

**UNIVERSIDAD DE A CORUÑA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**PROGRAMA OFICIAL DE POSGRADO**

**MÁSTER EN CIENCIAS, TECNOLOGÍAS Y GESTIÓN AMBIENTAL**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES HÍBRIDOS  
[M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) CON PROPIEDADES  
DIELÉCTRICAS.**

Alberto García Fernández

A Coruña, Junio de 2014



*Memoria del Trabajo de Fin de Máster del Máster en Ciencias, Tecnologías y Gestión Ambiental de la UDC, presentada por Alberto García Fernández en la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña.*

*Junio, 2014*





**DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA FUNDAMENTAL**

Facultade de Ciencias  
Campus da Zapateira, s/n  
15071 A Coruña (España)  
Teléfono 34–981–16 70 00  
Fax 34–981–16 70 65

Dña. **SOCORRO CASTRO GARCÍA**, Profesora Titular de Química Inorgánica, y  
D. **MANUEL SÁNCHEZ ANDÚJAR**, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Facultad  
de Ciencias de la Universidad de A Coruña,

**CERTIFICAN:**

Que el trabajo descrito en la presente memoria, titulado **“Síntesis y caracterización de materiales híbridos [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) con propiedades dieléctricas**, fue realizado bajo su dirección por D. **Alberto García Fernández** y, una vez terminado, autorizan su presentación como *Trabajo de Fin de Máster* enmarcado en el Máster oficial en Ciencias, Tecnologías y Gestión Ambiental de la Universidad de A Coruña.

Para que así conste, expiden y firman la presente certificación en A Coruña a 13 de Junio de 2014.

---

Manuel Sánchez Andújar

---

Socorro Castro García

# Resumen



### **Síntesis y caracterización de materiales híbridos [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) con propiedades dieléctricas.**

Este Trabajo de Fin de Máster se ha centrado en la búsqueda de materiales híbridos orgánico-inorgánicos susceptibles de presentar interesantes propiedades dieléctricas.

En concreto, se han estudiado los compuestos de fórmula molecular [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>), dca: dicianamida y pyz: pirazina. Desde el punto de vista estructural, estos compuestos presentan una estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos redes interpenetradas. Estos compuestos se han preparado mediante una mezcla directa de disoluciones y se han caracterizado mediante diferentes técnicas:

- *Caracterización morfológica:* mediante técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- *Caracterización estructural:* mediante técnicas de difracción de rayos X de polvo cristalino y espectroscopía infrarroja (IR).
- *Caracterización composicional:* mediante análisis elemental.
- *Caracterización térmica:* mediante técnicas de análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Además, se ha realizado un estudio de las propiedades dieléctricas de todos ellos. Se ha observado que presentan una transición dieléctrica a temperatura ambiente. Esta transición está asociada con una transición estructural. También, se ha observado que presentan un ordenamiento peculiar de los dipolos eléctricos: se trata de un ordenamiento antiparalelo de dos subredes cristalinas, donde cada una de las subredes presenta un ordenamiento paralelo.

### **Synthesis and characterization of [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) hybrid materials with dielectric properties.**

This Final Master Work has focused on the search for hybrid organic-inorganic materials that can display interesting dielectric properties.

Specifically, we have studied the hybrid [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>), dca: dicyanamide and pyz: pyrazine. From a structural point of view, these compounds exhibit a crystal structure type  $\alpha$ -Po with two interpenetrating networks. These compounds have been prepared by direct mixing of solutions and have been characterized by different techniques:

- *Morphological characterization*: by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM).

- Structural characterization: by diffraction techniques of crystalline powder X-ray and infrared spectroscopy (IR).

- Compositional characterization: by elemental analysis.

- Thermal characterization: using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

It has also performed a study of the dielectric properties of all of them. It has been observed that these compounds display a dielectric transition at room temperature. This transition is associated with a structural transition. Also, it has been observed that present a peculiar arrangement of the electric dipoles: it is comprise of an antiparallel arrangement of two crystal subnetworks, wherein each of the networks has a parallel arrangement.

### **Síntese e caracterización de materiais híbridos [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) con propiedades.**

Este traballo de Fin de Máster céntrase na procura de materiais híbridos orgánico-inorgánicos susceptibles de presentar interesantes propiedades dieléctricas.

En concreto, estudáronse compostos de fórmula molecular [M(dca)<sub>2</sub>pyz] [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>), dca: dicianamida y pyz: pirazina. Dende o punto de vista estrutural, estes compostos presentan unha estrutura tipo  $\alpha$ -Po con dúas redes interpenetradas. Estes compostos preparáronse mediante unha mestura directa de disolucións e caracterizáronse mediante diferentes técnicas:

- *Caracterización morfolóxica*: mediante técnicas de microscopía óptica e microscopía electrónica de varrido (MEB).

- *Caracterización estrutural*: mediante técnicas de difracción de raios X de pó cristalino e espectroscopia infravermella (IR).

- *Caracterización composicional*: mediante análise elemental.

- *Caracterización térmica*: mediante técnicas de análise termogravimétrico (ATG) e calorimetría diferencial de varrido (DSC).

Ademais, realizouse un estudo das propiedades dieléctricas de todos eles. Observouse que presentan unha transición dieléctrica a temperatura ambiente. Esta transición atópase asociada cunha transición estrutural. Tamén, se observou que presentan un ordenamento peculiar dos dipolos eléctricos; trátase dun ordenamento antiparalelo de dúas subredes cristalinas, onde cada unha delas presenta un ordenamento paralelo.



# Índice





<b>Resumen, Summary, Resumo.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Introducción. ....</b>	<b>7</b>
1.1. Prólogo. ....	11
1.2. Materiales dieléctricos.....	12
1.2.1. Condensador de placas paralelas.....	13
1.2.2. Mecanismos de polarización.....	15
1.2.3. Materiales ferroeléctricos.....	18
1.3. Precedentes de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos con propiedades dieléctricas.....	21
1.4. Precedentes de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos con ligandos dicianamida.....	25
1.5. Referencias bibliográficas.....	32
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>37</b>
<b>3. Instrumentación y métodos.....</b>	<b>41</b>
3.1 Síntesis de los materiales.....	45
3.2 Caracterización.....	46
3.2.1 Caracterización morfológica.....	47
Microscopía óptica.....	47
Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	48
3.2.2 Caracterización estructural.....	49
Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	49
Espectroscopia Infrarroja (IR).....	52
3.2.3 Caracterización térmica.....	53
Análisis termogravimétrico (ATG).....	53
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	54
3.2.4 Caracterización composicional.....	55
Análisis elemental.....	55
3.2.5 Estudio de las propiedades dieléctricas.....	56
Equipo de medidas dieléctricas.....	56
3.3 Referencias bibliográficas.....	60

<b>4. Resultados y discusión.....</b>	<b>61</b>
Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos [M(dca) <sub>2</sub> pyz]	
(M: Fe, Co , Ni , Zn).....	65
4.1 Síntesis.....	65
4.2 Caracterización.....	67
Microscopía óptica.....	67
Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	68
Difracción de rayos X de polvo cristalino .....	71
Análisis elemental .....	76
Espectroscopia infrarroja (IR) .....	77
Análisis termogravimétrico (ATG).....	80
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	83
4.3 Estudio de propiedades dieléctricas.....	87
4.4 Discusión de resultados.....	91
4.5 Referencias bibliográficas.....	100
<b>5. Conclusiones y visión de futuro.....</b>	<b>101</b>



# Capítulo 1: Introducción



## Índice

1.1 Prólogo.....	11
1.2 Materiales dieléctricos. ....	12
1.2.1 Condensador de placas paralelas.....	13
1.2.2 Mecanismos de polarización. ....	15
1.2.3 Materiales ferroeléctricos. ....	18
1.3 Precedentes de compuesto híbridos orgánicos-inorgánicos con propiedades dieléctricas. ....	21
1.4 Precedentes de compuesto híbridos orgánicos-inorgánicos con ligandos dicianamida.....	25
1.5 Referencias bibliográficas. ....	32





## 1.1 Prólogo

El presente trabajo recoge el estudio materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que pueden presentar propiedades dieléctricas interesantes.

