 y, NaCl 0.1M (0.05844 g), para obtener una fuerza iónica constante.

Para efectuar las medidas, se ha utilizado un pH-metro/voltímetro CRISON GLP 21, al que se ha conectado el electrodo de iones fluoruro y un electrodo de referencia de

Ag/AgCl. En cada medida, se han introducido los dos electrodos en la disolución correspondiente, hasta obtener una lectura constante.

La representación gráfica de los valores obtenidos de voltaje frente al logaritmo de la concentración de fluoruro de las disoluciones patrón constituye la recta de calibrado (Figura B.3) que permite calcular la concentración de iones fluoruro en las disoluciones de muestra a partir del voltaje obtenido en cada caso.



*Figura B.3. Recta de calibrado empleada para el cálculo de las concentraciones de flúor.*

Finalmente, a partir de la concentración de fluoruros y de producto en cada disolución se ha calculado el porcentaje de flúor de cada compuesto.

### ***B.3. Densidad del Material***

Las medidas de densidad se han llevado a cabo por picnometría<sup>2</sup> y por flotación (Figura B.4). Las medidas por picnometría están basadas en el método general de evaluar lo más exactamente posible la relación entre la masa del cuerpo y la del mismo volumen de un fluido. El picnómetro es un recipiente de vidrio provisto de un tapón esmerilado con un tubo capilar marcado con una señal. El fluido utilizado ha sido el queroseno (densidad 0.800 g/cm<sup>3</sup>) y la temperatura se ha mantenido estable en 24 °C durante la realización de las medidas. El procedimiento a seguir ha consistido en la medida de pesadas del picnómetro con y sin queroseno y/o muestra.

Las medidas según el método de flotación<sup>3</sup> se basan en obtener un líquido de densidad semejante a la muestra problema, de forma que se realice el cálculo de la densidad del líquido. Se emplean mezclas de líquidos de densidades relativamente altas

<sup>2</sup> Hurlburt C.S., Klein C., “*Manual de Mineralogía*”, Ed. Reverté, Barcelona, 1996.

<sup>3</sup> Róman P., Gutiérrez-Zorrilla J. M., *J. Chem. Educ.*, 62, 167, 1985.

como, bromoformo ( $2.89 \text{ g/cm}^3$ ), yoduro de metileno ( $3.33 \text{ g/cm}^3$ ) añadidos a líquidos ligeros como la acetona ( $0.79 \text{ g/cm}^3$ ). El límite de medida será por tanto la densidad del líquido más pesado empleado. Se introduce el cristal en un líquido pesado y la solución se completa hasta que el cristal ni ascienda ni descienda. Para calcular la densidad se usa una balanza analítica a través de la cual se pesa una bola de cristal recubierta de mercurio en aire, en la mezcla de líquidos y en un medio de densidad conocida.



**Figura B.4.** *Picnometría y Método de Flotación.*

#### ***B.4. Espectroscopia Infrarroja***

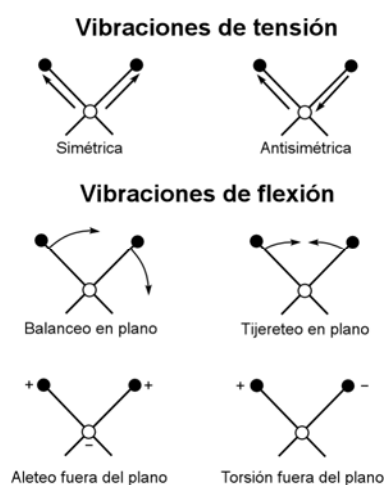
La espectroscopia infrarroja en el estudio de un compuesto puede resultar de gran ayuda para la caracterización del mismo. Esta técnica permite identificar grupos funcionales específicos, por ejemplo, los grupos fosfato, fosfito, o las moléculas orgánicas.

En esta técnica la muestra es irradiada con radiación infrarroja, haciendo un barrido de número de onda. La radiación infrarroja es poco energética, por lo que no es capaz de producir transiciones electrónicas. La absorción de la radiación se limita a especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales.

Para absorber en el infrarrojo una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. En estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de

la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La consecuencia es la absorción de radiación.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Figura B.5 se representan los tipos de vibraciones moleculares.



**Figura B.5.** Tipos de vibraciones moleculares (+ indica movimiento hacia arriba, - indica movimiento hacia abajo).

Los espectros infrarrojos de los compuestos estudiados se han realizado en un espectrofotómetro con transformada de Fourier JASCO FT/IR-6100. Los equipos con transformada de Fourier presentan una relación señal/ruido mejor que la mayoría de instrumentos que funcionan en el intervalo espectral infrarrojo. También se caracterizan por sus altas resoluciones y por su elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de las frecuencias. Esto se debe a que su óptica permite la llegada al detector de mayor intensidad de radiación. Sin embargo, los detectores de respuesta rápida requeridos para estos instrumentos tienen poca sensibilidad, con lo que se compensa la llegada de mayor intensidad.

Para realizar los espectros de infrarrojo de las fases estudiadas se han preparado previamente pastillas en bromuro potásico con las muestras al 1%. El bromuro potásico, de calidad espectroscópica MERCK, se ha secado previamente y las pastillas se han obtenido

aplicando una presión aproximada de 10 Pa. Los espectros se han registrado en el intervalo de número de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***B.5. Análisis Termogravimétrico***

Para llevar a cabo el estudio de la evolución térmica de los compuestos sintetizados se han utilizado la termogravimetría (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD).

En un análisis termogravimétrico se registra de forma continua la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, al ir aumentando la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma. En el análisis térmico diferencial (ATD) se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia inerte cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado de calentamiento. Esto proporciona un termograma diferencial. En el presente trabajo se han hecho ambos análisis, ATG y ATD, de manera simultánea.

Los instrumentos comerciales empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar la atmósfera requerida, inerte o reactiva, y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de los datos.

La información que proporciona la termogravimetría se limita a los procesos que producen un cambio en la masa del compuesto analizado. Éstos son básicamente reacciones de descomposición, oxidación y procesos tales como la vaporización, sublimación y la desorción. El ATD proporciona información sobre el carácter exotérmico o endotérmico de los procesos y reacciones que sufre la muestra con la variación de temperatura, por lo que complementa la información obtenida por termogravimetría.

Los análisis térmicos presentados en este trabajo se han realizado en una Termobalanza SDT 2960 Simltaneous DSC-TGA TA Instruments (Departamento de Química Inorgánica). Para las fases inorgánicas se ha utilizado una atmósfera de argón y una velocidad de calentamiento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y para las fases con plantillas se ha utilizado una atmósfera de aire sintético y una velocidad de calentamiento de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Los análisis de todos los compuestos se han realizado hasta temperaturas de 800  $^{\circ}\text{C}$ .

### ***B.6. Fluorescencia de Rayos X***

La fluorescencia de rayos X se basa en la emisión que se produce en una muestra cuando es irradiada con radiación X. El método más habitual utiliza tubos de rayos X para excitar las muestras, que al absorber el haz primario emiten sus propios rayos X característicos. Este método es uno de los más utilizados para la identificación cualitativa de elementos con números atómicos superiores a 8. También se utiliza, a menudo, para el análisis semicuantitativo y cuantitativo. Una de las ventajas importantes de este método es que no es destructivo como la mayoría de las técnicas de análisis elemental.

Un espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) utiliza como fuente de radiación un tubo de rayos X para provocar la emisión de rayos X secundarios de una muestra. La radiación emitida por la muestra contiene las líneas de rayos X características de los elementos que la componen. La dispersión de estos rayos X secundarios en un espectro permite identificar los elementos presentes en la muestra. La intensidad de la línea característica de rayos X está relacionada con la concentración del elemento que las produce en la muestra analizada. Esto permite hacer análisis cuantitativos de la mayoría de los elementos.

Para producir la emisión de rayos X de una muestra es preciso excitarla previamente con radiación X primaria. En el proceso de excitación se crean huecos en las capas más internas del átomo que pasan a ser ocupados por electrones de capas superiores. Las transiciones electrónicas que se producen para ocupar las vacantes creadas conllevan la emisión de rayos X secundarios.

La fuente de radiación primaria más común en FRX es un tubo de rayos X. Los componentes principales de estos tubos son un filamento de wolframio y un ánodo o anticátodo metálico introducidos en un tubo de vidrio a alto vacío. El filamento se calienta mediante el paso de una corriente eléctrica, lo que produce una nube de electrones. Éstos son acelerados mediante un potencial negativo hacia el ánodo. La rápida deceleración de estos electrones al interactuar con los átomos del ánodo libera energía en forma de rayos X, lo que produce un espectro continuo. El impacto de los electrones puede también ionizar los átomos del ánodo expulsando electrones de las capas más internas. Los electrones de capas más externas tienden a reemplazar las vacantes creadas emitiendo así

rayos X con longitudes de onda características del material del ánodo. El espectro de rayos X generado consiste en un continuo y un conjunto de líneas características ( $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ ) La radiación sale del tubo a través de una ventana, que normalmente es de berilio.

Las medidas de fluorescencia de rayos X sobre los distintos miembros de la solución sólida  $(Mn_xZn_{1-x})_2(HPO_3)F_2$  y sobre los compuestos descritos en el Capítulo II se han realizado en un equipo FISCHERSCOPE X-RAY XDAL, utilizando pastillas compactadas de los materiales de estudio.

### ***B.7. Difracción de Rayos X***

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda,  $\lambda$ , del mismo orden que los parámetros de celda de los cristales. Esto hace que las sustancias cristalinas sean capaces de difractar los rayos X. Cuando esta radiación incide sobre la nube electrónica de los átomos de una red cristalina, éstos se convierten en emisores puntuales de esa misma radiación. La radiación emitida por cada átomo se expande en forma de onda esférica e interfiere con la creada por los átomos del entorno. Esta interferencia puede ser destructiva o constructiva. Las direcciones en las que la interferencia es constructiva son la que cumplen la Ley de Bragg:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad [\text{B.3}]$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación y  $d_{hkl}$  es la distancia entre dos planos consecutivos definidos por un vector de componentes  $hkl$ .

#### ***B.7.1. Difracción de Rayos X sobre Monocristal***

La difracción de rayos X sobre monocristal es una técnica muy poderosa para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. Un experimento de difracción de rayos X sobre una muestra monocristalina permite obtener datos sobre la distribución espacial de los máximos de difracción, que contienen información acerca de la geometría de la celda unidad y orientación del monocristal, así como medir la intensidad de esos máximos de difracción, relacionada con el tipo y distribución de los átomos en la celda unidad. Para llevar a cabo un experimento de difracción de rayos X sobre monocristal es



preciso disponer de un cristal único con un tamaño que se encuentre dentro de los límites del difractor utilizado para el experimento y de buena calidad, es decir, sin defectos visibles.

Los equipos de difracción de rayos X de monocristal utilizados para realizar las tomas de datos de los compuestos descritos en este trabajo, son difractómetros automáticos, con detector de áreas CCD, STOE IPDS (Imaging Plate Diffraction System) y OXFORD DIFFRACTION XCALIBUR2, (Servicio General de Rayos X: Moléculas y Materiales, SGIker, de la UPV/EHU). Estos equipos están dotados de un monocromador primario, por lo que la radiación utilizada corresponde a la línea  $K_{\alpha}$  del anticátodo de molibdeno ( $\lambda_{\text{Mo-K}_{\alpha}} = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

Se han seleccionado los monocristales por observación en lupa binocular bajo luz polarizada, de tal manera que los mismos carezcan de defectos visibles. Se ha procurado, en la medida de lo posible, que los ejemplares seleccionados tengan un tamaño mínimo de 0.1 mm. en todas sus dimensiones, con el fin de que la intensidad de rayos X difractados pueda ser lo suficientemente alta como para asegurar una buena estadística en las tomas de datos. A continuación, se ha fijado cada monocristal sobre el extremo de una fibra de vidrio, y ésta sobre una base metálica con forma de cilindro. Esta base permite situar el monocristal sobre la cabeza goniométrica empleada en el difractor.

### ***B.7.2. Difracción de Rayos X sobre Muestra Policristalina***

La difracción de rayos X sobre muestra policristalina se ha utilizado, en general, para el análisis cualitativo de las fases presentadas en esta memoria. Estos experimentos han sido útiles tanto para la identificación de las fases como para la determinación de su pureza química, ya que todos los sólidos cristalinos tienen un difractograma característico.

Un material policristalino está formado por un gran número de cristales diminutos dispuestos al azar unos con respecto a otros. Una muestra de estas características, al ser irradiada con un haz de rayos X, siempre presentará un determinado número de cristalitos que satisfagan la ley de Bragg. Los difractómetros permiten determinar con precisión la dirección en la que se produce la difracción. La geometría más habitual de los difractómetros, y la que poseen los difractómetros utilizados en este trabajo, se denomina

Bragg-Brentano. En este tipo de geometría, el goniómetro incorpora dos giros coaxiales: uno para la muestra y otro para el detector. Estos giros están acoplados, de tal forma que si la muestra se desplaza un ángulo  $\theta$ , el detector recorre en el mismo tiempo un ángulo  $2\theta$ . La representación de la intensidad de la radiación X que llega al detector con respecto al ángulo de giro  $2\theta$  es lo que se denomina difractograma.

Para obtener información de los difractogramas es preciso hacer un análisis de los mismos, en el que se deben tener en cuenta la posición de los máximos de difracción, su forma y su intensidad.

Los difractogramas presentados para la realización de afinamientos por el Método Rietveld se han medido en un difractómetro Bruker D8 Advance Vario con geometría  $\theta$ - $2\theta$ , el cual dispone de un monocromador primario Vario ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ) y un detector de estado sólido SolX, con una ventana de discriminación de energías optimizada para dicha radiación. Los intervalos angulares medidos, el tamaño y el tiempo por paso varían en función del compuesto estudiado.

Los difractogramas de las fases, presentados en los apartados de caracterización, se han medido a temperatura ambiente en un difractómetro Philips PW1710 (Servicio General de Rayos X: Rocas y Minerales, de la UPV/EHU), con geometría Bragg-Brentano y anticátodo de cobre. Las medidas se han realizado desde 5 hasta  $70^\circ$  en  $2\theta$ , con un paso de 0.02 y un tiempo de contaje por paso de 1 s.

También se han realizado mediante termodiffractometría en muestra policristalina los estudios de la evolución de la cristalinidad con la temperatura de las fases. Este método permite conocer los intervalos de estabilidad térmica de las fases estudiadas, identificar las fases originadas por la descomposición térmica y caracterizar los procesos de cambio de fase, siendo una técnica complementaria a los análisis termogravimétricos. Los termodiffractogramas se han realizado en el difractómetro Bruker D8 Advance Vantec, el cual opera con geometría Theta-Theta y dispone de una cámara HTK2000 de alta temperatura con portamuestras de Pt. Dispone de un detector ultrarápido Vantec de  $6^\circ$  de apertura máxima. Las medidas están realizadas, en atmósfera de aire, entre temperatura ambiente y  $790, 805^\circ\text{C}$ , en intervalos de  $15^\circ\text{C}$ , empleando una velocidad de calentamiento de  $9^\circ\text{C}/\text{min}$  en diferentes intervalos angulares, dependiendo del compuesto. Todos los

difractogramas se han medido empleando un paso de  $0.033^\circ$  en  $2\theta$  y un tiempo de contaje de 0.4 s por paso.

### B.7.3. El Método de Rietveld

El método de Rietveld fue desarrollado a principio de los años sesenta para el afinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de neutrones con longitud de onda constante<sup>4, 5</sup>. Con posterioridad, su utilización se ha extendido a la difracción de rayos X<sup>6-9</sup>.

El método de Rietveld permite el afinamiento de estructuras cristalinas de moderada complejidad ajustando, mediante mínimos cuadrados, el perfil completo del diagrama de difracción a un perfil calculado para un modelo estructural (que depende de los parámetros a afinar). No existe un paso intermedio para extraer los factores de estructura de las reflexiones individuales a partir de las intensidades medidas para cada posición  $2\theta$  del difractograma.

El método de Rietveld se basa en la minimización de la función residuo:

$$\rho = \sum w_i [y_i - y_{ic}]^2 \quad [\text{B.4}]$$

siendo:

- N Número total de posiciones  $2\theta_i$ .
- $w_i$  Factor de pesada (peso estadístico de cada reflexión).
- $y_i$  Número de cuentas observadas para cada ángulo  $2\theta_i$ .
- $y_{ic}$  Número de cuentas calculado para cada ángulo  $2\theta_i$  a partir de la expresión:

$$y_{ic} = S \sum L_k |F_k|^2 W(2\theta_i - 2\theta_k) T_k P_k + y_{ib} \quad [\text{B.5}]$$

- K Número de reflexiones que contribuyen a  $y_i$  en una posición  $2\theta_i$ .
- S Factor de escala.
- $L_k$  Factores de Lorentz, polarización y multiplicidad de la reflexión k.
- $F_k$  Factor de estructura de la reflexión k.
- W Función de perfil de la reflexión k.

<sup>4</sup> Rietveld H.M., *Acta Crystallogr.*, **22**, 151, 1967.

<sup>5</sup> Rietveld H.M., *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65, 1969.

<sup>6</sup> Young R.A., Mackie P.E., Dreele R.B., *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 262, 1977.

<sup>7</sup> Wiles D.B., Young R.A., *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 149, 1981.

<sup>8</sup> Young R.A., Wiles D.B., *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 430, 1982.

<sup>9</sup> Young R.A., "*The Rietveld Method*", IUCr, Oxford Science Publications, 1995.

$T_k$	Factor de transmisión.
$P_k$	Función de orientación preferente de la muestra.
$y_{ib}$	Intensidad del fondo continuo en la posición $2\theta_i$ .

