

Arseniatos de Hierro y Diaminas Orgánicas con Estructura Abierta. Estudio Cristaloquímico

/BEGOÑA BAZAN BLAU(1), TERESA BERROCAL TORRES(1), J. LUIS MESA RUEDA(2), J. LUIS PIZARRO SANZ(1), M. KARMELE URTIAGA GREAVES(1,*), M. ISABEL ARRIORTUA MARCAIDA (1).

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea. Apdo. 644, 48080 Bilbao (España)

(2) Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea. Apdo. 644, 48080 Bilbao (España)

INTRODUCCIÓN.

Los sólidos porosos entre los que se encuentran las zeolitas y otros materiales afines, destacan por sus usos industriales en campos tales como: intercambiadores iónicos, la separación de gases o la catálisis heterogénea. Sin embargo, estos materiales presentan un gran potencial para otras aplicaciones menos conocidas, algunas de ellas en fase de desarrollo como la preparación de membranas selectivas, la síntesis de materiales nanoestructurados o el encapsulado y dosimetría de especies químicas con actividad biológica [D. Maspoch et al. (2007); T. Loiseau (2007)].

El concepto de sólido poroso se conoce desde el descubrimiento, en el siglo XVIII por Crönstedt [A. F. Crönstedt (1756)], de las propiedades zeolíticas del mineral estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$). Las zeolitas son una clase de aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos o alcalinotérreos, que exhiben una red tridimensional formada por tetraedros que comparten vértices. Estas estructuras delimitan una red de huecos y túneles interconectados donde se insertan las moléculas de agua y los cationes (Na^+ , K^+ ,...). La eliminación de las moléculas de agua deja intacta la red inorgánica y el sólido se vuelve poroso.

El diseño de nuevos materiales microporosos, con propiedades más adecuadas para estos usos, o ampliar su campo de aplicación es un nuevo reto científico [D. Maspoch et al. (2007)]. La primera estrategia de síntesis empleada con este fin fue la substitución de $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$, dada la similitud que poseen los cationes, obteniéndose aluminofosfatos microporosos. Este

hecho ha abierto el camino al empleo de otros cationes en lugar del aluminio y a reemplazar los fosfatos por arseniats, fosfitos, selenitos, germanatos, etc. Además, se ha observado que introduciendo diaminas orgánicas, éstas actúan como relleno si la estructura es flexible y, como un agente director, cuando la forma de la amina y la estructura están relacionadas.

ESTUDIO COMPARATIVO.

En este trabajo, presentamos el estudio de las distancias de enlace del átomo de hierro y arsénico con los elementos que forman sus poliedros de coordinación en cinco familias de arseniats con estructura abierta obtenidas por nuestro grupo de investigación [Bazán et al. (2007)].

Los compuestos que se presentan se han preparado en condiciones hidrotermales en el sistema $\text{M}/\text{AsO}_4/\text{HF}/\text{diamina}$ orgánica. Todos ellos se han sintetizado a una temperatura de 170 °C durante cinco días. En la Tabla 1 se muestran las diferentes familias junto con el sistema cristalino en el que cristalizan así como el tipo de estructura, desde monodimensionales hasta tridimensionales.

Las estructuras de estos materiales microporosos están constituidas por una red mixta de tetraedros y octaedros. Con el fin de simplificar esta red de poliedros se han utilizado las unidades estructurales secundarias (SBU, secondary building units) [G. Férey (2001)] formadas por grupos arseniato y octaedros $\text{M}(\text{O},\text{F})_6$ para describir las estructuras, encontrándose cinco SBUs diferentes (Fig. 1). Estas unidades conectadas entre ellas, dan solidez a la red inorgánica, originando la aparición de canales o poros.

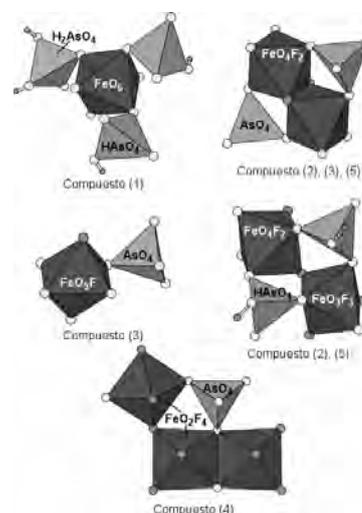


fig 1. SBUs correspondientes a las diferentes estructuras cristalinas de los arseniats sintetizados bajo condiciones hidrotermales.

Familia	Sist.	Grupo Espacial	D
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)](\text{H}_2\text{O})$ (1)	M	$P2_1$	1-D
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{1.5}[\text{Fe}_3(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)\text{F}_5]$ $(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{1.5}[\text{Fe}_3(\text{HAsO}_4)_{1.02}(\text{HPO}_4)_{0.98}(\text{AsO}_4)_{0.88}(\text{PO}_4)_{0.12}\text{F}_5]$ (2)	M	$P2_1/c$	2-D
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})]$ $(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_{1.54}(\text{PO}_4)_{0.46}\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})]$ (3)	R	$Pbca$	3-D
$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0.75}[\text{M}^{1.5}\text{Fe}^{0.5}(\text{AsO}_4)\text{F}_6]$ (M = Mn, Fe, Co) (4)	R	$Imam$	3-D
$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Fe}_3(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)\text{F}_4]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (5) $(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Fe}_3(\text{HAsO}_4)_{1.33}(\text{HPO}_4)_{0.67}(\text{AsO}_4)_{0.84}(\text{PO}_4)_{0.16}\text{F}_4] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	M	$C2/c$	3-D

M = monoclinico; R = rómbico. D = Dimensionalidad.