La motivación de este trabajo surge de la demanda por parte de la industria tecnológica de nuevos materiales con propiedades funcionales cada vez más específicas.

Además, el aumento de las comunicaciones sin cable y la eterna búsqueda de almacenadores de energía más eficientes, hacen importante el estudio y desarrollo de los denominados materiales dieléctricos. Estos materiales se caracterizan por ser compuestos aislantes con tendencia a polarizarse bajo la acción de un campo eléctrico externo, lo que permite el almacenamiento de carga, y su eficacia se mide en términos de constante dieléctrica<sup>1</sup>. Los materiales dieléctricos tienen aplicaciones en electrónica como condensadores eléctricos, resonadores de antenas e telecomunicación, filtros y sintonizadores de frecuencias, sensores acústicos, mecánicos o térmicos, entre otras.

Tradicionalmente, los materiales dieléctricos están basados en óxidos de metales de transición<sup>2</sup> con estructura tipo perovskita, como por ejemplo  $\text{BaTiO}_3$  o  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ . Los materiales con estructura tipo perovskita son aquellos que presentan una fórmula general  $\text{ABX}_3$ , donde generalmente A es un catión lantánido, alcalino térreo, etc., B es un catión de un metal de transición y X es un anión  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , haluro, etc. La estructura ideal perovskita puede describirse como una red tridimensional de octaedros  $[\text{BX}_6]$  que se unen compartiendo todos sus vértices, mientras que el catión más grande A, se sitúa en el interior de la cavidad, como se ilustra en la figura 1.1.

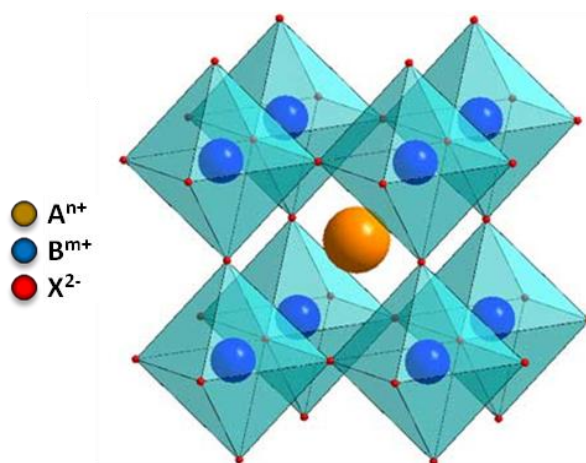


Figura1.1. Estructura ideal tipo perovskita.

---

# Introducción

---

Tradicionalmente, la estructura tipo perovskita aparecía en compuestos puramente inorgánicos, los llamados materiales cerámicos. Durante estas últimas décadas, los materiales con estructura tipo perovskita han sido ampliamente estudiados debido a que muchos de ellos presentan importantes propiedades funcionales, como por ejemplo, superconductividad, magnetoresistencia colosal, ferroelectricidad o propiedades dieléctricas.<sup>3</sup>

Sin embargo, uno de los inconvenientes de estos materiales dieléctricos "clásicos" es su elevada densidad, lo que provoca un incremento en el peso de los dispositivos y una velocidad de polarización lenta, debido a que para polarizar el material hay que desplazar cationes pesados.

Por este motivo, es un reto lograr nuevos materiales dieléctricos que presenten alta constante dieléctrica y rápida velocidad de polarización a temperatura ambiente y que, además, tengan una baja densidad. Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos son buenos candidatos a presentar esta combinación tan poco frecuente de propiedades.. La presencia de una componente orgánica hace que estos compuestos sean ligeros y la presencia de átomos ligeros hace que estos se puedan polarizar rápidamente.

En este sentido, el trabajo aquí expuesto trata de llevar a cabo el desarrollo y estudio de nuevos materiales híbridos con propiedades dieléctricas.

## 1.2 Materiales dieléctricos<sup>4-7</sup>

Los materiales dieléctricos son aislantes eléctricos que se emplean principalmente en la fabricación de condensadores. En estos materiales la distribución interna de cargas se modifica en presencia de un campo eléctrico, de manera que las cargas negativas se desplazan con respecto a las positivas dando lugar a una estructura eléctrica dipolar que modifica el campo eléctrico, provocando la polarización de la carga eléctrica dentro del material<sup>6</sup>.

Para poder ser utilizados en la fabricación de dispositivos funcionales, los materiales dieléctricos deben ser capaces de resistir voltajes elevados sin degradarse o volverse conductores, además de poseer bajas pérdidas dieléctricas, es decir, deben minimizar la pérdida de energía eléctrica, que usualmente se transforma en calor al aplicarle un voltaje alterno.

# Introducción

---

Cuando evaluamos las propiedades dieléctricas de un material, la permitividad dieléctrica ( $\epsilon_r$ ), es la propiedad que se emplea habitualmente para cuantificar la respuesta del material al campo eléctrico aplicado, y representa el aumento en la capacidad de almacenar carga por inserción del medio dieléctrico entre las placas de un condensador. Para el aire  $\epsilon_r \approx 1$  y para la mayoría de los sólidos la permitividad dieléctrica toma valores entre 5-10.

Por razones prácticas, la permitividad dieléctrica compleja de un material se representa como un número complejo (ecuación 1.1):

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + \epsilon_r''i \quad (1.1)$$

Donde  $\epsilon_r'$  es la parte real, que se denomina constante dieléctrica y es una medida del grado de alineamiento de los dipolos con el campo aplicado, y  $\epsilon_r''$  es la parte imaginaria, que está relacionada con las pérdidas dieléctricas y que representa la energía requerida para alinear estos dipolos o para mover iones.

Para caracterizar las pérdidas dieléctricas es conveniente usar la tangente del ángulo de pérdidas,  $\text{tg}\alpha$ , ya que es independiente de la geometría de la muestra. Este parámetro se expresa por la siguiente relación (1.2):

$$\text{tg}\alpha = \frac{\epsilon_r'}{\epsilon_r''} \quad (1.2)$$

## 1.2.1 Condensador de placas paralelas

Las propiedades dieléctricas de un material se determinan normalmente en función del comportamiento dieléctrico del material en un condensador de placas paralelas, que consiste en dos placas de superficie  $A$  equidistantes entre sí una distancia  $l$ , mucho menor que el área de las placas. En la figura 1.2 se puede ver un esquema del sistema.

# Introducción

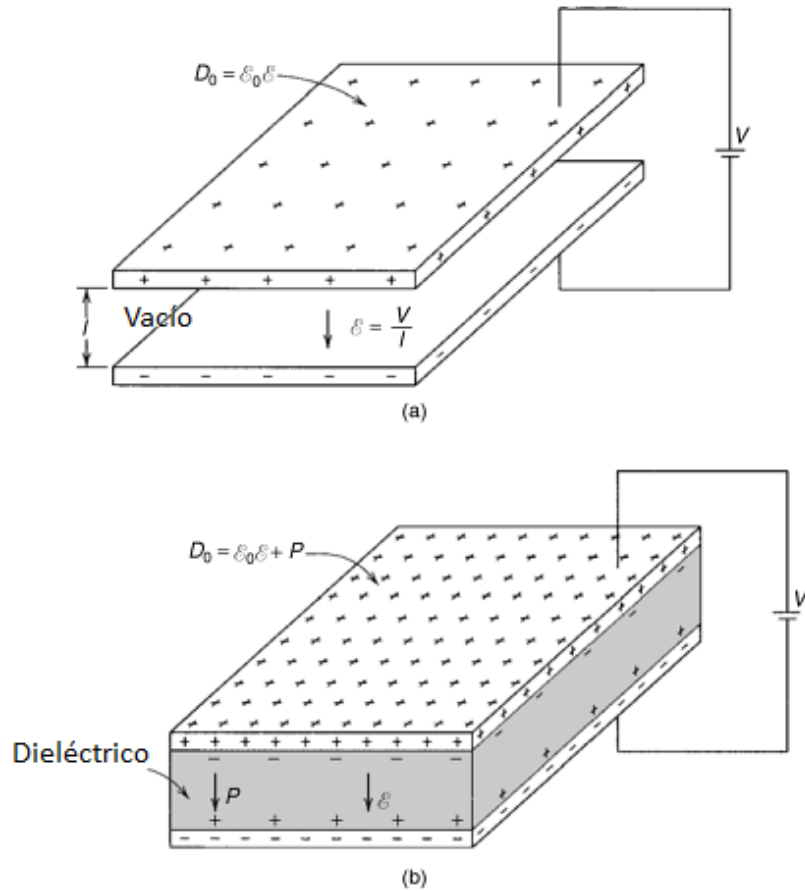


Figura 1.2. Condensador de placas paralelas, (a) cuando entre las placas se genera vacío, (b) cuando entre las placas hay presente un material dieléctrico.