La minimización de la expresión [B.4] conduce al afinamiento de dos tipos de parámetros: estructurales y de perfil, pudiéndose destacar:

- Parámetros estructurales:
  - Coordenadas reducidas de cada átomo:  $x_i, y_i, z_i$ .
  - Factores de ocupación:  $n_i$ .
  - Parámetros de agitación térmica (isotrópicos o anisotrópicos).
- Parámetros de perfil:
  - Factores de escala:  $S$ .
  - Parámetros  $U, V, W$ , que determinan la evolución angular de la anchura a media altura de la reflexión  $k$ , según la expresión:
 
$$FWHM^2 = U \operatorname{tg}^2 \theta_k + V \operatorname{tg} \theta_k + W \quad [B.6]$$
  - Posición del cero del detector:  $2\theta_0$ .
  - Parámetros de celda:  $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ .
  - Parámetros del fondo continuo:  $m_i$ .
  - Parámetro de asimetría:  $P$ .
  - Parámetros de orientación preferente:  $G_1, G_2$ .

La bondad de los afinamientos se expresa mediante los siguientes factores de acuerdo  $R_P, R_{WP}, R_B$ , y  $R_E$ , definidos por las siguientes expresiones <sup>10</sup>:

Perfil	$R_P = 100 \frac{\sum  y_i - y_{ic} }{\sum  y_i }$	[B.7]
--------	--	-------

Perfil ponderado	$R_{WP} = 100 \frac{\sum [w_i  y_i - y_{ic} ^2]}{\sum w_i  y_i ^2}^{1/2}$	[B.8]
------------------	---	-------

Bragg	$R_B = 100 \frac{\sum  I_i - I_{ic} }{\sum  I_i }$	[B.9]
-------	--	-------

Esperado	$R_E = 100 \left[ \frac{(N-P+C)}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$	[B.10]
----------	---	--------

siendo:

$w_i$	Factor de pesada (peso estadístico de cada reflexión).
$y_i$	Número de cuentas observadas para cada ángulo $2\theta_i$ .
$y_{ic}$	Número de cuentas calculado para cada ángulo $2\theta_i$ a partir de la expresión [B.5].
$I_i$	Intensidad integrada para cada ángulo $2\theta_i$ .
$I_{ic}$	Intensidad integrada calculada para cada ángulo $2\theta_i$ .
$(N-P+C)$	Número de grados de libertad.

<sup>10</sup> Rietveld H.M., *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 65, 1969.

En principio, en un afinamiento estructural preciso y correcto, los factores  $R_{WP}$  y  $R_E$  deben tener valores próximos. No obstante, en la práctica  $R_{WP}$  resulta ser mucho menor que  $R_E$ .

El índice de bondad del ajuste,  $\chi^2 = (R_{WP} / R_E)^2$ , que debiera ser próximo a la unidad, está sujeto a errores sistemáticos, fundamentalmente derivados de la representación deficiente de la función del perfil <sup>11</sup>.

Por el contrario, el factor de acuerdo  $R_B$  refleja la calidad del modelo estructural, ya que está relacionado con el área de los máximos de difracción y no con su forma. Pero es  $R_{WP}$  el factor de acuerdo más representativo.

Unos valores adecuados de los factores de acuerdo son condición necesaria para considerar un afinamiento como correcto. No obstante, este criterio debe acompañarse con el examen de la diferencia entre el difractograma observado y el calculado, con el fin de detectar posibles errores sistemáticos.

Previo al proceso normal de afinamiento utilizando el método de Rietveld, es necesario conocer el modelo estructural aproximado de la fase a estudiar: parámetros de celda, grupo espacial y coordenadas atómicas. Consideremos el caso del afinamiento de una fase isoestructural con otra ya conocida (modelo estructural a utilizar). A grandes rasgos, las etapas que se pueden distinguir durante el afinamiento son las siguientes:

El primer paso a dar es el afinamiento del factor de escala como única variable. El examen de los difractogramas calculado, observado y diferencia da una idea sobre la validez del modelo estructural utilizado, así como de la posible existencia de impurezas en la muestra estudiada.

El difractograma diferencia permite detectar posibles errores en el modelo estructural (presencia de máximos y mínimos aislados), así como en los parámetros de celda (máximos y mínimos solapados, con forma de "primera derivada").

El siguiente paso consiste en afinar, progresivamente, la posición del cero del detector, los parámetros de celda, el fondo continuo (si fuera necesario), además del factor

---

<sup>11</sup> Young R.A., Sakthivel A., *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 416, 1982.

de escala. En este estado del afinamiento, el difractograma diferencia muestra la presencia de máximos y mínimos debidos a los errores asociados al modelo estructural, desapareciendo las anomalías en forma de "primera derivada". Los valores de los factores de acuerdo que se obtienen, normalmente, en esta etapa pueden ser del orden de  $R_{WP} \approx 30\%$ ,  $R_B \approx 30\%$  y  $R_E \approx 10\%$ .

El afinamiento de las posiciones atómicas, del factor de temperatura global, y posteriormente de los factores de ocupación (si fuera necesario), junto con los parámetros afinados en la etapa anterior, ocasionan la reducción de los valores de los factores de acuerdo.

El difractograma diferencia muestra la desaparición de las anomalías en forma de "primera derivada", pudiéndose apreciar otro tipo de anomalías, en forma de "segunda derivada", ocasionadas por la incorrección de los parámetros que controlan la forma de las reflexiones.

La variación de los parámetros U, V, y W, así como de la utilización de la corrección de asimetría de las reflexiones y de orientación preferente, hacen desaparecer estas anomalías en forma de "segunda derivada" en el difractograma diferencia. No obstante, pueden aparecer todavía ligeras anomalías, ocasionadas por la desviación que existe entre la forma real de las reflexiones y el comportamiento de la función de forma utilizada (Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt, etc.).

Por último, el afinamiento de los parámetros de temperatura anisotrópicos, no suele ocasionar cambios estructurales significativos. La obtención de valores negativos en algunos de estos parámetros, físicamente inconsistentes, indica que los datos experimentales no son de suficiente calidad como para realizar este paso del afinamiento. En este caso, el proceso de afinamiento estructural debe finalizar en la etapa anterior.

La bondad del afinamiento final depende de varios factores, entre los que pueden destacarse: la calidad del difractograma experimental (y de la muestra utilizada), el tipo de radiación utilizada (neutrones, rayos X, radiación sincrotrón, etc), presencia de impurezas, errores sistemáticos durante el proceso de afinamiento, etc.

La crítica más extendida al método de Rietveld está basada en que se realiza un afinamiento simultáneo de dos grupos de parámetros, estructurales y de perfil, que dependen de dos aspectos diferentes de diagrama de difracción<sup>12, 13</sup> (intensidad y forma de las reflexiones). Este hecho puede conducir a la obtención de parámetros estructurales erróneos, si la calidad del afinamiento es diferente para los dos juegos de parámetros.

La alternativa consiste en proceder en dos etapas<sup>14, 15</sup>. La primera de ellas consiste en el afinamiento del perfil del diagrama de difracción sin introducir ningún modelo estructural. En esta etapa sólo se fijan los parámetros de celda (previamente determinados) y se propone un grupo espacial deducido a partir de los índices de Miller de las reflexiones observadas. La segunda etapa incluye la utilización del modelo estructural en el proceso de afinamiento.

A pesar de las limitaciones teóricas que se puedan plantear, la comparación entre estudios estructurales, realizados sobre monocristal y utilizando el método de Rietveld, muestran la validez de este último<sup>16</sup>.

### ***B.8. Estudio de la Distorsión de los Poliedros***

El análisis de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases presentadas en esta memoria, se ha llevado a cabo por el método de medida continua de la simetría (*CSM, Continuous Symmetry Measure*). Este método cuantifica la mínima distancia que deben desplazarse los puntos de un poliedro para transformarse en otro<sup>17</sup>. Es decir, la *CSM* de una estructura original es la desviación normalizada de la media cuadrática de la estructura con simetría deseada más próxima. Por lo tanto, dada una estructura distorsionada compuesta por  $N$  vértices, las coordenadas de los cuales vienen dadas por los vectores  $Q_k$  ( $k= 1, 2, \dots, N$ ), y la estructura ideal más cercana, cuyas coordenadas de los

---

<sup>12</sup> Sakata M., Cooper M.J., *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 554, 1979.

<sup>13</sup> Cooper M.J., *Acta Crystallogr.*, **A38**, 264, 1982.

<sup>14</sup> Huang T.C., Parrish W., *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 123, 1975.

<sup>15</sup> Will G., Parrish W., Huang T.C., *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 611, 1983.

<sup>16</sup> Albinati A., Willis B.T.M., *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 361, 1982.

<sup>17</sup> Zabrodsky H., Peleg S., Avnir D., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7843, 1992.

vértices están descritas por los vectores  $P_k$  ( $k= 1,2,\dots,N$ ), se define la medida de simetría como:

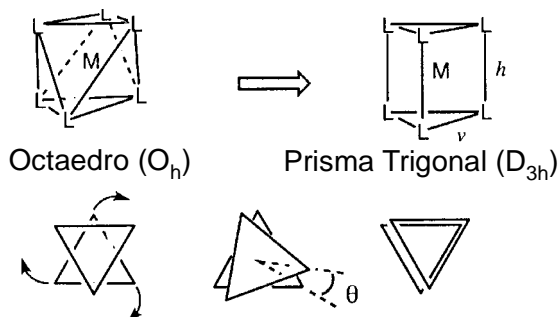
$$S = \min \frac{\sum_{k=1}^N |Q_k - P_k|^2}{\sum_{k=1}^N |Q_k - Q_0|^2} \times 100 \quad [\text{B.11}]$$

Donde  $Q_0$  es el vector del centro del poliedro estudiado. La CSM definida en la ecuación anterior, es independiente de la posición, de la orientación y del tamaño del poliedro estudiado.

Los cálculos de medida continua de la simetría se han realizado con el programa Shape v 1.1<sup>a</sup>, desarrollado en la Universidad de Barcelona por Álvarez y col.<sup>18</sup>.

Las estructuras estudiadas en esta memoria, presentan poliedros de coordinación seis y cuatro, por lo que a continuación se comentarán estos dos casos.

Un octaedro puede presentar diferentes distorsiones debidas a las variaciones de las distancias y ángulos de enlace. En la Figura B.6, se muestra la distorsión más característica del octaedro, giro Bailar<sup>19</sup>.



**Figura B.6.** Distorsión más característica del octaedro, giro Bailar.

Esta distorsión consiste en el giro de dos caras enfrentadas del octaedro para dar lugar a un prisma trigonal.

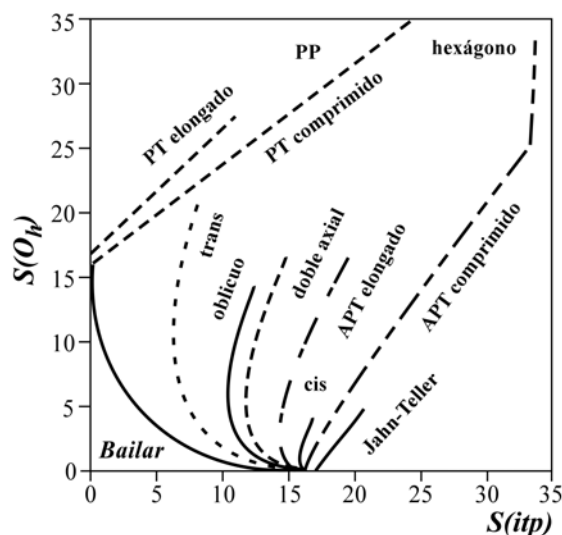
Álvarez y col. han estudiado ampliamente la distorsión de los octaedros lo que les ha llevado a la elaboración de un mapa de simetría de distorsión del octaedro (Figura B.7), que sirve para clasificar el tipo de distorsión que presenta un octaedro en función de los

<sup>18</sup> Llunell M., Casanova D., Cirera J., Bofill J M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., **SHAPE v1.1<sup>a</sup>, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments, 2003.**

<sup>19</sup> Álvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M., **New. J. Chem., 26, 996, 2002.**

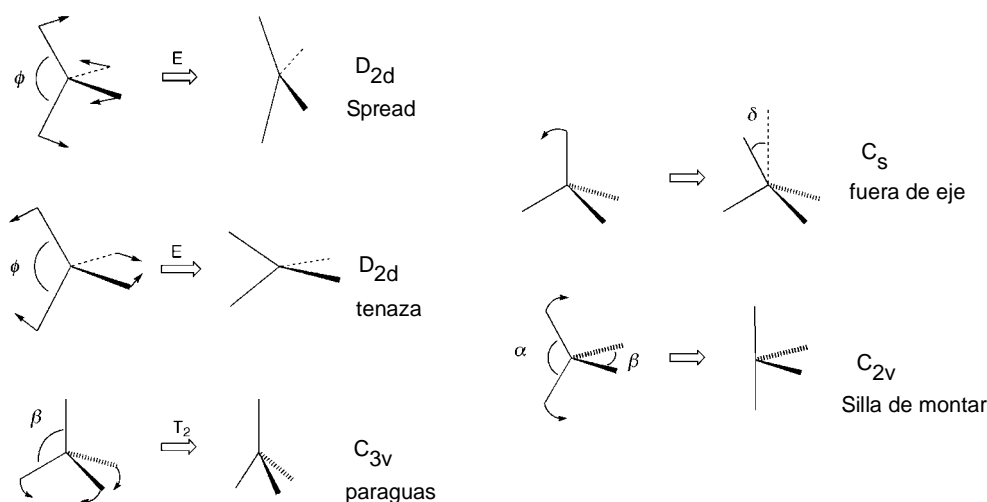


valores de  $S(O_h)$  y  $S(itp)$ , siendo  $S(O_h)$  la medida continua de simetría con respecto al octaedro ideal, y  $S(itp)$  la medida continua de simetría para un prisma trigonal.



**Figura B.7.** Diagrama de modos de distorsión de un octaedro  $ML_6$ , (APT= anti-prisma trigonal, PT= prisma trigonal, PP= pirámide pentagonal).

En el caso del tetraedro, la distorsión más característica es la de tipo Spread<sup>20</sup>, que se basa en la conversión de la geometría tetraédrica ( $T_d$ ) en la plano cuadrada ( $D_{4h}$ ). En la Figura B.8 se muestran los diferentes modos de distorsión que puede presentar un tetraedro.



**Figura B.8.** Algunos modos de distorsión para un poliedro  $ML_4$ .

<sup>20</sup> Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 109, 2004.

Tras los estudios realizados en un gran número de estructuras, Álvarez y col. describieron el mapa de simetría correspondiente a la distorsión del tetraedro (Figura B.9).

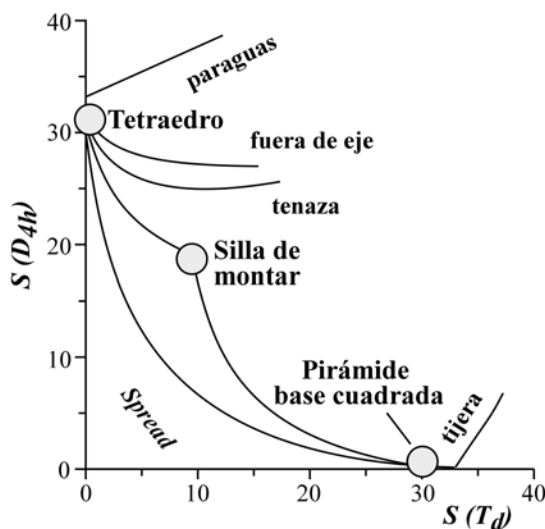


Figura B.9. Diagrama de modos de distorsión de un tetraedro  $ML_4$ .

### B.9. Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Los iones y complejos de los metales de transición poseen la propiedad de absorber determinadas longitudes de onda del espectro electromagnético. En el intervalo ultravioleta-visible-infrarrojo cercano, las bandas de absorción de los espectros de iones y complejos de metales de transición son, con frecuencia, anchas y están enormemente influenciadas por los factores químicos del entorno. Los espectros de absorción de este tipo de radiación nos permiten obtener información sobre la estructura y el enlace de los compuestos.

La absorción de los complejos de metales de transición está originada por la excitación de un electrón de un orbital d del átomo metálico, que pasa del estado fundamental a un estado excitado. El espectro de absorción que presenta un compuesto depende del estado de oxidación del metal, el número y la clase de átomos o iones que se enlazan directamente a él y de la geometría de coordinación. Uno de los parámetros utilizados más habitualmente para cuantificar la energía asociada a cada transición es el parámetro de Racah B.

Para obtener los espectros de absorción de los compuestos del presente trabajo, se ha utilizado la espectroscopía de reflectancia difusa. Esta técnica permite medir espectros de absorción de muestras policristalinas. Un haz de radiación que incide sobre una superficie rugosa se ve reflejado difusamente. La radiación reflejada difusamente se detecta a través de una célula fotosensible. Comparando esta intensidad con la de un patrón de referencia se obtiene el porcentaje de reflectancia.

Las medidas de reflectancia difusa del fluorofosfito  $\text{Fe}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  se han realizado en el Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada (CITIMAC), en la Universidad de Cantabria, Santander, en un espectrofotómetro Cary 600i, mientras que los espectros pertenecientes al resto de los compuestos presentados en este trabajo, se han realizado en el Servicio Central de Análisis de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro Cary 5000 (versión 1.12).

Los espectros se han registrado a temperatura ambiente en un intervalo de número de onda comprendido entre  $45000$  y  $5000\text{ cm}^{-1}$ .