Tabla 1. Diferentes familias de arseniats sintetizados junto con sus sistema cristalino, grupo espacial y dimensionalidad.

Palabras clave: Arseniats, Síntesis Hidrotermal, Estructura Cristalina, Estructura abierta. **Key words:** Arsenates, Hydrothermal synthesis, Crystal structure, Open-framework.

El anión arseniato (AsO_4)³⁻ presenta unas características y orientación de los enlaces As-O similares a los del anión fosfato. La diferencia es el tamaño del ión, más grande para el arsénico y, por lo tanto, da lugar a una distancia de enlace mayor para los enlaces arsénico-oxígeno-catión metálico, razones éstas, para permitir la obtención con este oxoanión de estructuras abiertas variadas.

DISCUSIÓN.

En el estudio comparativo de las cinco familias de compuestos estudiados, se ha realizado un análisis de las distancias de enlace hierro-oxígeno/flúor y arsénico-oxígeno a partir de los datos obtenidos en la resolución estructural. Se observa cómo la mayoría de las distancias Fe-O se encuentran en el intervalo comprendido entre 1.94 y 2.04 Å y hallándose las distancias Fe-F en el intervalo de 1.98-2.06 Å (Figura 2). En el caso de las distancias de enlace As-O (Figura 3), la mayoría de ellas se distribuye entre 1.66-1.70 Å, observándose un número menor de distancias comprendidas entre 1.70-1.74 Å debidas a las distancias As-O-H de los grupos hidrogenoarseniato.

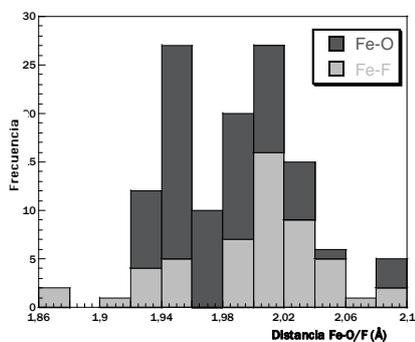


fig. 2. Distancias hierro-oxígeno/flúor frente a su frecuencia de aparición en las estructuras estudiadas.

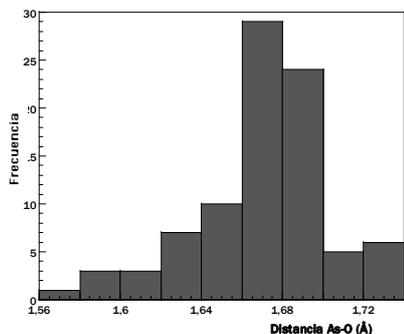


fig. 3. Distancias arsénico-oxígeno frente a su frecuencia de aparición en las estructuras estudiadas.

CONCLUSIONES.

Estos valores no condicionan las propiedades ya que se encuentran dentro del intervalo habitual para dichos metales. Únicamente se han observado fenómenos de débil ferromagnetismo en el compuesto de valencia mixta originados por una descompensación de espines entre diferentes subredes magnéticas. En el caso de los compuestos que contienen el catión orgánico piperazina (2) la evolución de la curva $\chi_m T$ sugiere la existencia de una cierta contribución ferromagnética dominante durante un corto intervalo de temperaturas. Este ferromagnetismo podría ser asociable a un pequeño "canting" de espín o fenómenos de ferrimagnetismo, que originarían una componente ferromagnética que no se anula hasta la temperatura de 12 y 9 K.

AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia por la financiación del Proyecto MAT 2007-60400 y al Gobierno Vasco por las Ayudas para apoyar las actividades de Grupos de Investigación del Sistema Universitario Vasco (IT-177-07). B. Bazán agradece al Gobierno Vasco (Dirección de Política Científica) la financiación de su contrato.

REFERENCIAS.

- Bazán B., Mesa J. L., Pizarro J. L., Arriortua M. I., Rojo T. (2007): *Synthetic, Structural, Spectroscopic and Magnetic Revision of Organically Templated Iron (III) Arsenates*. *Progress in Solid State Chemistry Research*, Nova-Publishers, USA (2007) p. 205-238. ISBN: 1-60021-313-8.
- Crönstedt, A. F. (1756): *Akad. Handl. Stockholm*, **17**, 120.
- Férey G. (2001): *Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks...Ecumenism in Chemistry*. *Chem. Mater.*, **13**, 3084.
- Loiseau T, Férey G. (2007): *Crystalline Oxyfluorinated Open-framework Compounds: Silicates, Metal Phosphates, Metal Fluorides and Metal-Organic Frameworks (MOF)*. *J. Fluor. Chem.*, **128**, 413.
- Maspoch D., Ruiz-Molina D., Veciana J. (2007): *Old Materials with New Tricks: Multifunctional Open-Materials*. *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 770.