Al aplicar una diferencia de potencial ( $V$ ) a través del condensador, una de las placas se carga positivamente y la otra negativamente, con el correspondiente campo eléctrico dirigido desde la placa positiva a la negativa creando una polarización. La capacidad ( $C$ ) es directamente proporcional a la cantidad de carga ( $Q$ ) almacenada en cualquiera de las placas. Véase la ecuación 1.3:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.3)$$

En el supuesto de la existencia de vacío en la región entre las dos placas (véase figura 1.2a), la capacidad de almacenamiento de carga del condensador  $C_0$  se define según la ecuación 1.4:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.4)$$

---

## Introducción

---

Donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío con un valor constante de  $8,854 \times 10^{-12}$  F/m, lo que implica que la capacidad del condensador depende únicamente de sus dimensiones.

Combinando las ecuaciones 1.3 y 1.4, la cantidad de carga almacenada al aplicar una diferencia de potencial ( $V$ ) viene dada por la ecuación 1.5:

$$Q_0 = C_0 V = \epsilon_0 \frac{A}{d} V \quad (1.5)$$

Si se inserta un material dieléctrico entre las placas del condensador (véase figura 1.2b), y aplicamos la misma diferencia de potencial ( $V$ ), la capacidad del condensador ( $C_1$ ) y la cantidad de carga almacenada ( $Q_1$ ) se obtienen mediante las ecuaciones 1.6 y 1.7:

$$C_1 = \epsilon \frac{A}{d} \quad (1.6)$$

$$Q_1 = C_1 V = \epsilon \frac{A}{d} V \quad (1.7)$$

Siendo  $\epsilon$  la permitividad dieléctrica del material. La permitividad relativa o constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ) del material está relacionada con la capacidad de dicho material según la ecuación 1.8:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C_1}{C_0} \quad (1.8)$$

Al evaluar las propiedades dieléctricas de un material, se recurre a la constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ), que cuantifica la respuesta del material al campo eléctrico aplicado. La inserción de un medio dieléctrico entre las placas de un condensador supone un aumento en la capacidad de almacenamiento carga. Para el aire  $\epsilon_r' \approx 1$  y para la mayoría de los sólidos  $\epsilon_r' \approx 5-10$ .

### 1.2.2 Mecanismos de polarización

Dado que la susceptibilidad dieléctrica de un material se mide en términos de capacidad de polarización, cuantos más mecanismos de polarización estén implicados, mayor será la susceptibilidad dieléctrica de dicho material, entendiéndose como mecanismo de polarización cualquier fenómeno que cause una separación de cargas o una modificación en la separación de cargas ya existente.

# Introducción

Se conocen cuatro mecanismos principales causantes de la polarización, ilustrados en la figura 1.3 y descritos como:

- Polarizabilidad electrónica ( $\alpha_e$ ): se origina un dipolo por desplazamiento de la nube electrónica con respecto al núcleo. Es una contribución ubicua en cualquier material dieléctrico que solo aparece cuando hay presente un campo eléctrico.
- Polarizabilidad iónica ( $\alpha_i$ ): se induce un dipolo por desplazamiento de un ion en relación a otros de signo contrario. Este hecho sucede sólo en sólidos que albergan iones.
- Polarizabilidad dipolar ( $\alpha_o$ ): existiendo dipolos moleculares permanentes, estos cambian de orientación al aplicar un campo eléctrico externo.
- Polarizabilidad por carga espacial ( $\alpha_s$ ): las cargas presentes en la muestra se desplazan en presencia de un campo eléctrico. En materiales con carga libre, el campo polarizador puede generar nuevas cargas y provocar un desplazamiento de las ya existentes, originando una nueva distribución espacial de carga.

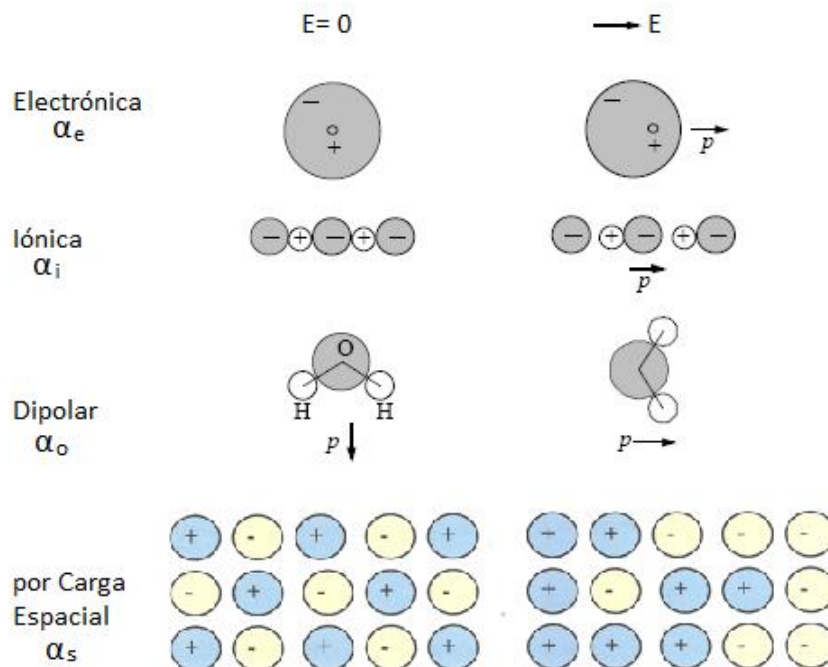


Figura 1.3. Mecanismos de polarización.

# Introducción

Estos mecanismos tienen un tiempo de relajación definido, de manera que en el supuesto de que un campo eléctrico constante sea aplicado a una especie dieléctrica, el tiempo de exposición es suficiente para que aparezcan todas las formas de polarización propias de dicha especie. Sin embargo, en presencia de un campo eléctrico alterno, a medida que aumenta la frecuencia, las contribuciones de las distintas polarizabilidades al valor de la constante dieléctrica van desapareciendo, ya que los procesos no son lo suficientemente rápidos como para estabilizarse.

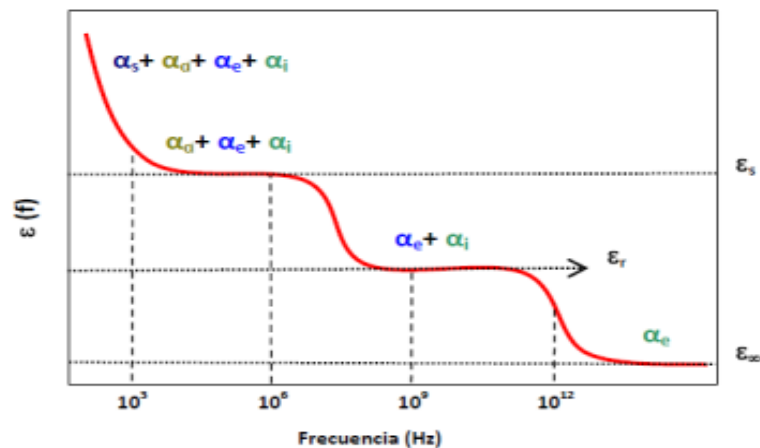


Figura 1.4. Dependencia de la constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ) con la frecuencia del campo eléctrico aplicado.