### ***B.10. Medidas de Luminiscencia***

El estudio de la luminiscencia del  $\text{Mn}^{2+}$  en el compuesto  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  y en la solución sólida  $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$  se ha realizado a diferentes temperaturas entre  $10$  y  $295\text{ K}$  utilizando un criostato de flujo continuo. Los espectros de emisión se han obtenido excitando las muestras en la banda de absorción  ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$  del catión  $\text{Mn}^{2+}$ , utilizando como radiación de excitación la línea de  $514\text{ nm}$  de un láser de argón. El haz emitido por el láser se ha modulado con un “chopper” mecánico a  $13\text{ Hz}$ . La fluorescencia se ha analizado con un monocromador de  $0.25\text{ m}$  de focal y la señal detectada utilizando un fotomultiplicador Hamamatsu R636. Para las medidas de fluorescencia dinámica se usó un osciloscopio digital para registrar las señales de decaimiento temporal.

Con objeto de entender los fenómenos observados en los compuestos sujetos a estudio, es preciso detallar las propiedades ópticas de los iones  $3d$  en los sólidos.

### ***B.10.1. Los Iones 3d en los sólidos***

El cálculo de los niveles de energía del ión libre se hace a partir del tratamiento de un hamiltoniano en que intervienen tres términos. En primer lugar, el término que da cuenta de la energía cinética de los electrones, del potencial central que ve cada electrón debido a la atracción del núcleo y de un efecto promedio de todos los electrones, es el término central,  $H_C$ ; en segundo lugar, el término de repulsión interelectrónica,  $H_{ee}$ , y, finalmente, el término que da cuenta del acoplamiento spin-órbita,  $H_{SO}$ . Dada la mayor importancia del primero de ellos, se lleva a cabo un tratamiento perturbativo, introduciéndose el segundo y tercer términos como correcciones de no centralidad.

#### ***B.10.1.1. La red estática***

Cuando el ión se introduce en un sólido y no se consideran los efectos de las vibraciones de los iones que lo constituyen, aparece un nuevo término en el hamiltoniano,  $H_{cc}$ , llamado término de campo cristalino. Este término da cuenta del campo electrostático que sobre el ión introducido ejercen el resto de los iones de la matriz. En función del ión que se trate, la importancia de este término puede ser mayor, igual o menor que los términos de ión libre  $H_{ee}$  y  $H_{SO}$ . En el caso de los iones 3d, cuyos electrones desapareados están claramente influenciados por el entorno en que se sitúa el ión, se cumple que la importancia de  $H_{cc}$  es mucho mayor que la de  $H_{SO}$  y menor o aproximadamente igual que la de  $H_{ee}$ .

La expresión más general del hamiltoniano de campo cristalino en un modelo de cargas puntuales, se presenta notablemente simplificada si se reducen los parámetros que lo representan mediante argumentos de simetría, que dan cuenta del complejo formado por el ión introducido en el sólido y sus ligandos. Los grupos puntuales nos describen la simetría del complejo en que puede entrar el ión y sus representaciones irreducibles nos caracterizan los niveles de energía del mismo. La totalidad de los efectos ópticos medidos en nuestros compuestos pueden explicarse utilizando simetría octaédrica  $O_h$ .

Si se sigue un esquema de acoplamiento fuerte, como el empleado para los iones 4d y 5d, y en simetría octaédrica, se obtiene un desdoblamiento del nivel d en los niveles  $e_g$  y  $t_{2g}$ , separados entre sí una energía que se ha dado en llamar tradicionalmente  $10Dq$ . Tanabe

y Sugano llevaron a cabo el cálculo de los niveles de los iones  $d^n$  en simetría octaédrica, en función del parámetro de campo cristalino,  $Dq$ , y de los parámetros de Racah B y C, que dan cuenta de la repulsión electrostática dentro de la nube de electrones del ión  $d^n$ . Como consecuencia de los efectos de covalencia que se presentan al introducir el ión en el sólido, los parámetros de Racah presentan una disminución en el valor que tienen en el ión libre.

#### B.10.1.2. La red dinámica

Sin embargo, los iones de los sólidos no se presentan nunca de un modo estático. Las coordenadas de las partículas R deben ser introducidas como variables en el hamiltoniano del sistema y podemos usar los modos normales Q, que son una combinación lineal adecuada de las coordenadas cartesianas del ión de la red, medidas desde su posición de equilibrio  $R_0$ .

Si utilizamos  $r$  para designar las coordenadas electrónicas y R las coordenadas nucleares, el nuevo hamiltoniano de nuestro sistema será:

$$H = H_c(r) + H_{ee}(r) + H_{SO}(r) + V_{NN}(R) + T_N(R) + H_{ee}(r, R) \quad [\text{B.12}]$$

Donde los tres primeros términos constituyen el hamiltoniano del ión libre,  $V_{NN}$  y  $T_N$  representan las energías potencial y cinética de los núcleos de los iones de la matriz y  $H_{cc}$  es el nuevo término de campo cristalino que da cuenta de la interacción entre los electrones y los núcleos de los iones. El hamiltoniano formado por los tres primeros términos más  $H_{cc}(r, R_0)$  es aquél cuya solución acabamos de explicar en el punto B.10.1.1.

La resolución del hamiltoniano total, precisa la separación del movimiento de los electrones del de los núcleos. Para ello, se lleva a cabo la aproximación adiabática o de Born-Openheimer que viene a decir que los electrones son capaces de seguir, instantáneamente, a las vibraciones de la red mientras ésta sólo es capaz de ver las posiciones promediadas de los electrones. Esto permite presentar las coordenadas R como parámetros, de modo que el problema se reduce a la resolución de una ecuación de autovalores para cada valor de R, cuya solución es  $E_R$ . Se puede ver que éste es el potencial que ven los núcleos, y dado que suponemos que los núcleos describen pequeñas oscilaciones respecto de su posición de equilibrio, podemos quedarnos sólo con los

primeros términos de la serie en que podemos desarrollar este potencial, aproximación armónica, y expresarlo todo en función de las coordenadas normales:

$$E_Q = E_{Q_0} + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} \left( \frac{\delta^2 E}{\delta Q_{\alpha}^2} \right)_{Q_0} (Q^{\alpha} - Q_0^{\alpha})^2 \quad [\text{B.13}]$$

Donde  $Q_0$  es el valor de la coordenada normal en la posición de equilibrio y el segundo término describe la influencia de las vibraciones en la energía del sistema;  $E_{Q_0}$  es la energía para la red estática y el índice  $\alpha$  indica los distintos modos de vibración. De este modo la red puede entenderse como un conjunto de osciladores de coordenadas normales  $Q_{\alpha}$  y de frecuencia  $\omega_{\alpha}$  y la energía total del sistema vendrá dada por:

$$E_Q = E_{Q_0} + \sum_{\alpha} \eta \omega_{\alpha} \left( n_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \quad [\text{B.14}]$$

Donde  $n_{\alpha}$  es el número cuántico de ocupación.

Si se supone que el acoplamiento tiene lugar siempre con un solo modo de vibración, que suele ser el modo respiratorio, utilizamos la expresión clásica de la energía del oscilador y suponemos la misma energía de los fonones para todos los niveles electrónicos, éstos vienen representados por funciones parabólicas con respecto a la coordenada normal, mientras los niveles vibracionales se representan por trazos horizontales que cortan a las parábolas de sus correspondientes niveles electrónicos. Se constituye así un diagrama configuracional como el de la Figura B.10.

Se han dibujado dos niveles electrónicos, subindizados por **a** y **b** que pueden expresarse en función de  $Q$  como:

$$E_a = \frac{1}{2} M \omega^2 Q^2 \quad [\text{B.15}]$$

$$E_b = \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_b)^2 + E_{b0} \quad [\text{B.16}]$$

Donde  $M$  es una masa efectiva del ión,  $E_{b0}$  es la energía del mínimo de la parábola del nivel excitado y  $Q_b$  es la abscisa de este mínimo.

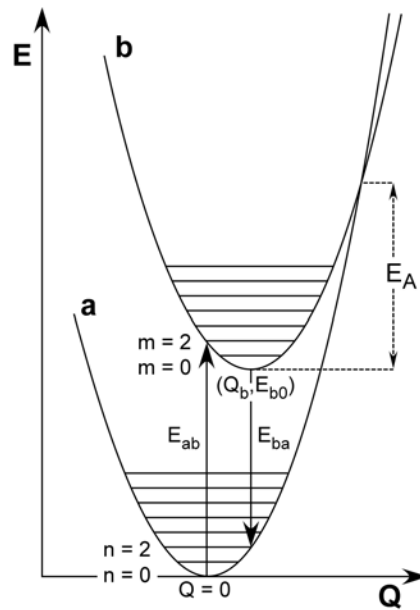


Figura B.10. Diagrama configuracional de los niveles a y b de un ión 3d en un sólido.

Las funciones de onda de los estados,  $\psi$ , podrán expresarse según la aproximación adiabática en función de la parte electrónica,  $\phi$ , y de la parte vibracional,  $\chi$ , de la forma:

$$\psi_{a,n}(r, Q) = \phi_a(r, Q)\chi_{a,n}(Q) \quad [B.17]$$

$$\psi_{b,m}(r, Q) = \phi_b(r, Q)\chi_{b,m}(Q) \quad [B.18]$$

Si suponemos una temperatura muy baja, sólo estará poblado térmicamente el nivel vibracional más bajo  $n = 0$ , del estado excitado **a**.  $E_{ab}$  es la energía que precisa un ión en el nivel **a** y en su más bajo nivel vibracional  $n = 0$ , para ser excitado al nivel **b** y a un nivel vibracional  $m$ . Una vez allí, dicho ión relaja emitiendo fonones a la red, hasta el mínimo de la parábola del estado excitado ( $m = 0$ ). Desde allí, tiene lugar la transición de emisión con una energía  $E_{ba}$ , que sitúa el ión en un nivel vibracional  $n$  del nivel electrónico **a**. Desde aquí, el ión vuelve a relajar emitiendo fonones a la red hasta alcanzar el mínimo de la parábola. La diferencia de energía  $E_{ab} - E_{ba}$  es lo que se conoce con el nombre de desplazamiento de Stokes,  $\Delta E_{Stokes}$ , y en el modelo que hemos planteado, es fácil comprobar que viene dado por:

$$\Delta E_{Stokes} = M\omega^2 Q_b^2 \quad [B.19]$$

Por otro lado es bastante habitual caracterizar el acoplamiento electrón-red por un parámetro adimensional, conocido con el nombre de factor de Huang-Rhys, que se define, en el modelo de la Figura B.10, como:

$$S = \frac{1}{2} \frac{M\omega^2}{\eta\omega} Q_b^2 \quad [\text{B.20}]$$

De este modo puede indicarse que:

$$\Delta E_{\text{Stokes}} = 2S\eta\omega \quad [\text{B.21}]$$

Con lo cual una medida experimental del desplazamiento de Stokes, conocida la energía de los fonones, nos indica la intensidad del acoplamiento electrón-red.

La transición electrónica entre el nivel **a** y el **b**, se calculará a través del elemento de matriz del operador de transición entre los dos estados  $\psi_{a,n}$  y  $\psi_{b,m}$ . Se aplica el principio de Frank-Condon, que en su formulación cuántica dice que el citado elemento de matriz es independiente de la configuración de la red, lo cual conecta con la formulación clásica que indica que las transiciones se llevan a cabo sin cambio en la coordenada configuracional (transiciones verticales) porque el tiempo en que tienen lugar es más corto que el tiempo de las vibraciones. De este modo se llega a una expresión en la que la probabilidad de transición  $a,n \rightarrow b,m$  es proporcional a la integral de solapamiento de dos niveles vibracionales distintos  $n$  y  $m$ ,  $W_{mn}$ . Cuando la temperatura es suficientemente baja para que esté poblado sólo  $n = 0$ , la forma de la banda vendrá dada por las probabilidades de transición a cada uno de los niveles vibracionales excitados  $m$ , que tienen la expresión:

$$W_{m0} = \frac{e^{-S} S^m}{m!} \quad [\text{B.22}]$$

Se trata de una distribución Pekarian. La forma de la banda de absorción está constituida por varias líneas separadas entre sí  $\hbar\omega$  en energía y con la intensidad relativa gobernada por la expresión anterior. De este modo, cuanto menor sea  $S$ , menor acoplamiento electrón-red, mayor será la intensidad de la línea de cero fonones ( $W_{00}$ ). Para valores grandes de  $S$ , la forma de la banda es aproximadamente gaussiana y su anchura



aumenta. Considerando  $T = 0$ , un cálculo exacto del segundo momento de una función Pekarian da como resultado <sup>21</sup>.

$$\Gamma(0) = 2.36\eta\omega S^{\frac{1}{2}} \quad [\text{B.23}]$$

Al aumentar la temperatura están poblados térmicamente más niveles vibracionales en el nivel electrónico  $a$ . Esto hace que se defina un número  $p = m-n$  que da cuenta del cambio neto de estado vibracional, de manera que la energía de las transiciones de absorción y emisión será  $E_{ab} = E_0 + p \hbar \omega$  y  $E_{ba} = E_0 - p \hbar \omega$ . Donde  $E_0$  es la energía correspondiente a la línea de cero fonones.

En las matrices cristalinas el acoplamiento tiene lugar con muchos modos de vibración y además hay otros factores, como las pequeñas distribuciones de sitios, que impiden observar estructuras como las indicadas, debido a la presencia de un mayor número de líneas que dan un aspecto continuo a la banda experimental.

### ***B.10.2. Probabilidades de Transición***

La cuantificación del campo de radiación y la introducción del formalismo de la interacción radiación-materia a través de los operadores de creación y destrucción de fotones, nos permite aproximarnos al cálculo de las probabilidades que rigen la absorción y emisión de fotones en los iones. En los procesos de interacción radiación-materia existen tres fenómenos a tener en cuenta: la absorción, la emisión estimulada y la emisión espontánea. Los dos primeros dan cuenta de la absorción y emisión de luz con las mismas características que la luz incidente; son dos procesos con el mismo origen cuántico y que dan cuenta del mismo comportamiento del material. El tercero es un proceso de emisión en todas las direcciones del espacio de una radiación de características distintas a la radiación incidente y que está relacionado en su origen con procesos que caracterizan los niveles energéticos de los iones.

---

<sup>21</sup> Henderson R., Imbusch G. F., “*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*”, Oxford: Clarendon Press, 1989.

En la caracterización óptica se mide la absorción y emisión de las muestras. En este segundo caso, la medida que se lleva a cabo es la de la emisión espontánea (suele detectarse a  $90^\circ$  con objeto de evitar la luz directa). La expresión de la probabilidad de absorción y la de emisión estimulada,  $W$ , depende con la energía de los fotones, que debe ser la misma que la de la transición inducida en el material. La expresión de la probabilidad de emisión espontánea,  $A$ , está relacionada con las anteriores a través de las relaciones de Einstein, y es una función de dicha energía elevada a la tercera potencia.

#### *B.10.2.1. Transiciones radiativas*

Los principales mecanismos que dan lugar a las transiciones radiativas en los iones  $3d$ , son las interacciones dipolar eléctrica y dipolar magnética. El operador que representa a la primera es impar, de modo que las transiciones dentro de una configuración  $d^n$  van a estar prohibidas porque todos los niveles de energía del ión tienen la misma paridad (regla de Laporte). El operador bipolar magnético si hace posibles todas las transiciones por tratarse de un operador par. Por otro lado, la regla de selección de spin, no permite ninguna transición entre niveles con distinta multiplicidad de spin.

En los sólidos se puede llevar a cabo la violación de estas reglas de selección debido a varias causas. El acoplamiento spin-órbita hace permitidas las transiciones prohibidas por la regla de selección del spin mediante la mezcla de las funciones de onda de los niveles con distinta multiplicidad de spin. En cuanto a la regla de selección impuesta por la paridad, las transiciones pueden hacerse permitidas mediante dos mecanismos. El primero de ellos es la presencia de una distorsión estática que evite la centrosimetría existente en un entorno  $O_h$ . El segundo es el acoplamiento con modos de vibración impares. Este segundo mecanismo puede entenderse como la presencia de distorsiones dinámicas que rompen instantáneamente el centro de simetría, haciendo posible la transición.

Cuando el mecanismo de acoplamiento con la red es el responsable de las transiciones, se observa un claro aumento de la intensidad de la transición al aumentar la temperatura.

### B.10.2.2. Transiciones no-radiativas

La relajación de un ión desde un estado excitado a un nivel electrónico de energía inferior, puede llevarse a cabo, también, emitiendo fonones a la matriz de modo que puede llegar a no observarse emisión de radiación. En el diagrama configuracional mostrado en la Figura B.10, la probabilidad de transición no-radiativa, según el modelo de Mott, tiene la expresión:

$$A_{NR} = p \exp(-E_A / KT) \quad [B.24]$$

Donde  $E_A$  es la energía de activación y  $p$  es el valor de una probabilidad constante. Esa energía puede definirse sobre el diagrama configuracional de la Figura B.10 como la diferencia en energía entre el punto de corte de las parábolas y el mínimo de la parábola que representa al estado excitado. Cuanto menor sea esta energía, mayor será la probabilidad de transición no-radiativa entre los dos niveles electrónicos. Puede observarse que la menor separación en energía de los mínimos de las dos parábolas hace disminuir el valor de  $E_A$  y, por lo tanto, incrementa la probabilidad de transición no-radiativa. Es fácil comprobar que el aumento del valor de la energía de los fonones (mayor valor de  $\omega$ ) y el mayor acoplamiento electrón-red (mayor valor de  $S$ ), incrementan también la probabilidad de transición no-radiativa.