Como se puede deducir de la figura 1.4, el único proceso suficientemente rápido para seguir un campo alterno en la región visible del espectro electromagnético, es la polarización electrónica. Mientras que los procesos de polarización iónica son capaces de seguir un campo de alta frecuencia y contribuyen por encima de la región del infrarrojo, la polarización dipolar y la polarización por carga espacial solo contribuyen a frecuencias bajas.

La permitividad relativa comprende valores aproximados entre 1 y 10 para materiales dieléctricos convencionales, y se caracterizan por presentar una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico aplicado. La tabla 1.1 recoge valores de permitividad relativa de algunos de los materiales dieléctricos más representativos.

# Introducción

Tabla 1.1. Valores de la permitividad dieléctrica de diferentes materiales dieléctricos a distintas frecuencias.

	Material	$\epsilon_r$ (60 Hz)	$\epsilon_r$ (1 MHz)
Cerámicas	Mica	-	5,4 – 8,7
	Esteatita (MgO-SiO <sub>2</sub> )	-	5,5 - 7,5
	Vidrio de sosa y cal	6,9	6,9
	Porcelana	6,0	6,0
	Sílice vítrea	4,0	3,8
Polímeros	Fenol-formaldehído	5,3	4,8
	Nylon 66	4,0	3,6
	Poliestireno	2,6	2,6
	Polietileno	2,3	2,3

## 1.2.3 Materiales ferroeléctricos<sup>8</sup>

En la mayoría de los materiales dieléctricos la polarización desaparece cuando el voltaje cesa. Sin embargo, un tipo especial de materiales dieléctricos, los ferroeléctricos, pueden mantener una polarización de la carga aún cuando el campo eléctrico se retira. Además, esta polarización puede ser invertida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo<sup>9</sup>.

Estos materiales presentan generalmente una elevada constante dieléctrica, por eso una de sus principales aplicaciones radica en su uso como condensadores de reducido tamaño y alta constante dieléctrica en microelectrónica. Basándose en las propiedades de inversión de polarización también se pueden fabricar memorias de almacenamiento de información. Actualmente se trabaja en la preparación de ferroeléctricos en forma de láminas delgadas para aumentar su capacidad y poder incorporarlos en circuitos integrados<sup>10</sup>. Una de las principales ventajas de las memorias ferroeléctricas es que no se borran aunque desaparezca la tensión de alimentación del circuito.

Un material ferroeléctrico presenta polarización espontánea como consecuencia de las interacciones entre dipolos eléctricos permanentes, la cual puede ser modificada mediante un campo eléctrico externo. A diferencia de los dieléctricos convencionales, en los materiales ferroeléctricos la relación entre la polarización y el campo eléctrico aplicado no es lineal, sino que describe un ciclo de histéresis (véase figura 1.5). Al elevar el campo eléctrico aplicado ( $E$ ),



## Introducción

la polarización ( $P$ ) va aumentando proporcionalmente hasta alcanzar una polarización de saturación ( $P_s$ ). Alcanzado este valor, si se disminuye el campo eléctrico, la polarización no disminuye al mismo ritmo, y al eliminarlo por completo, existe una polarización remanente ( $P_r$ ). De esta manera, se requiere aplicar un campo eléctrico de sentido contrario, denominado campo coercitivo ( $E_c$ ), para anular totalmente la polarización.

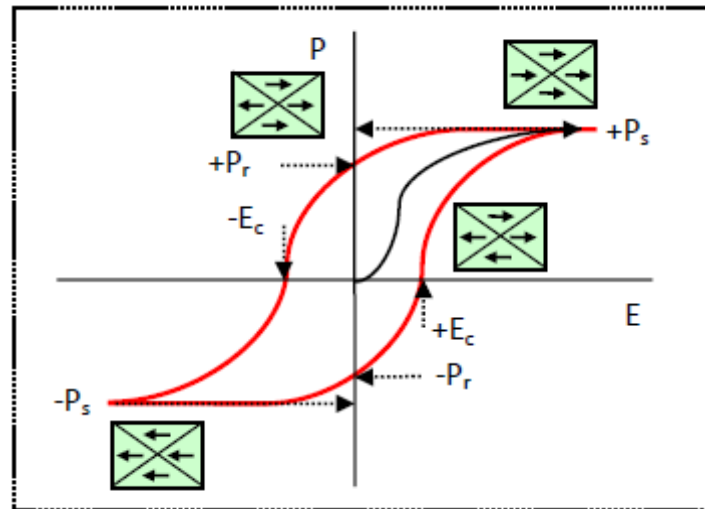


Figura 1.5. Ciclo de histéresis característico de un material ferroeléctrico.

En este ámbito, los materiales ferroeléctricos se encuadran en dos grandes categorías en función del origen de las propiedades dieléctricas<sup>11</sup>:

- 1) Por desplazamiento de iones: la polarización macroscópica es debida a un desplazamiento relativo de los iones positivos y negativos de sus posiciones de equilibrio. Los materiales más representativos son los que presentan estructura tipo perovskita y derivados; siendo el ejemplo más típico la cerámica  $\text{BaTiO}_3$ . En este compuesto los iones  $\text{Ti}^{4+}$  se desplazan del plano central de su entorno octaédrico (cuando la temperatura es inferior a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ), generando un desplazamiento de las cargas positivas que representan los cationes  $\text{Ti}^{4+}$  con respecto a las cargas negativas que representan los iones oxo  $\text{O}^{2-}$  de su entorno octaédrico (véase figura 1.6).

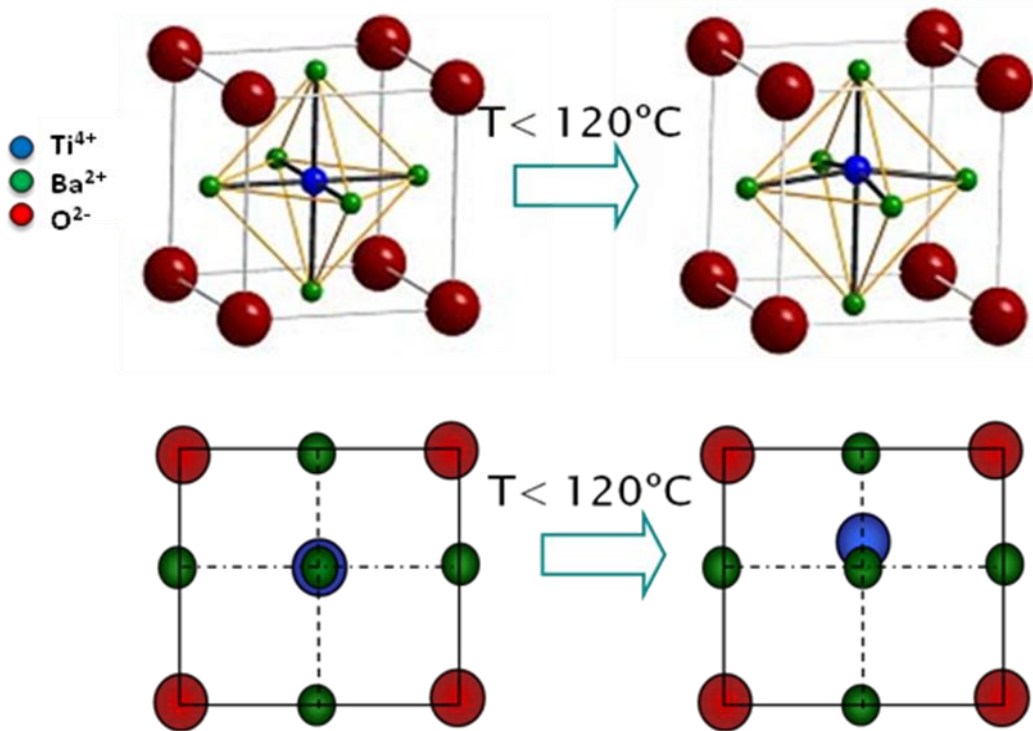


Figura 1.6. Celdilla unidad de  $\text{BaTiO}_3$ : (a)  $T > 120^\circ\text{C}$ , (b)  $T < 120^\circ\text{C}$ .

2) Por transiciones de orden-desorden: las propiedades dieléctricas son originadas por procesos de orden-desorden, normalmente asociados a enlaces de hidrógeno. Como ejemplo característico se observa que en el compuesto  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y derivados, la posición del protón  $\text{H}^+$  puede dar lugar a dos estados: uno desordenado se corresponde con un estado paraeléctrico, con dipolos desordenados; y un segundo estado ordenado que puede dar origen a un estado ferroeléctrico (con dipolos ordenados de forma paralela) o a un estado antiferroeléctrico (con dipolos ordenados de forma antiparalela) (véase figura 1.7).

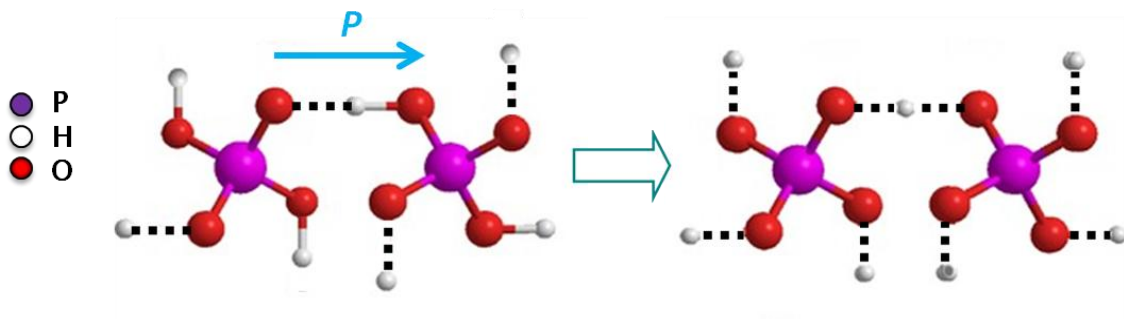


Figura 1.7. Transición de orden-desorden del compuesto  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  generada por la transferencia de  $\text{H}^+$ .

## Introducción

Finalmente, existen sustancias en las que tenemos un estado antipolar. En este caso el cristal tiene una red consistente en dipolos antiparalelos, entonces se dice que el cristal es antiferroeléctrico (AFE)<sup>7</sup>. En estos compuestos, a altos campos eléctricos se pueden rotar los dipolos obteniendo una fase ferroeléctrica metaestable. Así, los compuestos antiferroeléctricos presentan unas curvas de P vs. E como la que se recoge en la figura 1.8

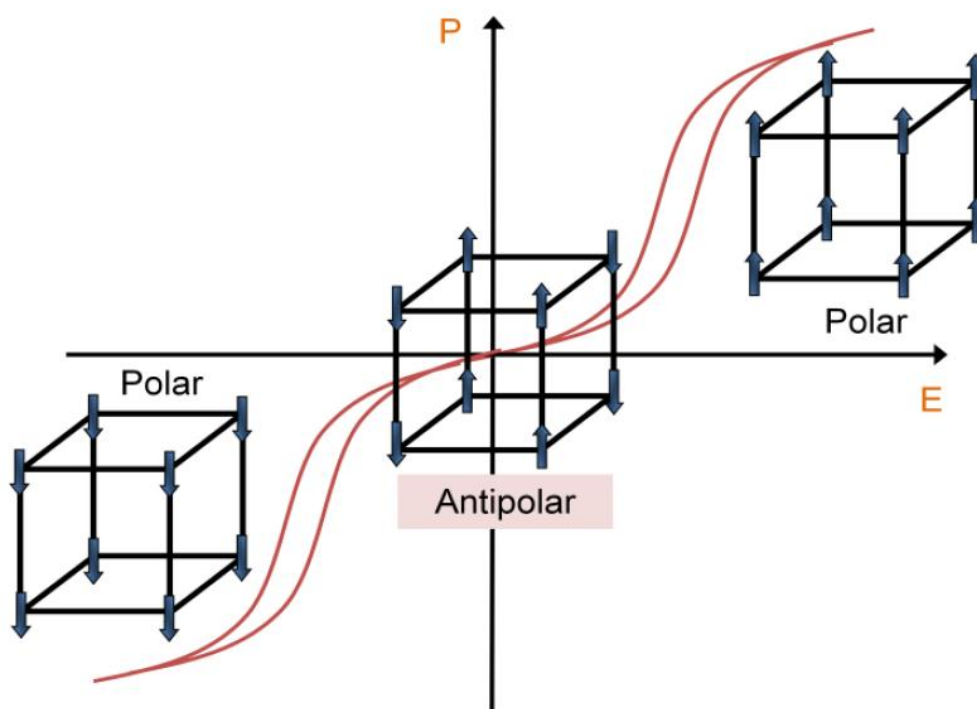


Figura 1.8. Dependencia de la polarización con el campo en un compuesto.

### 1.3 Precedentes de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos con propiedades dieléctricas

Los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos se pueden definir como compuestos formados por una fracción orgánica y otra inorgánica unidas covalentemente y con una conectividad extendida de forma periódica al menos en una dimensión. Quedan excluidos de esta definición sistemas moleculares, oligoméricos, materiales en los que la fracción orgánica se encuentra ocluida en cavidades de una estructura inorgánica, o en los que las componentes orgánica e inorgánica están en distintas fases como en el caso de los materiales compuestos<sup>12</sup>.

## Introducción

---

Dentro de este grupo de compuestos se encuentran los “*Metal Organic Frameworks*” (MOFs)” que son híbridos en los que los iones o clústeres metálicos (M) se unen a través de ligandos orgánicos (L), con una conectividad M-L-M. Mientras Cheetham<sup>13,14</sup>, Janiak<sup>15</sup> y colaboradores engloban en esta definición los híbridos con conectividad extendida en una, dos o tres dimensiones, hay otros autores<sup>16</sup> que limitan este grupo a los compuestos con estructura tridimensional. En la figura 1.9, que se presenta a continuación, se puede ver una representación esquemática de uno de estos compuestos con estructura tridimensional.

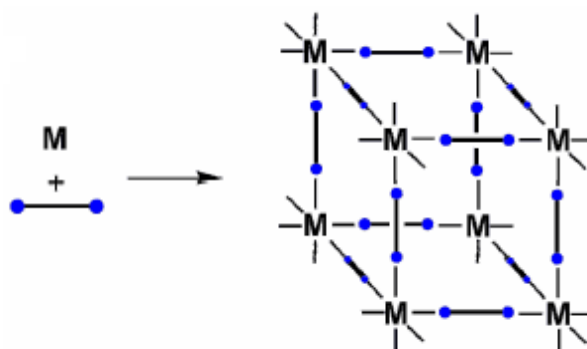


Figura 1.9. Representación esquemática de la estructura tridimensional de un “*Metal Organic Framework*”<sup>15</sup>.

Desde hace aproximadamente una década los compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos despiertan un gran interés, fundamentalmente por sus aplicaciones como materiales para almacenar gases, en catálisis o en la separación de moléculas<sup>17,18</sup>. Además, muy recientemente se ha encontrado que pueden presentar también importantes propiedades funcionales como por ejemplo, propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas o dieléctricas, lo que amplió significativamente su interés<sup>19,20</sup>, ya que abrió las puertas a aplicaciones tecnológicas en campos tan importantes y variados como la grabación magnética, las comunicaciones inalámbricas o los dispositivos emisores de luz (LED).