### B.10.2.3. Transferencia de energía

La intensidad de luminiscencia de un determinado ión puede verse aumentada o disminuida por la coexistencia de éste con otros iones en la matriz sólida. Estos iones pueden ser o no de su misma naturaleza. Se produce la transferencia de energía de un ión, llamado dador o donador, a otro, llamado aceptor, como resultado de una interacción entre estos dos iones que produce cambios en los estados de excitación de ambos iones. Cuando la interacción entre los iones dador y aceptor, es del tipo dipolo-dipolo, la probabilidad de transferencia de energía viene dada por la expresión de Dexter <sup>22</sup>:

$$A_{DA}^{dd} = \frac{3h^4 c^4}{64\pi^5 n^4} \frac{Q_A}{\tau_d R^6} \int \frac{f_D(E) f_A(E)}{E^4} dE \quad [B.25]$$

<sup>22</sup> Dexter D. L., *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 1953.

En esta expresión,  $R$  es la distancia dador- aceptor,  $\tau_d$  es el inverso de la probabilidad de transición radiativa del nivel emisor del dador,  $Q_A$  es la sección transversal integrada de absorción del aceptor, las funciones  $f$  bajo el signo integral son las funciones de forma de línea normalizadas para la emisión del dador y la absorción del aceptor,  $n$  es el índice de refracción del medio y el resto de constantes que figuran en la expresión tienen el significado habitual. Como se desprende de la expresión, la probabilidad de transferencia se incrementa cuanto mayor es el solapamiento de las bandas de emisión y absorción. Esta probabilidad crece también al disminuir la distancia entre el ión dador y aceptor, lo que hace que para transferencia de energía entre iones de la misma clase, el fenómeno se vea incrementado por el aumento en la concentración de iones en la matriz.

La probabilidad total de desexcitación del ión desde el nivel excitado (cuya inversa es el tiempo de vida del nivel), vendrá dada por la suma de las probabilidades de transición radiativa y no-radiativa. Esta última está constituida por la contribución no-radiativa debida a la emisión de fonones a la matriz y por la transferencia de energía dador-aceptor.

### ***B.11. Espectroscopia Mössbauer***

La espectroscopia Mössbauer es una técnica que facilita el estudio de las transiciones entre los diferentes estados de energía de los núcleos de un material a través de la radiación electromagnética que es emitida o absorbida por el material <sup>23</sup>. El efecto Mössbauer, también conocido como Fluorescencia de Resonancia Nuclear fue descubierto por L. Rudolf Mössbauer en 1957. La espectroscopia Mössbauer es muy similar a otras formas típicas de espectroscopía y está probablemente más cercana a la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, debido a que ambas involucran transiciones entre estados nucleares <sup>24</sup>.

Muchos isótopos presentan el efecto Mössbauer, pero el <sup>57</sup>Fe tiene las mejores ventajas para nuestros propósitos. La fuente utilizada para la espectroscopia Mössbauer de <sup>57</sup>Fe es <sup>57</sup>Co, cuyos átomos están colocados en una matriz de rodio con estructura cúbica

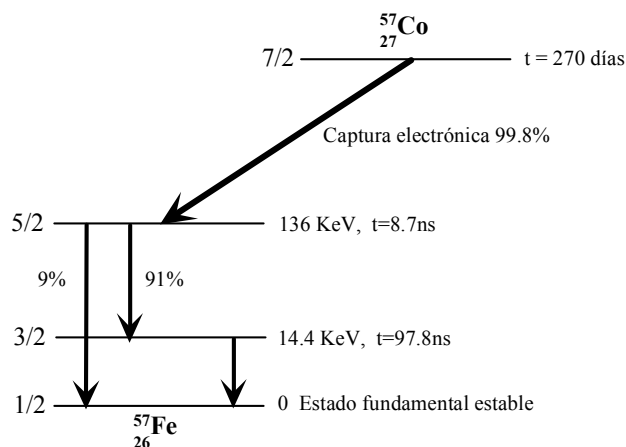
---

<sup>23</sup> Gibb T. C., "*Principles of Mössbauer Spectroscopy*", Chapman & Hall, Londres, 1976.

<sup>24</sup> Cranshaw T. E., Dale B. W., Longworth G. O., Johnson C. E., "*Mössbauer Spectroscopy and its Applications*", Cambridge University Press, Londres, 1985.

para dotar a los núcleos de un entorno lo más simétrico posible. De este modo, la línea de emisión es única y estrecha. En la Figura B.11 se muestra el esquema del decaimiento radioactivo y la correspondiente radiación emitida por esta fuente.

El cobalto tiene una carga nuclear positiva de 27. El núcleo captura un electrón de la capa K, reduciendo la carga a 26 y decae al nuevo estado fundamental emitiendo tres rayos  $\gamma$  a energías de 14.4 KeV, 122 KeV y 136 KeV. La captura del electrón deja un hueco en la capa electrónica, el cual se llena, inmediatamente, produciendo rayos X de energía 6 KeV y menores. Los rayos  $\gamma$  de 14.4 KeV son los utilizados en el efecto Mössbauer. La transición con energía de 122 KeV no finaliza en el nivel fundamental, y los rayos  $\gamma$  de 136 KeV son muy energéticos para el efecto deseado.



**Figura B.11** Esquema de la desintegración radioactiva de  $^{57}\text{Co}$ .

Para observar el efecto Mössbauer, debemos cambiar la energía de los rayos  $\gamma$  en una pequeña cantidad. Podemos usar para ello el efecto Doppler. En lugar de un ensanchamiento Doppler debido a la agitación térmica, podemos utilizar un cambio Doppler coherente o modulación Doppler, proporcionando a la fuente una velocidad conocida. La anchura de línea de la fuente y la anchura de línea del absorbente se solapan en una cantidad diferente para cada velocidad.

La espectroscopia Mössbauer se utilizó en geometría de transmisión en la región paramagnética, usando un espectrómetro convencional de aceleración constante con una fuente de  $^{57}\text{Co}$ -Rh. La velocidad calibrada mediante una lámina de  $\alpha$ -Fe como material estándar. Las medidas se han realizado en el Servicio General de Espectroscopia Mössbauer (SGIker) de la UPV/EHU, en Leioa.

### ***B.12. Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica***

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica utilizada para el estudio de compuestos con electrones desapareados (aquéllos que no están en estado singlete). Esta técnica puede usarse para definir la distribución de un electrón desapareado en una molécula y, en cierta medida, decidir la extensión en que los electrones están desapareados. Asimismo, la espectroscopia de RPE puede proporcionar información sobre los niveles de energía de los compuestos estudiados.

Esta técnica se basa en el hecho de que el espín de un electrón puede adoptar dos orientaciones a lo largo de la dirección definida por el campo magnético aplicado,  $H$ . Esta ruptura de la degeneración de espín da lugar a una diferencia de energía entre los estados  $m_s = +1/2$  y  $-1/2$  (estados Zeeman) y siendo su valor:

$$\Delta E = g \mu_B H \quad [B.26]$$

donde:  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr electrónico,  $H$  es el campo magnético exterior aplicado,  $g$  es el factor de Landé.

El valor de  $g$  es una constante característica para cada sustancia. Para un electrón libre tiene el valor  $g_e = 2.0023$ , siendo una de las constantes físicas conocidas más precisas. El símbolo  $g$  se utiliza cuando los electrones interactúan con otras partículas, en cuyo caso  $g \neq g_e$ .

Para la mayoría de los sistemas simples, con un sólo electrón desapareado, la resonancia tiene lugar en un campo de unos 3000G, si  $\nu$  vale aproximadamente 9GHz. Las energías de los dipolos magnéticos en un campo magnético considerado como típico son tales que requieren frecuencias de radiación en la región de microondas.

El factor  $g$  de una sustancia difiere del valor  $g_e$  en una cantidad que depende de la capacidad de campo aplicado para inducir campos magnéticos locales. De esta forma, puede considerarse la cantidad  $(g/g_e)B$  como una modificación del campo aplicado que tiene en cuenta cualquier campo inducido localmente. Si  $g > g_e$ , el campo local es mayor que el aplicado; mientras que si  $g < g_e$ , dicho campo es menor. El signo y la magnitud de los campos locales inducidos dependen de la separación de los niveles de energía del

compuesto a estudio. Cuanto menor sea la separación entre ellos, más fácil le resultará al campo aplicado inducir la circulación de los electrones y, en consecuencia, producir el campo magnético local.

El valor de  $g$  puede medirse teniendo en cuenta el valor del campo aplicado necesario para alcanzar la absorción de resonancia a una determinada frecuencia de microondas. Si la muestra es un monocristal, el valor de  $g$  se puede medir a lo largo de las diferentes direcciones y, por lo tanto, puede utilizarse para deducir la simetría del compuesto. La anisotropía de  $g$  proviene, fundamentalmente, del acoplamiento del momento angular de espín con el momento asociado a los electrones que se mueven en los orbitales moleculares. Así, los efectos del momento orbital se incorporan al valor de  $g$ , que, consecuentemente, varía con la dirección de medida y que, además, es anisotrópico.

Los estudios de RPE proporcionan información sobre la geometría del entorno de los iones paramagnéticos, así como sobre la existencia de posibles interacciones magnéticas entre los mismos.

El espectro de RPE, sobre muestra policristalina, de la fase  $\text{Mn}_2(\text{HPO}_3)\text{F}_2$ , se ha registrado en un espectrómetro Bruker ESP300, operando en banda Q y banda X, equipado con un criostato de nitrógeno y de helio de flujo continuo. El espectro se obtuvo variando el campo magnético a frecuencia constante cuyo valor se ha medido mediante un frecuenciómetro de microondas Hewlett-Packard 5352B. El campo magnético se midió con un Gaussómetro Bruker ERO35M NMR. Estos equipos están adscritos a los Servicios Generales de Investigación (SGiker) de la UPV/EHU.

### ***B.13. Susceptibilidad Magnética***

La estructura cristalina de los materiales está en el origen de determinados comportamientos magnéticos, no sólo como soporte de la estructura magnética (disposición en cuanto a posiciones y direcciones de los momentos magnéticos en la red cristalina), sino influyendo en los mecanismos de imanación, mediante la anisotropía cristalina y, por lo tanto, condicionando el carácter magnético de los materiales.

La caracterización magnética a nivel macroscópico la proporcionan la imanación  $\mathbf{M}$  y la susceptibilidad magnética  $\chi$  que indican cómo responde un material a la acción de un campo magnético externo  $\mathbf{H}$ . La susceptibilidad magnética se define como la imanación de un material por unidad de campo aplicado.

Debido a los efectos anisotrópicos en un material cristalino, la susceptibilidad dependerá de la dirección del campo aplicado  $H$  con respecto a los ejes cristalográficos.

En todos los átomos existe un efecto diamagnético que proviene de la acción del campo sobre las órbitas electrónicas y es varios órdenes de magnitud inferior a otros efectos, por lo que sólo es reseñable cuando éstos no existen, es decir, cuando no existe momento magnético intrínseco, dando lugar a un valor de  $\chi < 0$ . En cierto modo, el diamagnetismo se manifiesta por la ausencia de magnetismo.

El material paramagnético, ( $\chi > 0$ ), es aquel que teniendo los momentos inicialmente desordenados, tiende a ordenarse bajo la acción del campo magnético que debe vencer los efectos térmicos que tenderán a desordenar el material al aumentar la temperatura. El comportamiento general viene dado por las expresiones:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_V \mu^2}{3k_B T} \kappa_m \mu_0 \quad [\text{B.27}]$$

donde:  $N_V$  es el número de dipolos por unidad de volumen,  $\mu$  es el momento bipolar magnético,  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $\kappa_m = 1 + c_m$  es la permeabilidad relativa comparada con el espacio libre, y  $\mu_0$  es la permeabilidad en el vacío ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ JC}^{-2}\text{s}^2 \rightarrow \text{m}^{-1}\text{T}^2\text{J}^{-1}\text{m}^3$ ).

Cuando el campo magnético externo  $\mathbf{H}$  es pequeño y la temperatura  $T$  es elevada, se obtiene la conocida ley de Curie:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \geq 0 \quad [\text{B.28}]$$

siendo  $C$  la constante de Curie ( $C = NV\mu_{\text{ef}}^2/3k_B$ ). La determinación de esta constante permite una estimación inmediata del momento efectivo  $\mu_{\text{ef}}$ , a partir de las medidas experimentales. En muchos casos, en ausencia de campo magnético existe un orden entre



momentos magnéticos debido a la existencia de la interacción de canje. Este ordenamiento permanece en tanto en cuanto la temperatura sea suficientemente baja para que el desorden térmico no supere el ordenamiento. Esta temperatura es la temperatura de Curie (si el ordenamiento es paralelo, ferromagnetismo), o de Neel (si el ordenamiento es antiparalelo, antiferromagnetismo).

Un compuesto ferromagnético se comporta para  $T > T_c$  según la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad [\text{B.29}]$$

donde  $\theta$ , de signo positivo en este caso, es la constante de Weiss y está relacionada con la intensidad de las interacciones de canje.

Análogamente, la susceptibilidad magnética  $\chi_m$  de una sustancia antiferromagnética se ajusta a la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de Neel, siendo  $\theta$  de signo negativo. Los compuestos antiferromagnéticos muestran un máximo de susceptibilidad ligeramente por encima de la temperatura de Neel. Por debajo de este valor,  $\chi_m$  decrece según disminuye la temperatura.

Las medidas de susceptibilidad magnética se han llevado a cabo entre 2 o 5 K y 300 K, utilizando un magnetómetro SQUID (MPMS-7T, Quantum Design), que suministra el campo magnético mediante una bobina superconductora que alcanza un campo máximo de 7 Teslas. El sistema de regulación de temperatura, permite trabajar hasta 1.4 K, con una estabilidad de hasta  $\pm 0.02$  K (Servicio General de Medidas Magnéticas, UPV/EHU y Universidad de Cantabria).

Las medidas de imanación frente al campo se han llevado a cabo en un magnetómetro CFMS (Cryogenic Ltd.), con imán superconductor de 14T, y refrigerado con circuito cerrado de He (Servicio General de Medidas Magnéticas, UPV/EHU). La evolución de la imanación con el campo aplicado, así como su comparación con la esperada para un ión paramagnético, nos permite estudiar el carácter de la interacción magnética, así como su origen.

### ***B.14. Calor Específico***

Las medidas de calor específico se han realizado en el sistema PPMS, fabricado por QUANTUM DESIGN (QD) Ltd, en el Departamento CITIMAC de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

Las medidas de calor específico,  $C_p$ , (Capacidad calorífica por unidad de masa) de los sólidos cristalinos permiten obtener información acerca de la energía asociada a las transiciones magnéticas, principalmente a bajas temperaturas.

La capacidad calorífica de un sólido está determinada esencialmente por las vibraciones atómicas en torno a sus posiciones de equilibrio. La capacidad calorífica de un sólido viene determinada por la variación del calor con la temperatura a presión constante. Es decir, se somete al compuesto a una variación de temperatura, determinando el calor que emite o absorbe el compuesto en estudio.

En este caso, la técnica utilizada para realizar las medidas se basa en el método de relajación a presión constante, que determina el calor suministrado y retirado de la muestra mientras se monitoriza el cambio resultante en su temperatura. En estas condiciones:

$$C = C_p = (dQ/dT)_p \quad [B.30]$$

La contribución al calor específico de las medidas realizadas viene dada por la suma de dos componentes diferentes. La contribución calorífica debida a la vibración de la red, y la misma relacionada con la energía asociada a las transiciones o fenómenos magnéticos que ocurren en la estructura cristalina a bajas temperaturas.

Comúnmente, para estructuras cristalinas con baja simetría y no monoatómicas la contribución al calor específico de la red cristalina se determina mediante el polinomio:

$$C_{red} = AT^3 + BT^2 \quad [B.31]$$

El polinomio mostrado se ajusta a la parte de altas temperaturas de la medida, en la cual la contribución magnética es despreciable. Una vez obtenidos los valores de las constantes A y B, se resta la contribución de la red a la contribución total de la medida, consiguiendo aislar la variación del calor asociada a los fenómenos magnéticos.

En función de la geometría del máximo asociado a la transición magnética se puede estimar la dimensionalidad del acoplamiento magnético. A partir de la variación del calor específico se determina la variación de la entropía:

$$S_{mag} = \int_0^T \frac{C_{mag}(T)}{T} dT \quad [B.32]$$

El valor máximo de la misma debe coincidir con el valor teórico que se obtiene a partir de la expresión:

$$S_{mag} = 3R \ln(2S+1) \quad [B.33]$$

Donde S= espín del catión electrónico y R=8.3145Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> (cte. de los gases). El valor de la entropía alcanzará el máximo a la temperatura a la cual las interacciones magnéticas sean despreciables, es decir se puede estimar la existencia de ordenes magnéticos de corto alcance.

### ***B.15. Catálisis***

Dada la importancia que la catálisis tiene en la industria química (tanto a gran escala como en química fina) y la capacidad que poseen los elementos de transición como el vanadio para catalizar diversas reacciones orgánicas, algunos de los materiales que se presentan en esta memoria se han probado como catalizadores. La reacción elegida ha sido la oxidación de tioéteres.

#### ***B.15.1. Oxidación de tioéteres***

Las fases de V(III) con plantillas orgánicas que se describen en esta memoria son susceptibles de ser utilizadas como catalizadores en reacciones de oxidación. Se utilizó un tioéter como sustrato, ya que estos compuestos tienen gran interés tanto en el campo de la síntesis orgánica como en biología y bioquímica.

En los sistemas biológicos es frecuente encontrar compuestos que contienen azufre y tienen un papel importante en la actividad de determinadas enzimas, que pueden ser desactivadas por especies oxigenadas activas. Las reacciones de azufre con oxígeno son

muy complejas debido al número de estados de oxidación que puede presentar el azufre, lo que da lugar a gran cantidad de intermedios y productos<sup>25</sup>. Por otra parte, los sulfóxidos quirales son auxiliares importantes en la síntesis asimétrica, y pueden ayudar a la formación de nuevos centros estereogénicos y eliminarse, posteriormente, de forma fácil. Los sulfóxidos se encuentran también en moléculas con actividad biológica, que tienen gran importancia en la industria farmacéutica. El uso de sulfóxidos como intermedios de síntesis se ha visto frenado por la dificultad que supone su preparación, especialmente cuando se trata de dialquil- y diarilsulfóxidos.

Una cuestión a tener en cuenta es la quimioselectividad de la reacción, siendo frecuente en los sistemas probados la sobreoxidación del sulfóxido a sulfona. La selectividad de un catalizador en este tipo de reacciones respecto al producto intermedio de reacción suele medirse cuando la conversión del sustrato es del 70 % ya que, a valores superiores de conversión resulta habitual que la selectividad disminuya y se produzca una sobreoxidación del sulfóxido a sulfona.

No se conoce con exactitud la naturaleza de la especie catalítica ni se ha podido encontrar en la bibliografía ningún artículo referente a la elucidación de la naturaleza de los complejos que se pueden formar en la reacción entre compuestos de vanadio y peróxido de hidrógeno. Sin embargo, es un hecho conocido que el vanadio en combinación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acelera la hidrólisis de fosfatos en sistemas acuosos. Estos datos sugieren la formación de un peroxo-derivado del tipo M-O-O que sería el responsable de la reacción .

Para la oxidación de tioéteres se ha propuesto el siguiente mecanismo: en primer lugar se producirá la activación del hidroperóxido por coordinación con el centro metálico para formar una especie peroxo. El oxígeno coordinado al metal presentará un marcado carácter electrófilo, por lo que será fácilmente atacado por el sulfuro. Una vez formado el sulfóxido, el átomo de azufre sigue poseyendo un par de electrones disponibles para atacar nucleofílicamente de nuevo al oxígeno peroxídico y originar la formación de la correspondiente sulfona, que suele ser el principal subproducto de la reacción. Aunque también sería aplicable un mecanismo radicalico para el proceso de oxidación, no se ha

---

<sup>25</sup> Shen C., Foote C. S., Gu C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3015, 1992.

<sup>26</sup> Matteucci M., Valía G., Bradley M., *Org. Lett.*, **5**, 235, 2003.

observado al estudiar los productos obtenidos ninguna especie tipo disulfuro, por lo que este mecanismo puede descartarse.

### ***B.16. Cromatografía de gases***

En la cromatografía de gases, la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elusión se produce por flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de la mayor parte de los tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas de analito: su única función es la de transportar el analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografía de gases, la de gas-sólido (GSC) y la de gas-líquido (GLC). La que se ha empleado en este trabajo ha sido esta última, que presenta un gran número de aplicaciones en todos los campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente de gases (GC).

La cromatografía de gas-líquido, se basa en la distribución del analito entre una fase móvil y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. El concepto de cromatografía gas-líquido fue enunciado por primera vez en 1941 por Martín y Singe, quienes fueron también los responsables del desarrollo de la cromatografía de distribución líquido-líquido. Sin embargo, tuvo que pasar más de una década para que se demostrara, experimentalmente, la importancia de la cromatografía gas-líquido<sup>27</sup>. Tres años más tarde, en 1955, apareció en el mercado el primer aparato comercial para cromatografía gas-líquido y desde entonces las aplicaciones de esta técnica han crecido de manera espectacular<sup>28-30</sup>.

Para evaluar la importancia de la GLC, es necesario distinguir entre los dos papeles que desempeña esta técnica. El primero, como herramienta para realizar separaciones: resulta inmejorable cuando se aplica a muestras orgánicas complejas, a organometálicas o

---

<sup>27</sup> Jones A., Marín A. J., *Analys.*, **77**, 915, **1952**.

<sup>28</sup> Willet J., "*Gas Chromatography*", Wiley, **1987**.

<sup>29</sup> Jennings W. E., Mittleheldt., Stremple, "*Analytical Gas Chromatography*", Academic Press, San Diego (California), **1997**.

<sup>30</sup> Grob R. L., Barry E. F., "*Modern Practice of Gas Chromatography*", John Wiley and Sons, Hoboken (Nueva Jersey), **2004**.

a sistemas bioquímicos. El segundo, una función claramente distinta, es la de proporcionar un medio para llevar a cabo un análisis. En este caso, se emplean los tiempos o volúmenes de retención para la identificación cualitativa, mientras que las alturas de los picos o sus áreas dan información cuantitativa. Esta última ha sido la finalidad con la que se ha utilizado esta técnica en el desarrollo del trabajo que se presenta.

Con fines cualitativos, la cromatografía gas-líquido es una técnica mucho más limitada que la mayoría de los métodos espectroscópicos. En consecuencia, existe una tendencia importante en este campo a combinar la capacidad de fraccionamiento de la GLC con las propiedades para la identificación que tienen otras técnicas como la espectroscopia de masas, el infrarrojo y la resonancia magnética nuclear.

Para los experimentos realizados durante esta investigación se ha utilizado un cromatógrafo Hewlett-Packard 5980 II, con un detector de ionización de llama y una columna cross-linked de metilsilicona (mezcla de metilsilicona (ov-170) y permeticioextrina como fases estacionarias)<sup>31</sup>, perteneciente al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC.

---

<sup>31</sup> Miranda E., Sanchez F., Sanz J., Jiménez M. I., Martínez-Castro I., *J. High Resol. Chromatogr.*, **21**, 225, 1998.

---

---

## ***BIBLIOGRAFÍA***

---

---





## INTRODUCCIÓN

- Alberti G., Constantino U., Giulietti R., *Gazzetta Chimica Italiana*, **113(9-10)**, 547, **1983**.
- Alberti G., Constantino U., Vivani R., Zappelli P., Rossodivita A., Bassignani L., *Eur. Pat. Appl.*, EPXXDW EP 469682 A1 19920205, 16 pp., **1992**.
- Alberti G., Vivani R., Antonini V. C., Zappelli P., Riocci M., *Eur. Pat. Appl.*, EPXXDW EP 736539 A2 19961009, 23 pp., **1996**.
- Allionetti S., Cavan F., Trifiro T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **38**, 413, **1996**.
- Asai N., Mouri Y., Kani Y., *Bosei Kanri*, **42(2)**, 49, **1998**.
- Atfield M. P., Morris R. E., Cheetham A. K., *Acta Crystallogr.*, **C50(7)**, 981, **1994**.
- Avduevskaya K. A., Mironova V. S., Demidova T. A., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **10(11)**, 2052, **1974**.
- Avduevskaya K. A., Mironova V. S., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **10(7)**, 1364, **1974**.
- Avduevskaya K. A., Mironova V. S., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **14(8)**, 2046, **1969**.
- Avduevskaya K. A., Rozanov I. A., Mironova V. S., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **13(10)**, 1884, **1977**.
- Bai H-Y., Ma J-F., Yang J., Liu B., Zhang L-P., Ma J-C., Liu Y-Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **(36)**, 5709, **2010**.
- Barrer R. M., “*Zeolites and Clays Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*”, Academic Press, London, **1978**.
- Bazán B., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, **2003**.
- Berrocal T., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, **2008**.
- Bleyer B., Muller Br., *Z. Anorg. Chem.*, **79**, 263, **1913**.
- Bonavia G., DeBord J., Haushalter R. C., Rose D., Zubieta J., *Chem. Mater.*, **7(11)**, 1995, **1995**.
- Breck D. W., “*Zeolites Molecule Sieves: Structure, Chemistry and Use*”, John Wiley & Sons, New York, **1974**.
- Byrappa K., Yoshimura M., “*Handbook of Hydrothermal Technology*”, Hard Cover, New York, **2001**.
- Cavellec M., Riou D., Greneche J. M., Ferey G., *Inorg. Chem.*, **36**, 2181, **1997**.
- Centi G., Trifiro F., *Appl. Catal.*, **143**, 3, **1996**.
- Chakir N., Jazouli A. E., de Waal D., *Mater. Res. Bull.*, **38**, 1773, **2003**.
- Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3268, **1999**.
- Chen G., Su H., Yu J., Yang Y., Zhao Y., Fu Z., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635(9-10)**, 1463, **2009**.
- Chen L., Bu X., *Inorg. Chem.*, **45(12)**, 4654, **2006**.
- Chen W., Li N., Xiang S., *J. Solid State Chem.*, **177(9)**, 3229, **2004**.
- Cheng C-C., Chang W-K., Chiang R-K., Wang S-L., *J. Solid State Chem.*, **183(2)**, 304., **2010**.
- Cheng S., Clearfield A., *Appl. Catal.*, **26(1-2)**, 91, **1986**.
- Cheng S., Shih R-J., *U. S.*, USXXAM US 5616749 A 19970401, 19 pp., **1997**.
- Chretien A., Kraft J., *Compt. Rend.*, **204**, 1736, **1937**.
- Chung U-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Jubera V., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **178(9)**, 2913, **2005**.
- Chung U-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Garitaonandia J. S., Chapman J. P., Arriortua M. I., *J. Solid State Chem.*, **177(8)**, 2705, **2004**.
- Chung U-C., Mesa J. L., Pizarro J. L., Rodríguez Fernández J., Sánchez Marcos J., Garitaonandia J. S., Arriortua M. I., Rojo T., *Inorg. Chem.*, **45(22)**, 8965, **2006**.
- Chung U-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, **2005**.
- Colton R. H., Henn D. E., *J. Chem Soc., A*, **1971**, 1207, **1971**.
- Constantino U., Marmottini F., Vivani R., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **8(4-5)**, 713, **1990**.
- Corbridge D. E. C., *Acta Crystallogr.*, **9**, 991, **1956**.

- Davies C. G., Donaldson J. D., Simpson W. B., *J. Chem. Soc., A*, 3, 417, 1969.
- De Bord J. R. D., Reiff W. M., Warren C. J., Haushalter R., Zubieta J., *Chem. Mater.*, 9, 1994, 1997.
- de Jongh L. J., van Amstel W. D., Miedema A. R., *Physica*, 58, 277, 1972.
- Demazeau G., *J. Mater. Chem.*, 9, 15, 1999.
- Dong B., Peng J., Tian A., Sha J., Li L., Liu H., *Electrochim. Acta*, 52, 3804, 2007.
- Dong Z., Yan Y., Li Y., Li J., Yu J., Xu R., *Inorg. Chem.*, 14(5), 727, 2011.
- Dong Z., Zhao L., Liang Z., Chen P., Yan Y., Li J., Yu J., Xu, R., *Dalton T.*, 39, 5439, 2010.
- Ebert M., Eysseltova J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 35(2), 545, 1970.
- Ebert M., Grospietsch J., *Chemické Zvesti*, 22(8), 578, 1968.
- Ebert M., Kavan L., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 41(1), 23, 1976.
- Ebert M., Kavan L., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 44(9), 2737, 1979.
- Ebert M., Kavan L., *Monatshefte fuer Chemie*, 106(6), 1499, 1975.
- Ebert M., Kavan L., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 33(1-2), 77, 1978.
- Ebert M., Pacl Z., *Monatshefte fuer Chemie*, 95(1), 89, 1963.
- Ebert M., Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 26, 753, 1961.
- Ebert M., Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 25, 2435, 1960.
- Ebert M., Vojtisek P., Eysseltova J., *Z. Chem.*, 19(7), 26, 1979.
- Ensling J., Guetlich P., Schmidt R., Kniep R., *Inorg. Chem.*, 33(16), 3595, 1994.
- Escobal J., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2002.
- Fan J., Yee G. T., Wang G., Hanson B. E., *Inorg. Chem.*, 45(2), 599, 2006.
- Fang Q-R., Zhu G-S., Ji Y-Y., Ye J-W., Xue M., Yang, H., Wang, Y., Qiu, S-L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 6628, 2007.
- Feng J-D., Shao K-Z., Tang S-W., Wang R-S., Su Z-M., *CrystEngComm*, 12(5), 1401, 2010.
- Férey G., *Chem. Mater.*, 13, 3084, 2001.
- Férey G., Taulelle F., Loiseau T., Lacore P., *J. Solid State Chem.*, 105, 179, 1993.
- Fernández R., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2009.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T., *Mater. Res. Bull.*, 42(3), 544, 2007.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Chung U-C., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, 178(11), 3554, 2005.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Clemente-Juan J. M., Coronado E., Arriortua M. I., Rojo T., *Inorg. Chem.*, 45(8), 3240, 2006.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Garitaonandia J. S., Arriortua M. I., Rojo T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 977, 2004.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41(19), 3683, 2002.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Chem. Mater.*, 15(5), 1204, 2003.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Chem. Mater.*, 14(5), 2300, 2002.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Olazcuaga R., Rojo T., *Chem. Mater.*, 12(8), 2092, 2000.
- Fernández-Armas S., Mesa J. L., Pizarro J. L., Peña A., Chapman J. P., Arriortua M. I., *Mater. Res. Bull.*, 39(11), 1779, 2004.
- Fernández-Armas S., Pizarro J. L., Mesa J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Olazcuaga R., Rojo T., *Inorg. Chem.*, 40(14), 3476, 2001.
- Fernández-Armas S., Pizarro J. L., Mesa J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., *Int. Inorg. Mat.*, 3(4-5), 331, 2001.

- Fernández-Armas S., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2003.
- Fletcher A. J., Cussen E. J., Prior T. J., Rosseinsky M. J., Kepert C. J., Thomas K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10001, 2001.
- Forster P. M., Thomas P. M., Cheetham A. K., *Chem. Mater.*, **14**, 17, 2002.
- Forsyth J. B., Wilkinson C., Paster J. S., *Phys. Condens Mater.*, **2**, 8381, 1990.
- Frommer S., Handler W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **153**, 135, 1926.
- Frommer S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **153**, 134, 1926.
- Fu W., Liang G., Sun Y., *Polyhedron*, **25(13)**, 2571, 2006.
- Fu W., Wang L., Shi Z., Li G., Chen X., Dai Z., Yang L., Feng S., *Cryst. Growth Des.*, **4(2)**, 297, 2004.
- Galasso F. S., “*Perovskites and High-Tc Superconductors*”, Gordon & Baeach, New York, 1990.
- Gándara F., Medina M. E., Snejko N., Gómez-Lor B., Iglesias M., Gutiérrez-Puebla E., Monge M. A., *Inorg. Chem.*, **47**, 6791, 2008.
- García H., *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, **33**, 2004.
- Giudice C. A., del Amo B., *CONICET, Argent. Anales-CIDEPINT*, **61**, 1993.
- Giudice C. A., del Amo B., *Corros. Rev.*, **14(1-2)**, 35, 1996.
- Giudice C. A., del Amo B., *Eur. Coat. J.*, **7-8**, 492 1994.
- Glaser H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **153**, 130, 1926.
- Gulians V. V., Benziger, J. B., Sundaresan S., *Chem. Mater.*, **7(8)**, 1485, 1995.
- Gyotoku T., Kamemizu H., Watanabe T., Park K., Hayashi K., Lijima M., Wakamatsu N., Adachi M., Goto T., Doi Y., Moriwaki Y., Kubo F., *Shika Zairyo Kikai*, **20(3)**, 165, 2001.
- Halime I., Bezgour A., Fahim M., Dusek M., Fejfarova K., Lachkar M., El Bali B., *J. Chem. Crystallogr.* **41(2)**, 223, 2011.
- Hamchaoui F., Alonzo V., Roisnel T., Rebbah H., Le Fur E., *Acta Crystallogr.*, **C65**, i33, 2009.
- Handlovic M., *Acta Crystallogr. B*, **25**, 227, 1969.
- Harrison W. T. A., *Inorg. Chem.*, **10(7)**, 833, 2007.
- Harrison W. T. A., Phillips M. L. F., Nenoff T. M. *J. Chem. Soc., Dalton T.* (17), 2459, 2001.
- Harrison W. T. A., Phillips M. L. F., Stanchfield J., Nenoff T. M., *Inorg. Chem.*, **40(5)**, 895, 2001.
- Harrison W. T. A., *Solid State Sci.*, **5(2)**, 297, 2003.
- Harrison W. T. A., *Solid State Sci.*, **8(3-4)**, 371, 2006.
- Harrison W. T. A., Yeates R. M., Phillips M. L. F., Nenoff T. M., *Inorg. Chem.*, **42(5)**, 1493, 2003.
- Hartmann M., Kevan L., *Chem. Soc. Rev.*, **99**, 635, 1999.
- Hawthorne F. C., *Can. Mineral.*, **17**, 93, 1979.
- He J., Yang X., Evans D. G., Duan X., *Mater. Chem. Phys.*, **77**, 270, 2002.
- Hu L., Fan J., Slebodnick C., Hanson B. E., *Inorg. Chem.*, **45(19)**, 7681, 2006.
- Huang L., Song T., Fan Y., Yang L., Wang L., H., Zhang L., Wang L., Xu J., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **132**, 409, 2010.
- Huang L., Song T., Fan Y., Zhang L., Yang H., Tian Z., Wang L., *Inorg. Chim. Acta*, **362(9)**, 3030, 2009.
- Huang L., Song T., Shi S., Tian Z., Wang L., Zhang L., *J. Solid State Chem.*, **181(6)**, 1279, 2008.
- Huang L., Song T., Zhang L., Chen Y., Jiang J., Xu J., Wang L., *CrystEngComm*, **12(7)**, 2198, 2010.
- Huo Q., Xu R., Li S., Ma Z., Thomas J. M., Jones R. H., Chippindale A. M., *Chem. Commun.*, 875, 1992.
- Jing X., Zhang L., Gong S., Li G., Bi M., Huo Q., Liu Y., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **116(1-3)**, 101, 2008.
- *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 09020507, 12 pp., 1997.
- *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 58084109 A2 19830520, 10 pp., 1983.
- Kani Y., Kanai H., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 08217911 A2 19960827, 5 pp., 1996.