La ventaja de estos compuestos híbridos sobre otros tipos de materiales radica en la gran variedad de composiciones y estructuras que se pueden conseguir gracias a la riqueza, no sólo de iones metálicos, sino también de moléculas orgánicas con geometría, longitud y funcionalización diferentes. Esto hace que estos materiales puedan presentar múltiples propiedades funcionales dependiendo de las modificaciones estructurales que se realicen en su componente orgánica y/o inorgánica.

Así, por ejemplo, se puede diseñar una gran variedad de materiales híbridos susceptibles de presentar interesantes propiedades dieléctricas basándose en un esqueleto

## Introducción

híbrido más o menos simple, con moléculas o iones en sus cavidades (huéspedes), o como en nuestro caso dos redes interpenetradas entre sí. Un ejemplo más concreto es el de híbridos con estructura perovskita  $ABX_3$ , en los que A puede ser algún catión alquilamonio (metilamonio, dimetilamonio, etc.) B, un catión de metal de transición y X un anión bidentando puente (formiato, azida, dicianamida, etc.) (véase figura 1.10).

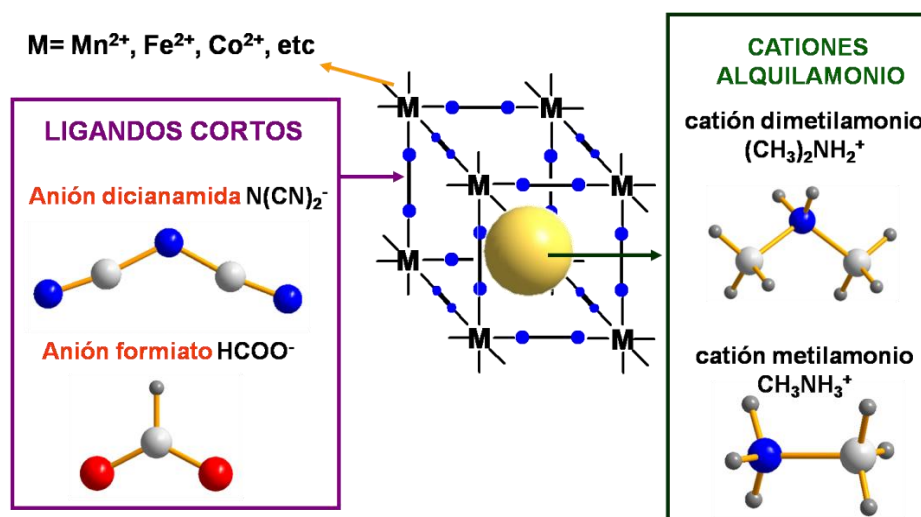


Figura 1.10. Compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos con estructura tipo perovskita.

A día de hoy existen ya interesantes precedentes de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos en los que se han encontrado propiedades dieléctricas que nos sirven de punto de partida para este trabajo.

A finales de los años 60, Okada y Sugie<sup>21</sup> estudiaron por primera vez las propiedades dieléctricas del híbrido  $Cu(HCOO)_2 \cdot H_2O$  y observaron que presentaba un comportamiento antiferroeléctrico. Sin embargo no fue hasta 2005, cuando Kobayashi y colaboradores observaron una “transición ferroeléctrica”, entre un estado paraeléctrico y un estado ferroeléctrico, en compuestos de este tipo<sup>22,23</sup> (véase figura 1.11):

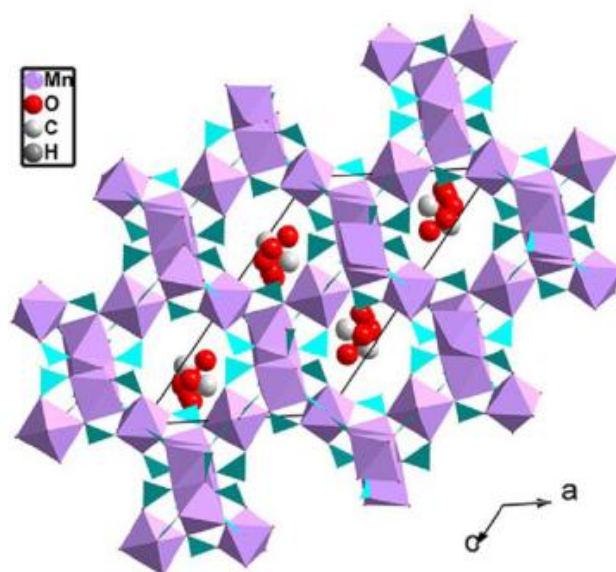


Figura 1.11. Estructura cristalina de  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{OH})][\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6]$ .

En estudios más recientes, A.K. Cheetham y colaboradores pusieron de manifiesto un ordenamiento antiferroeléctrico, no descrito hasta el momento, en compuestos híbridos con estructura tipo perovskita. Estos materiales, de estructura general  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  (M:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ),<sup>24,25</sup> presentan un orden eléctrico a unos 160 K como consecuencia del orden de los enlaces de hidrógeno que se forman entre el esqueleto  $[\text{M}(\text{HCOO})_3]^-$  y los cationes dimetilamonio  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]$  contenidos en las cavidades de dicho esqueleto (véase figura 1.12):

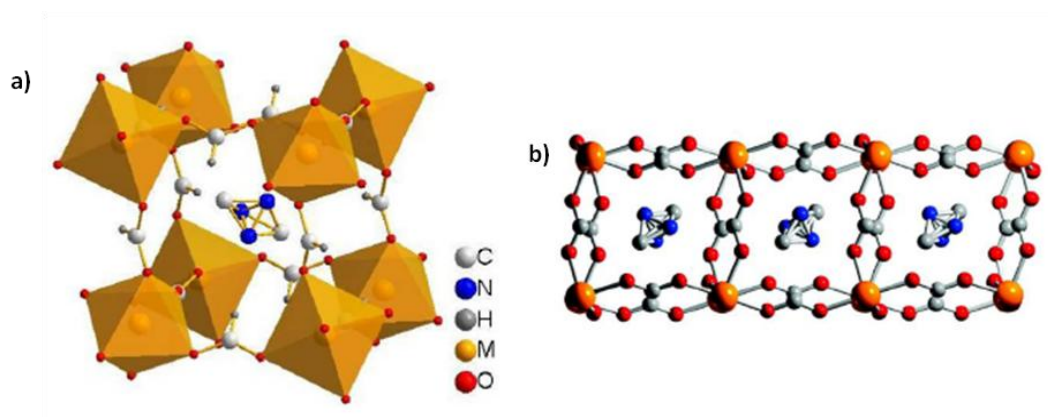


Figura 1.12. Estructura de los compuestos tipo  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$ . El átomo de nitrógeno del catión  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]$  se representa en tres posibles posiciones debido al desorden. (a) Detalle de la estructura mostrando la analogía una celda tipo perovskita (en esta figura no están dibujados los hidrógenos de los cationes  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]$ ). (b) Detalle del orden de los cationes  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]$  contenidos en las cavidades de la estructura (en esta figura no está dibujado ningún hidrógeno).

# Introducción

El grupo de investigación de Química del Estado Sólido y Materiales de la UDC, en el seno del cual se realizó el presente TFM, ha profundizado en los últimos años en el estudio de estos híbridos de metales de transición con ligandos formiato y en el mecanismo de la transición estructural y dieléctrica de estos materiales. En el caso concreto de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  se ha llegado a la conclusión de que el comportamiento eléctrico se debe, no exclusivamente al orden-desorden de los enlaces de hidrógeno, sino también a la dinámica de los cationes dimetilamonio: estos pueden rotar dentro de las cavidades a altas temperaturas, mientras que a bajas temperaturas su rotación se "congela" y se ordenan de manera cooperativa<sup>26</sup>, como muestra la figura 1.13.