- Kani Y., Kato C., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 08198609 A2 19960806, 7 pp., 1996.
- Kauzlarich S. M., Dorhout P. K., Honig J. M., *J. Solid State Chem.*, **149**, 3, 2000.
- Kepert C. J., *Chem. Commun.*, 695, 2006.
- Kessler H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **52**, 17, 1989.
- Khan M. I., Tabussum S., Marshall C. L., Neylon M. K., *Catal. Letters*, **112**, 1, 2006.
- Kissick J. L., Cowley A. R., Chippindale A. M., *J. Solid State Chem.*, **167**, 17, 2002.
- Kitaura R., Seki K., Akiyama G., Kitagawa S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 428, 2003.
- Komatsuzaki S., Uematsu T., Narahara T., *Lubrication Engineering*, **52**(3), 259, 1996.
- Komissarova L. N., Mel'nikov P. P., Chernova N. A., *J. Less Common Met.*, **13**(3), 253, 1967.
- Lai Y-L., Lii K-H., Wang S-L., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**(17), 5350, 2007.
- Larrañaga A., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2004.
- Li G., Xing Y., Liu Y., Liu X., Xu N., Song S., *Z. Anorg Allg. Chem.*, **634**(5), 916, 2008.
- Li G., Xing Y., Song S., *J. Solid State Chem.*, **181**(4), 943, 2008.
- Li H., Zhang L., Liu L., Jiang T., Yu Y., Li G., Huo Q., Liu Y., *Inorg. Chem. Comm.*, **12**(10), 1020, 2009.
- Li J., Li L., Liang J., Chen P., Yu J., Xu Y., Xu R., *Cryst. Growth Des.*, **8**(7), 2318, 2008.
- Li N., Ma Y., Xiang S., Guan N., *Chem. Mater.*, **18**, 975, 2006.
- Liang J., Li J., Yu J., Chen P., Fang Q., Sun F., Xu R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**(16), 2546, 2006.
- Liang J., Li J., Yu J., Chen P., Li L., Xu R., *J. Solid State Chem.*, **179**(7), 1977, 2006.
- Liang J., Li J., Yu J., Pan Q., Fang Q., Xu R., *J. Solid State Chem.*, **178**(9), 2673, 2005.
- Lii K. H., Huang Y. F., Zima V., Huang C. Y., Lin H. M., Jiang Y. C., Liao F. L., Wang S. L., *Chem. Mater.*, **10**, 2599, 1998.
- Lin Z., Nayek H. P., Dehnen S., *Inorg. Chem.*, **48**(8), 3517, 2009.
- Lin Z., Nayek H. P., Dehnen S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **126**(1-2), 95, 2009.
- Lin Z., Nayek H. P., Dehnen S., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635**(15), 2391, 2009.
- Lin Z-E., Fan W., Gao F., Chino N., Yokoi T., Okubo T., *Cryst. Growth Des.*, **6**(11), 2435, 2006.
- Lin Z-E., Fan W., Gao F., Chino N., Yokoi T., Okubo T., *J. Solid State Chem.* **179**(3), 723, 2006.
- Lin Z-E., Zhang J., Zheng S-T., Yang G-Y., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (5), 953, 2004.
- Lin Z-E., Zhang J., Zheng S-T., Yang G-Y., *J. Mater. Chem.*, **14**(10), 1652, 2004.
- Liu C-Z., Zhu G-S., Jin Z., Xue M., Sun F-X., Fang Q-R., Qiu S-L., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **28**(10), 1826, 2007.
- Liu L., Zhang L-r., Wang X-f., Li G-h., Liu Y-l., Pang W-q., *Dalton T.*, (15), 2009, 2008.
- Liu W., Chen H-H., Yang X-X., Zhao J-T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (5), 946, 2005.
- Liu X., Xing Y., Liu X., *CrystEngComm.*, **12**(2), 383, 2010.
- Liu X., Xing Y., Wang X., Xu H., Liu X., Shao K., Su Z., *Chem. Comm.*, **46**(15), 2614, 2010.
- Loiseau T., Riou D., Tautelle F., Férey, G., "Zeolites and Related Microporous Materials; State of the Art", Elsevier, New York, 1994.
- Loub J., Paulus H., *Acta Crystallogr.*, **B37**(5), 1106, 1981.
- Lu A., Song H., Li N., Xiang S., Guan N., Wang H., *Chem. Mater.*, **19**(17), 4142, 2007.
- Lubenets S. V., Natsik V. D., Fomenik L. S., *Low Temp. Phys.*, **30**(5), 345, 2004.
- MacIntire W. H., Winterberg S. H., Hardin L. J., Sterges A. J., Clements L. B., *Agronomy Journal*, **42**, 543, 1950.
- Mandal S., Banerjee D., Bhat S. V., Pati S. K., Natarajan S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (9), 1386, 2008.
- Mandal S., Chandra M., Natarajan S., *Inorg. Chem.*, **46**(19), 7935, 2007.
- Mandal S., Green M. A., Natarajan S., *Curr. Sci. India*, **89**(11), 1899, 2005.
- Mandal S., Green M. A., Pati S. K., Natarajan S., *J. Mater. Chem.*, **17**(10), 980, 2007.

- Mandal S., Natarajan S., *Chem. Eur. J.*, **13**(3), 968, 2007.
- Mandal S., Natarajan S., *Inorg. Chem.*, **47**(12), 5304, 2008.
- Mandal S., Natarajan S., *J. Solid State Chem.*, **178**(7), 2376, 2005.
- Mandal S., Natarajan S., *Solid State Sci.*, **8**(3-4), 388, 2006.
- Mandal S., Pati S. K., Green M. A., Natarajan S., *Chem. Mater.* **17**(11), 2912, 2005.
- Mandal S., Pati S. K., Green M. A., Natarajan S., *Chem. Mater.*, **17**(3), 638, 2005.
- Marcos M. D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D., *Solid State Ionics*, **63-65**(1-4), 87, 1993.
- Marcos M. D., Gómez-Romero P., Amorós P., Sapina F., Beltrán-Porter D., Navarro R., Rillo C., Lera F., *J. Appl. Phys.*, **67**(9, Pt. 2B), 5998, 1990.
- McCoy F. C., Eckert G. W., Knowles E. C., *U. S.*, USXXAM US 3305330 19670221, 3 pp., 1967.
- McDonald A. E., Grant B. R., Plaxton W. C., *Recent Research Developments in Plant Physiology*, **2**, 49, 2001.
- Medina M. E., Iglesias M., Snejko N., Gutiérrez-Puebla E., Monge M. A., *Chem. Mater.*, **16**, 594, 2004.
- Millini R., Perego G., Costantino U., Marmottini F., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2**(1), 41, 1993.
- Mironova V. S., Avduevskaya K. A., Tananaev I. V., *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, **12**(8), 1433, 1976.
- Mochizuki K., Ishikawa C., Kimura H., Ichida T., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 01149974 A2 19890613, 4 pp., 1989.
- Moore P. B., *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **H4**, 163, 1970.
- Morikawa T., Yokoi M., Kozai E., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXXAF JP 05078882 A2 19930330, 11 pp., 1993.
- Morris R. E., Atfield M. P., Cheetham A. K., *Acta Crystallogr.*, **C50**(4), 473, 1994.
- Mrak M., Kolits U., Lengauer C., Kaucic V., Tillmanns E., *Inorg. Chem.*, **42**, 598, 2003.
- Muck A., Petru F., *J. Less Common Met.*, **24**(4), 473, 1971.
- Nagayama T., Fukuchi M., Yokohama M., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JKXAF JP 08041375 A2 19960213, 5 pp., 1996.
- Nassler J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29**(4), 863, 1964.
- Natarajan S., Mandal S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2, 2008.
- Niu L., Shouhe X., *J. Mater. Chem.*, **12**, 1397, 2002.
- Nriagu J. O., Moore P. B., "Phosphate Minerals", Springer-Verlag, Berlín, 1984.
- Olliver S., Kuperman A., Ozin G. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 46, 1998.
- Ortiz-Avila C. Y., Squattrito P. J., Shieh M., Clearfield A., *Inorg. Chem.*, **28**(13), 2608, 1989.
- Parise J. B., *Inorg. Chem.*, **24**, 4312, 1985.
- Parnham E. R., Morris R. E., *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1005, 2007.
- Petru F., Muck A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352**(5-6), 330, 1967.
- Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29**(5), 1128, 1964.
- Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1543, 1963.
- Qiao J., Zhang L., Liu L., Yu Y., Bi M., Huo Q., Liu Y., *J. Solid State Chem.*, **181**(11), 2908, 2008.
- Qiao J., Zhang L., Yu Y., Li G., Jiang T., Huo Q., Liu Y., *J. Solid State Chem.*, **182**(7), 1929, 2009.
- Ramaswamy P., Hegde N. N., Prabhu R., Vidya V. M., Datta A., Natarajan S., *Inorg. Chem.*, **48**(24), 11697, 2009.
- Ramaswamy P., Mandal S., Hegde N. N., Prabhu R., Banerjee D., Bhat S. V., Natarajan S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **(12)**, 1829, 2010.
- Ramaswamy P., Mandal S., Natarajan S., *J. Solid State Chem.*, **182**(9), 2491, 2009.
- Rao C. N. R., Gopalakrishnan J., "New Directions in Solid State Chemistry. Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design", Cambridge Univ. Press, Londres, 1986.
- Razvan C., Beck R., Kuerzinger A., Puerzer A. W., Rosenthal M., *Ger.*, GWXXAW DE 4106411 C1 19920709, 7 pp., 1992.

- Rojo T., Mesa J. L., Lago J., Bazán B., Pizarro J. L., Arriortua M. I., *J. Mater. Chem.*, **19**, 3793, 2009.
- Rosenthal M., Reith W., Forster S., *Eur. Pat. Appl.*, EPXXDW EP 838495 A1 19980429, 10 pp., 1998.
- Sassoye C., Loiseau T., Taulelle F., Férey G., *Chem. Commun.*, **11**, 943, 2000.
- Serrano E., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2009.
- Shi S., Wang L., Yuan H., Li G., Xu J., Zhu G., Song T., Qiu S., *J. Solid State Chem.*, **177(11)**, 4183, 2004.
- Shi S., Wei Q., Li G., Li W., Yuan H., Xu J., Zhu G., Song T., Qiu S., *J. Solid State Chem.*, **177(9)**, 3038, 2004.
- Shouhua F., Ruren X., *Acc. Chem. Res.*, **34**, 239, 2001.
- Shubert U., Husing N., *"Synthesis of Inorganic Materials"*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- Silha J., Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **32(9)**, 3274, 1967.
- Smith J. V., *Chem. Rev.*, **88**, 149, 1988.
- Soghomonian V., Chem Q., Haushalter R. C., Zubieta J., O'Connor C. J., Lee Y. S., *Chem. Mater.*, **5**, 1690, 1993.
- Song D., Su D., Fu Z., Liao S., *Inorg. Chem.*, **14(1)**, 150, 2011.
- Takaoka K., Kawano M., Tominaga M., Fujita M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2151, 2005.
- Vejux A., Coutine P., *J. Solid State Chem.*, **63**, 179, 1986.
- Venuto P. B., *Microporous Mater.*, **2**, 297, 1994.
- Wan B. Z., Cheng S., Anthony R. G., Clearfield A., *Faraday Trans.*, **87(9)**, 1419, 1991.
- Wang L., Ding H., Hou Y., Zhu L., Shi Z., Feng S., *J. Solid State Chem.*, **179(8)**, 2584, 2006.
- Wang L., Shi S., Ye J., Fang Q., Fan Y., Li D., Xu J., Song T., *Inorg. Chem. Comm.*, **8(3)**, 271, 2005.
- Wang L., Shi S-H., Xu J-N., Li G-H., Yu L-X., Song T-Y., *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, **25(12)**, 2215, 2004.
- Wang L., Song T. Y., Xu J. N., Shi S. H., *Acta Crystallogr.*, **E63(4)**, i105, 2007.
- Wang L., Song T., Fan Y., Tian Z., Wang Y., Shi S., Xu J., *J. Solid State Chem.*, **179(11)**, 3400, 2006.
- Wang L., Song T., Fan Y., Tian Z., Wang Y., Shi S., Zhu T., *J. Solid State Chem.*, **179(3)**, 824, 2006.
- Wang S., Luo D., Luo X., Chen Y., Lin Z., *Solid State Sci.*, **13(5)**, 904, 2011.
- Wang S-L., Jhang P-C., *U.S.*, USXXCO US 20100314992 A1 20101216, 18 pp., 2010.
- Wedl P., Claman J-D, Daute P., Fleder T., *PCT Int. Appl.*, PIXXD2 WO 20022012382 A1 20020214, 55 pp., 2002.
- Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., Cannan T. R., Flanigen E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146, 1982.
- Xiang Y., Zhang L-W., Chen W-H., Chen J-Z., Zeng Q-X., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **633(10)**, 1727, 2007.
- Xiao F-S., Qiu S., Pang W., Xu R., *Adv. Mater.*, **13**, 1091, 1999.
- Xing H., Yang W., Su T., Li Y., Xu J., Nakano T., Yu J., Xu R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2328, 2010.
- Xu J-F., Li H-H., Cao Y-N., Huang C-C., Zhang H-H., Liu D-S., Yang Q-Y., Sun R-Q., *Jiegou Huaxue*, **25(11)**, 380, 2006.
- Yang L., Bi M., Fan Y., Zhang D., Dong Y., Feng S., *Inorg. Chim. Acta*, **358(15)**, 4505, 2005.
- Yang Y., Li N., Song H., Wang H., Chen W., Xiang S., *Chem. Mater.*, **19(8)**, 1889, 2007.
- Yang Y., Zhao Y., Yu J., Wu S., Wang R., *Inorg. Chem.*, **47(3)**, 769, 2008.
- Yang Y-l., Li N., Xiang S-h., Guan N-j., *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong*, **22(Suppl.)**, 79, 2006.
- Yi Z., Chen C., Li S., Li G., Meng H., Cui Y., Yang Y., Pang W., *Inorg. Chem. Comm.*, **8(2)**, 166, 2005.
- Zakharova B. S., Ilyukhin A. B., Chudinova N. N., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **39(9)**, 1443, 1994.
- Zhang D., Yue H., Shi Z., Guo M., Feng S., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **82(1-2)**, 209, 2005.
- Zhang R-y., Yang L., Bi W-y., *Zhengzhou Daxue Xuebao, Lixueban*, **40(3)**, 117, 2008.
- Zhao L., Li J., Chen P., Li G., Yu J., Xu R., *Chem. Mater.*, **20(1)**, 17, 2008.
- Zhou G., Yang Y., Fan R., Liu X., Hong H., Wang F., *Solid State Sci.*, **12**, 1103, 2010.

## CAPÍTULO I

- Altomare A., Cascarano G., Giacobozzo C., Guagliardi A., *J. Appl. Crystallogr.*, **26**(3), 343, 1993.
- Álvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Lluell M., Avnir D., *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 1693, 2005.
- Álvarez S., Avnir D., Lluell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, 2002.
- Arnold H., *Z. Crystallogr.*, **177**, 139, 1986. (Ficha PDF nº 29-715).
- Barthou C., Benoit J., Benalloul, P., Morell, A., *J. Electrochem. Soc.*, **141**(2), 524, 1994.
- Bergerhoff G., Brandenburg K., *International Tables for Crystallography*, Vol. C, **9.4**, 778, 2006.
- Blasse G., *J. Solid State Chem.*, **14**, 181, 1975.
- Brand R.A., Lauer J., Herlach D.M., *J. Phys F: Met. Phys.*, **13**, 675, 1983.
- Brese, N.E., O'Keeffe, M., *Acta Crystallogr.*, **B47**(2), 192, 1991.
- Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41**(4), 244, 1985.
- Byrappa K., Yoshimura M., “*Handbook of Hydrothermal Technology*”, Hard Cover, New York, 2001.
- Carlin R.L., “*Magnetochemistry*”, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.
- Chan T-S., Liu R-S., Baginskiy I., *Chem. Mater.*, **20**, 1215, 2008.
- Che G., Liu C., Li X., Xu Z., Liu Y., Wang H., *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 2091, 2008.
- Cheetham A. K., Day P., “*Solid State Chemistry Techniques*”, Oxford University Press, Oxford, 1991.
- Chung U-C., Mesa J.L., Pizarro J.L., Jubera V., Lezama L., Arriortua M.I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **178**, 2913, 2005.
- Chung U-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2005.
- Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, 2004.
- Clegg W., “*Crystal Structure Determination*”, Oxford Chemistry Primers, New York, 1998.
- Cranshaw T.E., Dale B.W., Longworth G.O., Johnson C.E., “*Mössbauer Spectroscopy and its Applications*”, Cambridge University Press, 1985.
- Debye P., *Ann. d. Physik*, **39**, 789, 1912.
- Di Bartolo B., “*Optical Interactions in Solids*”, Wiley, New York, 1968.
- Farrugia L. J., *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 837, 1999.
- Fei, Y., in: Ahrens, T. J. (Ed.), AGU Reference Shelf 2: *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, 1995.
- Gaft M., Panczer G., Reinfeld R., Uspensky E., *Phys. Chem. Miner.*, **28**, 347, 2001.
- Gaïdidei G. I., Gomenyuk O. V., Nedelko S. G., Sleptsov A. A., Antraptseva N. M., Boïko V. V., Tkachova N. V., *Phys. Solid State*, **47**(8), 1544, 2005.
- *Golden Book of Phase Transitions*, **1**, 1, Wroclaw, Polonia, 2002.
- Goldman D.S., Rossman G., *Am. Mineral.*, **62**, 151, 1977.
- Gross D.J., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **93**, 14256, 1993.
- Hao Z., Zhang J., Zhang X., Sun X., Luo Y., Lu S., Wang X-j., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 261113, 2007.
- Höpfe H. A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 3572, 2009.
- Kim Y-K., Choi S., Jung H-K., *J. Lumin.*, **130**, 60, 2010.
- Kottaisamy M., Jagannathan R., Jeyagopal P., Rao R. P., Narayanan R. L., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 2210, 1994.
- Kwon K. H., Im W. B., Jang H. S., Yoo H. S., Jeon D. Y., *Inorg. Chem.*, **48**, 11525, 2009.
- Lever A.B.P., “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, 1984.
- Liu L., Wang X., Xu L., Liu X., Liu L., Bi B., Pang W., *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3881, 2009.
- Lluell M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, 2003.
- Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47**(4), 468, 1991.