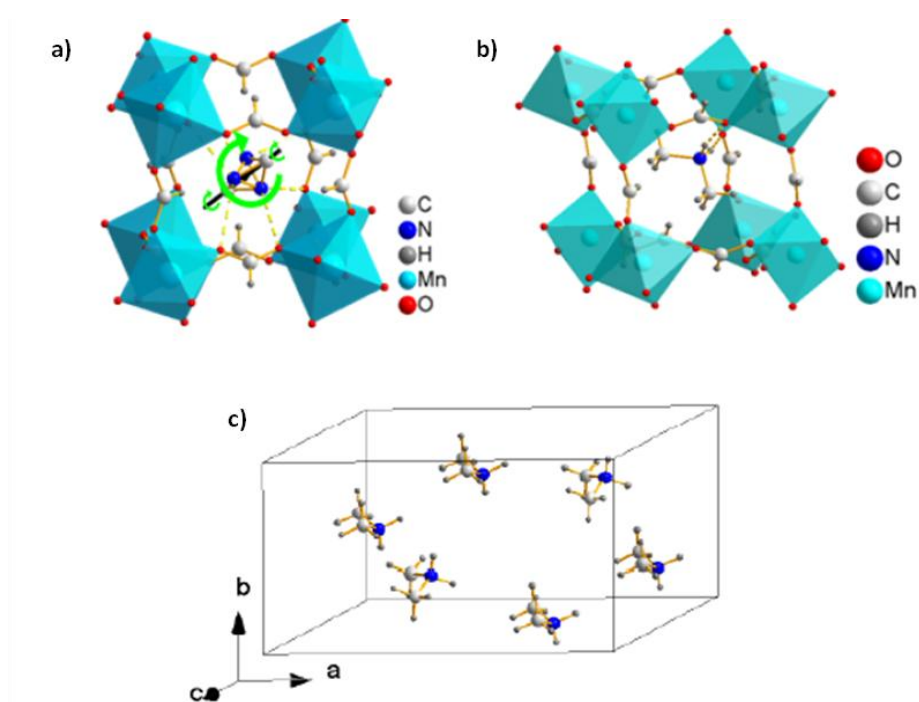


Figura 1.13. Estructura cristalina de  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ : (a) a temperatura ambiente, a la cual el catión DMA se encuentra rotando, (b) y (c) a  $T = 100$  K, a la cual el catión DMA se encuentra ordenado. En (c) se observa el ordenamiento cooperativo de los cationes DMA de varias cavidades.

## 1.4 Precedentes de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos con ligandos dicianamida

El anión dicianamida (dca),  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ , es un ligando de campo débil, extremadamente versátil en la unión de metales de transición para dar sistemas de redes, láminas o cadenas, y que puede formar parte de sistemas con co-ligandos orgánicos.<sup>27</sup> Presenta tres centros

## Introducción

coordinantes de nitrógeno, dos pertenecientes a grupos nitrilo y uno perteneciente al grupo amida, y por lo tanto puede actuar como ligando con diferentes modos de coordinación (como se muestra en la figura 1.14):

(i) Ligando terminal monodentado, como en el material  $[\text{Cu}(o\text{-phen})_2(\text{N}(\text{CN})_2)][\text{C}(\text{CN})_3]^{28}$  y  $[\text{Cu}(o\text{-phen})_2(\text{N}(\text{CN})_2)_2]^{29}$  (*o*-phen= *o*-fenantrolona).

(ii) Ligando puente bidentado a través de los átomos de nitrógeno de ambos grupos nitrilo, como fue descrito para los compuestos  $\text{Me}_2\text{Sn}[\text{N}(\text{CN})_2]^{30}$ ,  $\text{Me}_3\text{Sn}[\text{N}(\text{CN})_2]^{30}$  y  $\text{Ag}[\text{N}(\text{CN})_2]^{31}$ .

(iii) Ligando puente bidentado a través del átomo de nitrógeno de un grupo nitrilo y del átomo de nitrógeno del grupo amida, comportamiento descubierto en el compuesto  $\text{Cu}[\text{C}(\text{CN})_2](\text{imidazol})_2^{32}$ . La unión de este compuesto se conoce que sufre una isomerización con la forma de unión "ii".

(iv) Ligando puente tridentado a través de los átomos de nitrógeno de ambos grupos nitrilo y del grupo amida. Hasta ahora los compuestos binarios  $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$  ( $\text{M}$ :  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ) son los únicos que presentan este tipo de enlace.<sup>27</sup>

(v) Ligando puente tetradentado, en el que un átomo de nitrógeno de un grupo nitrilo está unido a dos centros metálicos y los otros dos átomos de nitrógeno están unidos a un centro metálico cada uno. Este comportamiento sólo se ha descrito en los compuestos  $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]^{33}$  y  $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2[\text{N}(\text{CN})_2]^{34}$ .

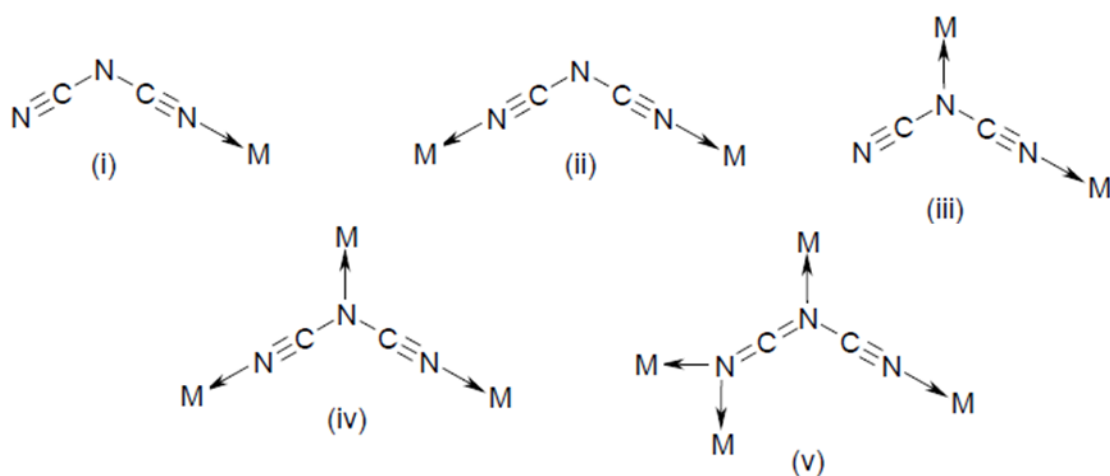


Figura 1.14. Modos de coordinación del ión dicianamida actuando como ligando.



## Introducción

Khöler<sup>35-43</sup> fue el primero en trabajar con este ligando a mediados de los 60; posteriormente numerosos grupos de investigación lo han recuperado para el estudio de compuestos con propiedades magnéticas.<sup>44</sup> Un interesante ejemplo son los materiales binarios  $M(dca)_2$  [ $M$ :  $V^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ ],<sup>45-54</sup> que presentan estructura tipo rutilo o  $M(dca)_2$  ( $M$ :  $Zn^{2+}$ ), que adquiere una estructura bidimensional en la que cada átomo de zinc se une a cuatro dicianamidas y cada dicianamida está unida a dos centros metálicos de zinc.<sup>55</sup> La figura 1.15 ilustra las estructuras de los materiales binarios  $M(dca)_2$ .