- Maslen E.N., Strel'tsov V.A., Strel'tsova N.R., Ishizawa N., *Acta Crystallogr. B*, **50**, 435, 1994.
- McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D. E., Lötter D., Scardic P., *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 36, 1999.
- Modaresi A., Courtois A., Gerardin R., Malaman B., Gleitzer C., *J. Solid State Chem.*, **47**, 245, 1983. (Ficha PDF n° 37-61).
- Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Scheneider T.R., Sawaya M.R., “*Crystal Structure Refinement*”, Oxford University Press Inc., New York, 2006.
- Nakamoto K., “*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*”, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1997.
- *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* **25**, **16**, 83, 1979. (Ficha PDF n° 30-1490).
- Orive J., Mesa J. L., Legarra E., Plazaola F., Arriortua M. I., Rojo T., *J. Solid State Chem.*, **182**, 2191, 2009.
- Orive J., Mesa J.L., Pizarro J.L., Lezama L., Arriortua M.I., Rojo T., “*V Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido*”, Clermont-Ferrand. Francia, 2008.
- Orive J., Mesa J.L., Pizarro J.L., Rojo T., Arriortua M.I., “*XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino: Cristalografía. Aplicaciones Industriales*”, Torremolinos, Málaga, 2008.
- Oxford Diffraction Ltd., *CRYSTALIS* (vers. 1.170.32), 2003.
- Palumbo D. T., Brown Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **117**(9), 1184, 1970.
- Palumbo D. T., Brown Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **118**(7), 1159, 1971.
- Pappalardo R. G., Walsh J., Hunt R., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2087, 1983.
- Pinsky M., Avnir D., *Inorg. Chem.*, **37**, 5575, 1998.
- Poort S. H. M., Cetin D., Meijerink A., Blasse G., *J. Electrochem. Soc.*, **144**(6), 2179, 1997.
- Putnis A., “*Introduction to Mineral Sciences*”, Cambridge University Press, 185, 1992.
- Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, “*Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*”, 1994.
- Sahoo R., Bhattacharya S. K., Debnath R., *J. Solid State Chem.*, **175**, 218, 2003.
- Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., *Acta Crystallogr. A*, **36**, 904, 1980. (Ficha PDF n° 7-230).
- Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 141, 1992.
- Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., *Phase Transition*, **38**, 127, 1992.
- Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y., *Proceedings of the Japan Academy*, **55**, 43, 1979.
- Schubert E. F., Kim J. K., *Science*, **308**, 1274, 2005.
- Sheldrick G.M., *SHELXL 97: “Program for the Refinement of Crystal Structures”*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- Shi L., Huang Y., Seo H. J., *J. Phys. Chem. A*, **114**, 6927, 2010.
- Singleton R., Bye J., Dyson J., Baker G., Ranson R. M., Hix G. B., *Dalton T.*, **39**, 6024, 2010.
- Song Y-H., Zou H-F., Gan S-C., Deng Y-F., Hong G-Y., Meng J., *J. Mater. Sci.*, **42**, 4899, 2007.
- Stephens J.S., Calvo C., *Can. J. Chem.*, **47**, 2215, 1969. (Ficha PDF n° 31-827).
- STOE, *X-AREA* (vers.139), 2006.
- Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 766, 1954.
- Tang Y-S., Hu S-F., Lin C. C., Bagkar N. C., Liu R-S., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 151108, 2007.
- Thiyagarajan P., Kottaisamy M., Ramachandra Rao M. S., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**, 2701, 2006.
- Tsuboi M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1351, 1957.
- Vartanov A., *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)*, **23**, 341, 1978. (Ficha PDF n° 33-901).
- Vink A. P., de Bruin M. A., Roke S., Peijzel P. S., Meijerink A., *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E313, 2001.
- Wang J., Wang S., Su Q., *J. Solid State Chem.*, **177**, 895, 2004.
- Weber M. J., *Phys. Rev. B*, **4**, 2932, 1971.
- Werner P., Eriksson L., Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367, 1985.



- Xie R-J., Hirotsaki N., Kimura N., Sakuma K., Mitomo M., *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 191101, **2007**.
- Yakubovich O.V., Simonov M.A., Matvienko E.N., Belov N.V., *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **238**, 576, **1978**.
- Yang P., Yao G-Q., Lin J-H., *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, 302, **2004**.
- Yang P., Yao G-Q., Lin J-H., *Opt. Mater.*, **26**, 327, **2004**.
- Yen W. M., Selzer P. M., *"Laser Spectroscopy of Solids"*, Springer-Verlag, Berlin, **1981**.
- Yen W. M., Shionoya S., Yamanoto H., *"Phosphor Handbook"*, CRC Press Boca Raton FL, **2007**.
- Young R.A., *"The Rietveld Method"*, IUCr, Oxford Science Publications, **1995**.
- Zabrodsky H., Peleg S., Avnir D., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7843, **1992**.
- Zachariasen, W.H., *Skr. Nor. Vidensk.-Akad., Kl. 1: Mat.-Naturvidensk. Kl.*, **1928**, 1, **1928**. (Ficha PDF n° 1-76-150).
- Zeng Q. H., Pei Z. W., Wang S. B., Su Q., *Chin. J. Chem.*, **17**, 454, **1999**.
- Zeng Q., Liang H., Zhang G., Birowosuto M. D., Tian Z., Lin H., Fu Y., Dorenbos P., Su Q., *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 9549, **2006**.
- Zhang C., Huang S., Yang D., Kang X., Shang M., Peng C., Lin J., *J. Mater. Chem.*, **20**, 6674, **2010**.

## CAPÍTULO II

- Álvarez S., Alemany P., Casanova D., Cirera J., Llunell M., Avnir D., *Coordin. Chem. Rev.*, **249**, 1693, 2005.
- Álvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, 2002.
- Anderson J.B., Kostiner E., Miller M.C., Rea J.R., *J. Solid State Chem.*, **14**, 372, 1975.
- Auh M.S., *Thesis*, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA, 1970.
- Bernardinelli G., Flack H.D., *Acta Crystallogr.*, **A41**, 500, 1985.
- Brand R.A., Lauer J., Herlach D.M., *J. Phys F: Met. Phys.*, **13**, 675, 1983.
- Brese N.E., O'Keefe M., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 192, 1991.
- Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, 1985.
- Brown I.D., *Private communication. (FullProf, Program Bond\_Str)*.
- Calvo C., Faggiani R., *Can. J. Chem.*, **53**, 1516, 1975. (Ficha PDF n° 38-1473).
- Carlin R.L., "*Magnetochemistry*", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986.
- Che R. C., Peng L-M., Zhou W. Z., *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 173122, 2005.
- Chung U-C., *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, 2005.
- Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C., *Eur. J. Mineral.*, **9**, 1101, 1997. (Ficha PDF n° 50-1634).
- Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C., *Eur. J. Mineral.*, **9**, 1101, 1997. (Ficha PDF n° 50-1635).
- Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, 2004.
- Fei, Y., in: Ahrens, T. J. (Ed.), AGU Reference Shelf 2: *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, 1995.
- Flack H.D., *Acta Crystallogr.*, **A39**, 876, 1983.
- Gilman J.J., "*The Art and Science of Growing Crystals*", John Wiley & Sons, New York, 1963.
- Griffith J.S., "*The Theory of Transition-Metal Ions*", Cambridge University Press, Londres, 1964.
- Gu Z., Zhai T., Gao B., Zhang G., Ke D., Ma Y., Yao J., *Cryst. Growth Des.*, **7(4)**, 825, 2007.
- Kohn K., Inoue K., Horie O., Akimoto S., *J. Solid State Chem.*, **18**, 27, 1976.
- Lever A.B.P., "*Inorganic Electronic Spectroscopy*", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, 1984.
- Liao K., Ni Y., *Mater. Res. Bull.*, **45**, 205, 2010.
- Llunel M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, 2003.
- Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 468, 1991.
- Marcos M.D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D., *Solid State Ionics*, **63-65(1-4)**, 87, 1993.
- Marcos M.D., Amorós P., Beltrán A., Beltrán D., *Solid State Ionics*, **63-65**, 96, 1993.
- Marcos M.D., Amorós P., Beltrán D., Beltrán A., Attfield J. P., *J. Mater. Chem.*, **5(6)**, 917, 1995.
- Marcos M.D., Amorós P., Beltran-Porter A., Martinez-Manez R., Attfield J.P., *Chem. Mater.*, **5**, 121, 1993.
- Marcos, M.D., Amorós P., Sapina F., Beltrán-Porter A., Martínez-Manez R., Attfield J.P., *Inorg. Chem.*, **32**, 5044, 1993.
- McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardic P., *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 36, 1999.
- McMurdie H., Morris M., Evans E., Paretzkin B., Wong-Ng W., Zhang Y., *Powder Diffraction*, **2**, 49, 1987. (Ficha PDF n° 38-1473).
- Moore P. B., Araki N., *N. Jb. Miner. Abh.*, **132**, 231, 1978.
- Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Scheneider T.R., Sawaya M.R., "*Crystal Structure Refinement*", Oxford University Press Inc., New York, 2006.
- Nakamoto K., "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", Ed. John Willey & Sons, New York, 1997.

- Nord A.G., *Acta Chem. Scand.*, Ser. A, **28**, 150, **1974**. (Ficha PDF n° 17-837).
- Park S., Lim J. H., Chung S. W., Mirkin C. A., *Science*, **303**, 348, **2004**.
- Pizarro J.L., *Tesis doctoral*, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, **1991**.
- Podlaha J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29(5)**, 1128, **1964**.
- Prinsky M., Avnir D., *Inorg. Chem.*, **37**, 5575, **1998**.
- Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns", **1994**.
- Sheldrick G.M., *SHELXL 97*: "Program for the Refinement of Crystal Structures", University of Göttingen, Germany, **1997**.
- Sheldrick G.M., *SHELXS 97*: "Program for the Solution of Crystal Structures", University of Göttingen, Germany, **1997**.
- Spek A.L., *Acta Crystallogr.*, **A46**, C-34, **1990**.
- Stoklosa A., Laskowska B., *J. Chem. Crystallogr.*, **38**, 913, **2008**.
- Sutton D., "Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición", Ed. Reverté, S. A., Barcelona, España, **1984**.
- Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 766, **1954**.
- Tsuboi M., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1351, **1957**.
- Ulmer G.C., Barnes H.L., "Hydrothermal Experimental Techniques", John Wiley & Sons, New
- Warner J.K., Cheetham A.K., Nord A.G., Von Dreele R.B., Yethiraj M., *J. Mater. Chem.*, **2**, 191, **1992**. (Ficha PDF n° 01-081-0694).
- Wen H., Cao M., Sun G., Xu W., Wang D., Zhang X., Hu C., *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15948, **2008**.
- Whitesides G. M., Grzybowski B., *Science*, **295**, 2418, **2002**.  
York, **1987**.
- Young R.A., "The Rietveld Method", IUCr, Oxford Science Publications, **1995**.
- Zabrodsky H., Peleg S., Avnir D., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7843, **1992**.

**CAPÍTULO III**

- Álvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, **2002**.
- Barrer R.M., “*Hydrothermal Chemistry of Zeolites*”, Academic, London, **1992**.
- Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834, **1992**.
- Blatov V. A., Shevchenko A. P., Serezhkin V. N., *Acta Crystallogr.*, **A51**, 909, **1995**.
- Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, **1985**.
- Brown I.D., *Private communication. (FullProf, Program Bond\_Str)*.
- Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, **2004**.
- Davis M. E., Lobo R. F., *Chem. Mater.*, **4**, 756, **1992**.
- El Badraoui A., Pivan J.Y., Maunaye M., Pena O., Louer M., Louer D., *Ann. Chim. (Paris)*, **23**, 97, **1998**.
- Griffith J.S., “*The Theory of Transition-Metal Ions*”, Cambridge University Press, Londres, **1964**.
- <http://www.topos.ssu.samara.ru>; Blatov B. A., *IUCR CompComm. Newslett.*, **4**, 7, **2006**.
- Huang H-L., Wang S-L., *Chem. Commun.*, **46**, 6141, **2010**.
- Krasnikov V., Konstant Z., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **15**, 2164, **1979**. (Ficha PDF n° 44-66).
- Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature*, **359**, 710, **1992**.
- Li J., Li L., Liang J., Chen P., Yu J., Xu Y., Xu R., *Cryst. Growth Des.*, **8(7)**, 2318, **2008**.
- Llunel M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, **2003**.
- Loiseau T., Férey G., *J. Mater. Chem.*, **6**, 1073, **1996**.
- Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 468, **1991**.
- Mandal S., Natarajan S., *Inorg. Chem.*, **47**, 5304, **2008**.
- Morris R. E., Weigel S. J., *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 309, **1997**.
- Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Scheneider T.R., Sawaya M.R., “*Crystal Structure Refinement*”, Oxford - University Press Inc., New York, **2006**.
- Murashova E. V., Chudinova N. N., *Kristallografiya*, **39**, 145, **1994**. (Ficha PDF n° 1-77-995).
- O'keeffe M., *Acta Crystallogr.*, **A35**, 772, **1979**.
- Ok K. M., Halasyamani P. S., Casanova D. C., Llunell M., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Mater.*, **18**, 3176, **2006**.
- Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, “*Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*”, **1994**.
- Sassoye C., Marrot J., Loiseau T., Férey G., *Chem. Mater.*, **14**, 1340, **2002**.
- Serezhkin V. N., Pushkin D. V., Serezhkina L. B., *Crystallogr. Rep.*, **55(4)**, 597, **2010**.
- Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 753, **1954**.
- Venuto P. B., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2**, 297, **1994**.
- Werner P., Eriksson L., Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367, **1985**.
- Yang Y., Li N., Song H., Wang H., Chen W., Xiang S., *Chem. Mater.*, **19**, 1889, **2007**.
- Zhang H., Wang L-p., Song T-y., Wang L., Shi S-h., Yang L., *Chem. Res. Chinese U.*, **25(4)**, 417, **2009**.

## CAPÍTULO IV

- Álvarez S., Avnir D., Lluell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, **2002**.
- Berrocal T., Mesa J. L., Pizarro J. L., Bazán B., Iglesias M., Aguayo A. T., Arriortua M. I., Rojo T., *Chem. Commun.*, 4738, **2008**.
- Boultif A., Louër D., *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 987, **1991**.
- Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, **1985**.
- Chang W-J., Lin H-M., Lii K-H., *J. Solid State Chem.*, **157**, 233, **2001**.
- Cheetham A. K., Ferey G., Loiseau T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 3268, **1999**.
- Choudhury A., Natarajan S., Rao C. N. R., *Inorg. Chem.*, **39**, 4295, **2000**.
- Choudhury A., Natarajan S., Rao C. N. R., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2595, **2000**.
- Christensen A. N., Bareges A., Nielsen R. B., Hazell R. G., Norby P., Hanson J. C., *J. Chem. Soc., Dalton T.*, 1611, **2001**.
- Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, **2004**.
- El Badraoui A., Pivan J.Y., Maunaye M., Pena O., Louer M., Louer D., *Ann. Chim. (Paris)*, **23**, 97, **1998**.
- Fei, Y., in: Ahrens, T. J. (Ed.), AGU Reference Shelf 2: *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, **1995**.
- Gies H., Marler B., *Zeolites*, **12**, 42, **1992**.
- Griffith J.S., “*The Theory of Transition-Metal Ions*”, Cambridge University Press, Londres, **1964**.
- Guo M., Yu J., Li J., Li Y., Xu R., *Inorg. Chem.*, **45**, 3281, **2006**.
- <http://epinet.anu.edu.au>, *Euclidean Patterns in non Euclidean Tilings*.
- <http://rcsr.anu.edu.au>, *Reticular Chemistry Structure Resource*.
- <http://www.topos.ssu.samara.ru>; Blatov B. A., *IUCr CompComm. Newslett.*, **4**, 7, **2006**.
- Lawton S. L., Rohrbaugh W. J., *Science*, **247**, 1319, **1990**.
- Lii K-H., Chen C-Y., *Inorg. Chem.*, **39**, 3374, **2000**.
- Lluell M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, **2003**.
- Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(4)**, 468, **1991**.
- Matteucci M., Valía G., Bradley M., *Org. Lett.*, **5**, 235, **2003**.
- Neeraj S., Rao C. N. R., Cheetham A. K., *J. Mater. Chem.*, **14**, 814, **2004**.
- Ok K. M., Halasyamani P. S., Casanova D. C., Lluell M., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Mater.*, **18**, 3176, **2006**.
- Orive J., Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T., “*XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino: Cristalografía. Aplicaciones Industriales*”, Torremolinos (Málaga), **2008**.
- Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program*, “*Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*”, **1994**.
- Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 753, **1954**.
- Tuel A., Gramlich V., Baerlocher Ch., *Micropor. Mesopor. Mat.*, **56**, 119, **2002**.
- Werner P., Eriksson L., Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367, **1985**.

## CAPÍTULO V

- Álvarez S., Avnir D., Llunell M., Pinsky M., *New J. Chem.*, **26**, 996, **2002**.
- Boultif A., Louër D., *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 987, **1991**.
- Brand R.A., Lauer J., Herlach D.M., *J. Phys F: Met. Phys.*, **13**, 675, **1983**.
- Brese N.E., O'Keeffe M., *Acta Crystallogr.*, **B47(2)**, 192, **1991**.
- Brown I.D., Altermatt D., *Acta Crystallogr.*, **B41(4)**, 244, **1985**.
- Brown I.D., *Private communication. (FullProf, Program Bond\_Str)*.
- Cipriani C., Mellini M., Pratesi G., Viti C., *Eur. J. Mineral.*, **9**, 1101, **1997**. (*Ficha PDF n° 50-1635*).
- Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 190, **2004**.
- De Pedro I., Rojo J. M., Rodríguez Fernández J., Fernández-Díaz M. T., Rojo T., *Phys. Rev. B*, **81**, 134431, **2010**.
- Escuer A., Vicente R., El Fallah M. S., Solans X., Font-Bardia M., *Inorg. Chim. Acta*, **247**, 85, **1996**.
- Escuer A., Vicente R., Ribas J., El Fallah M. S., Solans X., Font-Bardia M., *Inorg. Chem.*, **32**, 3727, **1993**.
- Fei, Y., in: Ahrens, T. J. (Ed.), AGU Reference Shelf 2: *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook of Physical Constants*. AGU, Washington, **1995**.
- He Y., Kou H-Z., Zhou B-C., Wang R-J., Li Y-D., Wang H-G., *Chem. J. Chin. Univ.*, (Chinese Edition), **23**, 2017, **2002**.
- Hu H-M., Huang X-Y., Sun H-S., Long D-L., Huang J-S., You X-Z., *J. Coord. Chem.*, **47**, 531, **1999**.
- Koo J-e., Kim D-h., Kim Y-S., Do Y., *Inorg. Chem.*, **42**, 2983, **2003**.
- Kwak C-H., Jeong J., Kim J., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **20**, 961, **1999**.
- Lever A.B.P., *"Inorganic Electronic Spectroscopy"*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Netherlands, **1984**.
- Llunell M., Casanova D., Cirera J., Bofill J.M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1a, - Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, **2003**.
- Loub J., *Acta Crystallogr.*, **B47(4)**, 468, **1991**.
- Maspocho D., Ruíz-Molina D., Veciana J., *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 770, **2007**.
- Müller P., Herbst-Irmer R., Spek A.L., Scheneider T.R., Sawaya M.R., *"Crystal Structure Refinement"*, Oxford University Press Inc., New York, **2006**.
- Natarajan S., Mandal S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4798, **2008**.
- Ok K. M., Halasyamani P. S., Casanova D. C., Llunell M., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Mater.*, **18**, 3176, **2006**.
- Oxford Diffraction Ltd., *CRYCALIS PRO (versión 171.33.34d)*, **2007**.
- Qiao J., Zhang L., Yu Y., Li G., Jiang T., Huo Q., Liu Y., *J. Solid State Chem.*, **182**, 1929, **2009**.
- Rodríguez Carvajal J., *FULLPROF Program, "Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns"*, **1994**.
- Shek I.P.-Y., Yeung W-F., Lau T-C., Zhang J., Gao S., Szeto L., Wong W-T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 364, **2005**.
- Sutton D., *"Espectros Electrónicos de los Complejos de los Metales de Transición"*, Ed. Reverté, S. A., Barcelona, España, **1984**.
- Tanabe Y., Sugano S., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 753, **1954**.
- Vicente R., Escuer A., Ribas J., El Fallah M. S., Solans X., Font-Bardia M., *Inorg. Chem.*, **32**, 1920, **1993**.
- Wagner T., Schönleber A., *Acta Crystallogr.* **B65**, 249, **2009**.
- Werner P., Eriksson L., Westdahl M., *J. Appl. Crystallogr.*, **18**, 367, **1985**.

## **ANEXO B**

### **-Técnicas Instrumentales-**

- Albinati A., Willis B.T.M., *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 361, **1982**.
- Álvarez S., Avnir D., Lluell M., Pinsky M., *New. J. Chem.*, **26**, 996, **2002**.
- Cirera J., Alemany P., Álvarez S., *Chem. Eur. J.*, **10**, 109, **2004**.
- Cooper M.J., *Acta Crystallogr.*, **A38**, 264, **1982**.
- Cranshaw T. E., Dale B. W., Longworth G. O., Johnson C. E., “*Mössbauer Spectroscopy and its Applications*”, Cambridge University Press, Londres, **1985**.
- Dexter D. L., *J. Chem. Phys.*, **21**, 836 **1953**.
- Gibb T. C., “*Principles of Mössbauer Spectroscopy*”, Chapman & Hall, Londres, **1976**.
- Grob R. L., Barry E. F., “*Modern Practice of Gas Chromatography*”, John Wiley and Sons, Hoboken (Nueva Jersey), **2004**.
- Henderson R., Imbusch G. F., “*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*”, Oxford: Clarendon Press, **1989**.
- Huang T.C., Parrish W., *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 123, **1975**.
- Hurlburt C.S., Klein C., “*Manual de Mineralogía*”, Ed. Reverté, Barcelona, **1996**.
- Jennings W. E., Mittleheldt, Stremple, “*Analytical Gas Chromatography*”, Academic Press, San Diego (California), **1997**.
- Jones A., Marín A. J., *Analys.*, **77**, 915, **1952**.
- Lluell M., Casanova D., Cirera J., Bofill J M., Alemany P., Álvarez S., Pinsky M., Yatumir D., *SHAPE v1.1<sup>a</sup>, Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, **2003**.
- Matteucci M., Valía G., Bradley M., *Org. Lett.*, **5**, 235, **2003**.
- Miranda E., Sanchez F., Sanz J., Jiménez M. I., Martínez-Castro I., *J. High Resol. Cromatogr.*, **21**, 225, **1998**.
- Moore P.B., *Mineral Assoc. Can. Handbook*, **8**, 267, **1982**.
- Rietveld H.M., *Acta Crystallogr.*, **22**, 151, **1967**.
- Rietveld H.M., *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65, **1969**.
- Róman P., Gutiérrez-Zorrilla J. M., *J. Chem. Educ.*, **62**, 167, **1985**.
- Sakata M., Cooper M.J., *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 554, **1979**.
- Shen C., Foote C. S., Gu C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3015, **1992**.
- Wiles D.B., Young R.A., *J. Appl. Crystallogr.*, **14**, 149, **1981**.
- Will G., Parrish W., Huang T.C., *J. Appl. Crystallogr.*, **16**, 611, **1983**.
- Willet J., “*Gas Chromatography*”, Wiley, **1987**.
- Young R.A., “*The Rietveld Method*”, IUCr, Oxford Science Publications, **1995**.
- Young R.A., Mackie P.E., Dreele R.B., *J. Appl. Crystallogr.*, **10**, 262, **1977**.
- Young R.A., Sakthivel A., *J. Appl. Crystallogr.*, **21**, 416, **1982**.
- Young R.A., Wiles D.B., *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 430, **1982**.
- Zabrodsky H., Peleg S., Avnir D., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7843, **1992**.





---

---

***TRABAJOS PUBLICADOS***

---

---



**PUBLICACIONES**

- 1.- **Orive J.**, Mesa J. L., Legarra E., Plazaola F., Arriortua M. I., Rojo T., “*Mild Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties of the  $[M^{II}_xM^{III}_{2.5-x}(H_2O)_2(HP^{III}O_3)_y(P^VO_4)_{2-y}F]$  [ $M= Fe, x= 2.08, y= 1.58; M= Co, Ni, x= 2.5, y= 2]$  Compounds*”, **J. Solid State Chem.**, **182**, 2191, **2009**.
- 2.- Fernández de Luis R., Urtiaga M. K., Mesa J. L., **Orive J.**, Rojo T., Arriortua M. I., “*{Co(HBpe)<sub>2</sub>}V<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Pedal Motion Induced Order-Disorder P-1 → C-1 Transition and Disrupted C-1 → C2/m Displacive Transition due to Thermal Instability*”, **CrystEngComm**, Aceptada.
- 3.- **Orive J.**, Mesa J. L., Balda R., Fernández J., Rodríguez Fernández J., Rojo T., Arriortua, M. I., “*Enhancement of the Luminescent Properties of a New Red-Emitting Phosphor, Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>, by Zn Substitution*”, **Inorg. Chem.**, Enviada.

**COMUNICACIONES A CONGRESOS**

- 1.- **Orive J.**, Mesa J. L., Pizarro J. L., Lezama L., Arriortua M. I., Rojo T., “*Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>: A Spin Canted Iron(II) Phosphite*”. **V Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido**, Clermont-Ferrand (Francia), 2-4 Abril **2008**.
- 2.- **Orive J.**, Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T., “*Nuevo Fluorofosfito de Manganeso (II): Mn<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>. Isoestructural al Fe<sub>2</sub>(HPO<sub>3</sub>)F<sub>2</sub>*”. **XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino: Cristalografía. Aplicaciones Industriales**, Torremolinos, Málaga (España), 11-13 Junio **2008**.
- 3.- **Orive J.**, Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T., “*Nuevo Fosfito Híbrido Laminar de Vanadio (III): (C<sub>5</sub>N<sub>2</sub>H<sub>14</sub>)<sub>0.5</sub>[V(H<sub>2</sub>O)(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Síntesis, Caracterización Estructural, Espectroscópica y Térmica*”. **XIX Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino: Cristalografía. Aplicaciones Industriales**, Torremolinos, Málaga (España), 11-13 Junio **2008**.

- 4.- **Orive J.**, Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T.,  
“*Crystal Structure, Spectroscopic and Magnetic Properties of*  
*[Fe<sup>II</sup><sub>2.08</sub>Fe<sup>III</sup><sub>0.42</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HP<sup>III</sup>O<sub>3</sub>)<sub>1.58</sub>(P<sup>IV</sup>O<sub>4</sub>)<sub>0.42</sub>F]*”. **"Figipas 10th" Meeting in**  
***Inorganic Chemistry***, Palermo, Sicilia (Italia), 1-4 Julio **2009**.
- 5.- **Orive J.**, Mesa J. L., Arriortua M. I., Rojo T., “*Fluorofosfitos*  $M_{2.5}^{II}(H_2O)_2(HPO_3)_2F$   
( $M^{II}=Co, Ni$ ). *Estudio Cristalográfico*”. **XXXII Reunión Bienal de la Real Sociedad**  
***Española de Química***. Oviedo (España), 13-18 Septiembre **2009**.
- 6.- **Orive J.**, Mesa J. L., Arriortua M. I., Rojo T., “*Inorganic Condensed Transition Metal*  
*Fluorophosphites*”. **VI Encuentro Franco-Español de Química y Física del Estado**  
***Sólido***. Tarragona (España), 17-20 Marzo **2010**.
- 7.- **Orive J.**, Mesa J. L., Arriortua M. I., Rojo T., “*A New 3D Amine-Templated Open*  
*Framework Vanadium(III) Phosphite with Low Negative Thermal Expansion*”.  
**2nd Meeting of the Italian and Spanish Crystallographic Associations (MISCA II)**.  
Oviedo (España), 30 Junio - 3 Julio **2010**.

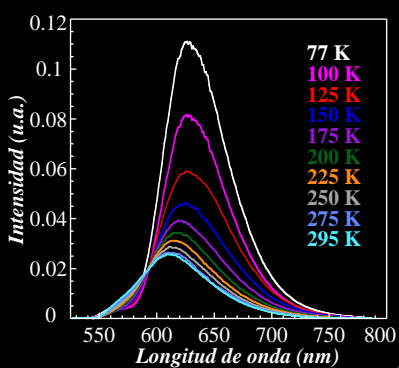




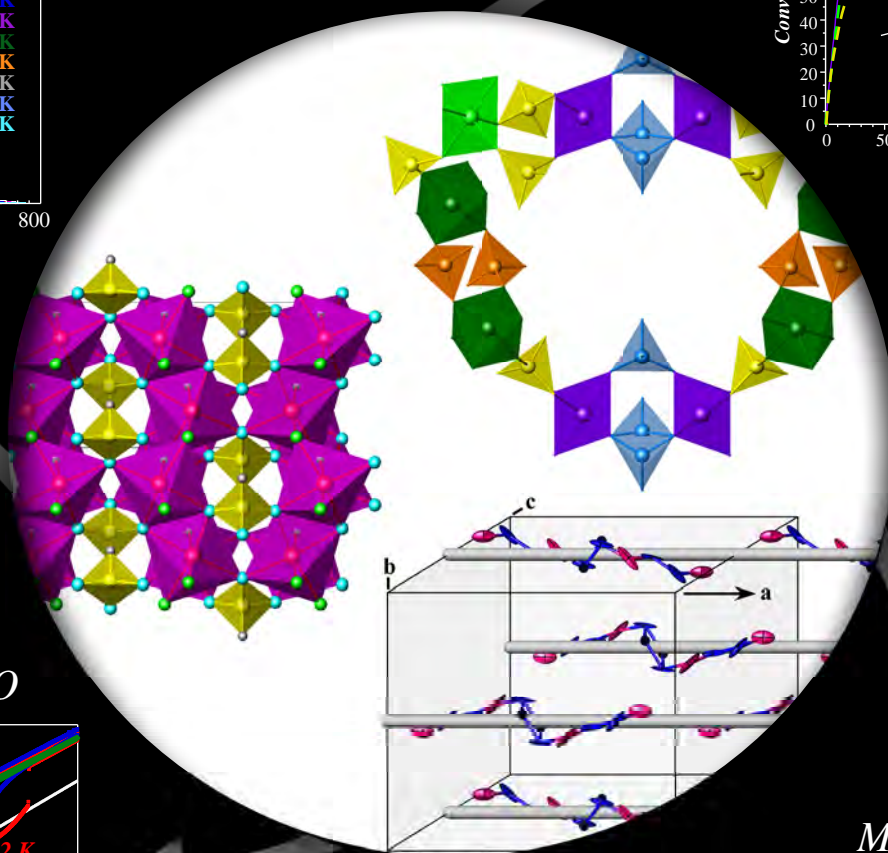
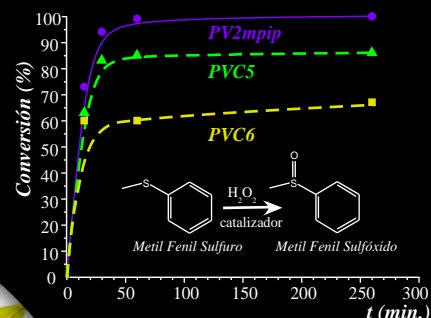
En la búsqueda de nuevos materiales con posibles aplicaciones tecnológicas, el oxoanión fosfito,  $(\text{HPO}_3)^{2-}$ , es un candidato excelente para la obtención de nuevas estructuras. Su topología pseudotetraédrica (o piramidal) le confiere una gran versatilidad a la hora de formar parte de nuevas fases con estructuras tanto condensadas como abiertas.

En el presente trabajo de investigación se ha desarrollado una estrategia de síntesis hidrotermal en presencia de aminas orgánicas, para obtener dos tipos de compuestos de naturaleza distinta, por una parte, Fluorofosfitos Inorgánicos con Estructura Condensada y, por otra, Fosfitos “Orgánicamente Templados” con Estructura Abierta.

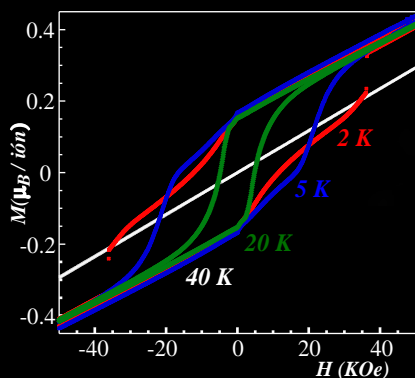
## LUMINISCENCIA



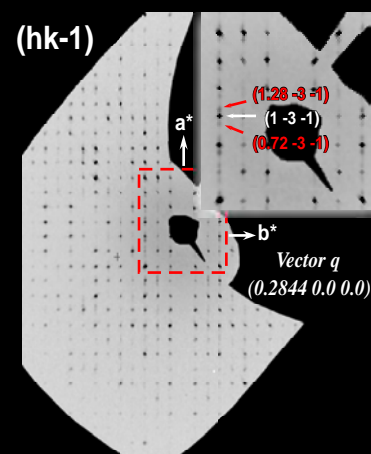
## CATÁLISIS



## MAGNETISMO



## MODULACIÓN



Entre las fases condensadas, se presenta un exhaustivo estudio de las propiedades luminiscentes de un fluorofosfito de Mn(II), optimizándolas mediante la sustitución parcial de manganeso por zinc. Además se ha profundizado en el estudio de las propiedades magnéticas de todas las fases condensadas, observándose ligeras componentes ferromagnéticas a baja temperatura.

En relación a las fases con plantillas orgánicas y estructura abierta, se muestran tres compuestos de V(III) con ciclohexilamina, ciclopentilamina y 2-metilpiperazina con propiedades catalíticas. Por último, se expone el estudio de un nuevo fluorofosfito-fosfato, de hierro con valencia mixta, con estructura tridimensional y canales en los que se sitúan los cationes orgánicos lineales, de tal manera que inducen a una modulación estructural.