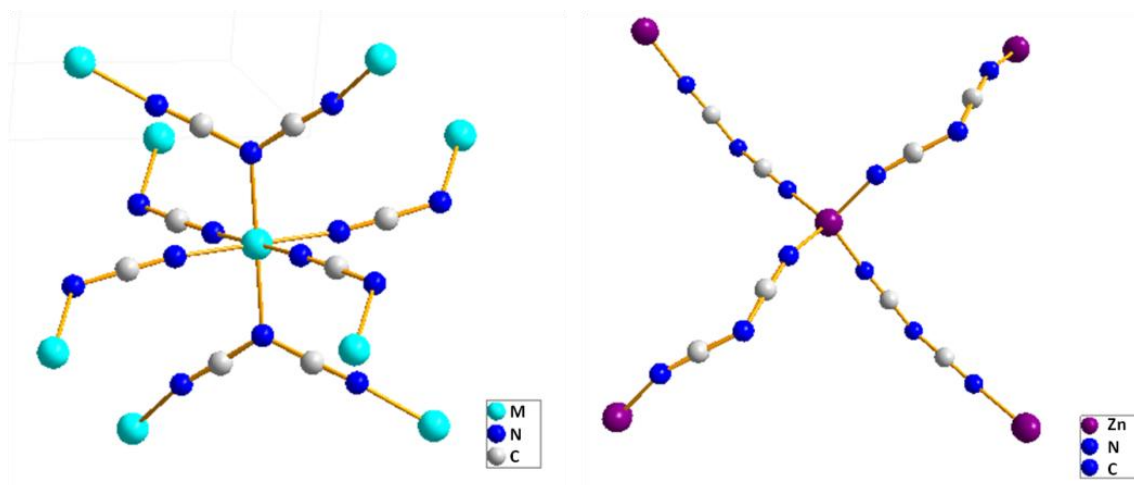


Figura 1.15. (a) Estructura tipo rutilo para  $M(dca)_2$  ( $M$ : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu). (b) Estructura con uniones tetragonales para  $Zn(dca)_2$ .

Estos compuestos combinan cationes metálicos paramagnéticos con aniones diamagnéticos dicianamida en estequiometría 1:2, provocando la aparición de un comportamiento ferromagnético, antiferromagnético o paramagnético en función del metal. Si se preparan en disolución acuosa concentrada precipitan en forma de polvos policristalinos de diferentes colores dependiendo del metal, aunque evaporando disoluciones diluidas durante un largo periodo de tiempo se pueden obtener cristales bien formados para  $M$ :  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

Se pueden lograr una serie de compuestos derivados utilizando co-ligandos orgánicos o moléculas de disolvente, así como moléculas plantilla.<sup>56-62</sup> A finales de 2004, se descubrieron nuevos compuestos de fórmula  $[G][M(dca)_3]$  ( $M$ :  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) donde  $[G]$  son diferentes cationes tetraalquilamonio: TPrA (tetrapropilamonio), TBA (tetrabutilamonio) y TPnA (tetrapentilamonio). En función del catión tetraalquilamonio empleado en la síntesis los compuestos cristalizaban con distintas estructuras. Así por ejemplo, utilizando el catión TBA se obtiene una estructura tipo triple rutilo, mientras que utilizando el catión TPnA se obtiene una estructura tipo  $LiSbO_3$ .

## Introducción

---

Recientemente, en nuestro grupo de investigación, se estudiaron los materiales (TPrA)[M(dca)<sub>3</sub>] (M: Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>), los cuales adoptan una estructura tipo perovskita, en la cual los octaedros [MN<sub>6</sub>] se unen a través de los iones dicianamida, que actúan como ligandos puente a través de los nitrógenos de los grupos nitrilo, mientras que el catión tetrapropilamonio se sitúa en el interior de la cavidad pseudo-cubooctaédrica (véase figura 1.16).

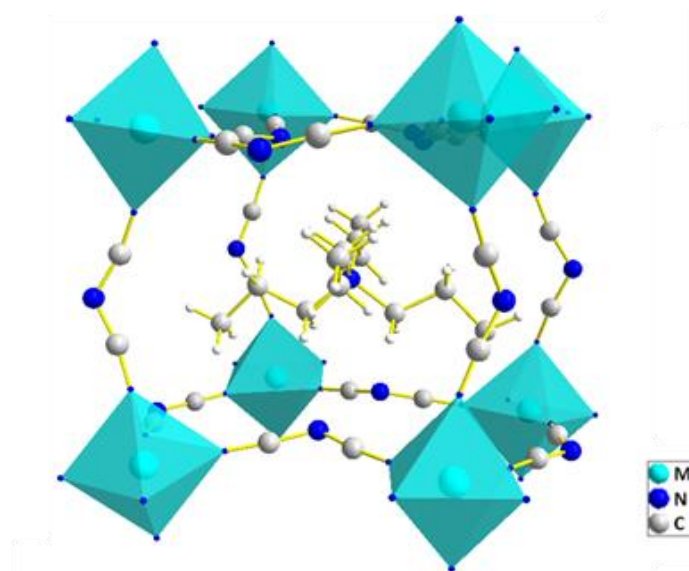


Figura 1.16. Estructura tipo perovskita de los compuestos (TPrA)[M(dca)<sub>3</sub>] (M = Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>).

Por primera vez, se estudiaron las propiedades dieléctricas de estos compuestos, observando que estos presentan un ordenamiento cooperativo de los dipolos eléctricos. Además, se observaron múltiples transiciones dieléctricas en función de la temperatura, que se encuentran relacionadas con transiciones estructurales. Estas son debidas a fenómenos complejos de orden-desorden en los átomos de nitrógeno y de carbono, tanto del ligando dicianamida como del catión tetrapropilamonio. Estos estudios demuestran que existe una clara relación entre las transiciones dieléctricas y las transiciones estructurales en estos materiales híbridos con ligandos dicianamida. Esta observación resultó clave en la elección de los compuestos objeto de estudio en el presente trabajo.

Buscando en la bibliografía compuestos con dicianamida que presentasen este fenómeno de orden-desorden de dichos ligandos, decidimos centrarnos en la familia [M(dca)<sub>2</sub>pyz](M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>). En 2001, Paul Jensen y colaboradores presentaron un trabajo sobre la síntesis, la caracterización estructural y las propiedades magnéticas de esta

## Introducción

---

familia de materiales híbridos con diversos metales de transición coordinados con ligandos dca (dicianamida) y piracina (pyz)<sup>60</sup>. La piracina, de fórmula  $C_4H_4N_2$ , puede actuar como ligando bidentando puente, con 2 átomos de nitrógeno dadores (véase la figura 1.17).

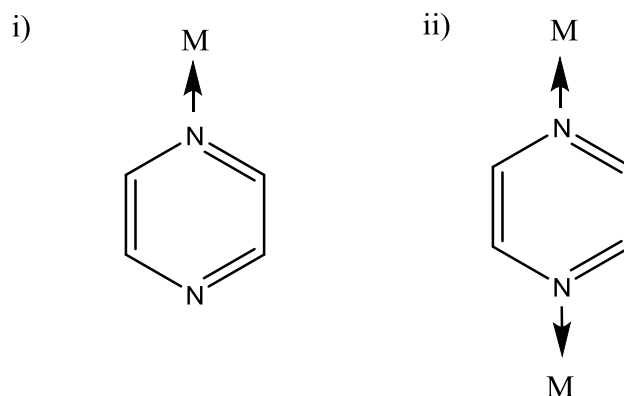


Figura 1.17. Modos de coordinación de la piracina actuando como ligando

En el trabajo de Paul Jensen y colaboradores<sup>59</sup>, se describe la estructura cristalina de los compuestos  $[M(dca)_2pyz](M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})$ , que presentan una estructura tipo  $\alpha$ -Po (véase figura 1.18a) con dos redes interpenetradas (véase figura 1.19). A continuación, en la figura 1.18, se muestra una comparación entre la estructura tipo  $\alpha$ -Po con una estructura tipo perovskita, en esta figura se puede apreciar una gran similitud entre las dos estructuras, ya que ambas presentan un mismo esqueleto. Este está formado por cationes B que se encuentran en un entorno octaédrico unidos con los aniones X que actúan como ligandos puente coordinando dos centros metálicos. La principal diferencia entre ambas estructuras se encuentra en la presencia del catión A en el interior de la cavidad cubooctaédrica formada por el esqueleto  $[BX_3]^{n-}$  en la estructura tipo perovskita. Por su parte, la estructura tipo  $\alpha$ -Po tiene esta cavidad vacía, aunque en los compuestos  $[M(dca)_2pyz](M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})$ , esta cavidad se encuentra ocupada por otra red idéntica a la mostrada en la figura 1.18a, obteniéndose así la estructura de estos compuestos, la cual se muestra en la figura 1.19 y que se puede describir como dos redes tipo  $\alpha$ -Po interpenetradas<sup>59</sup>.

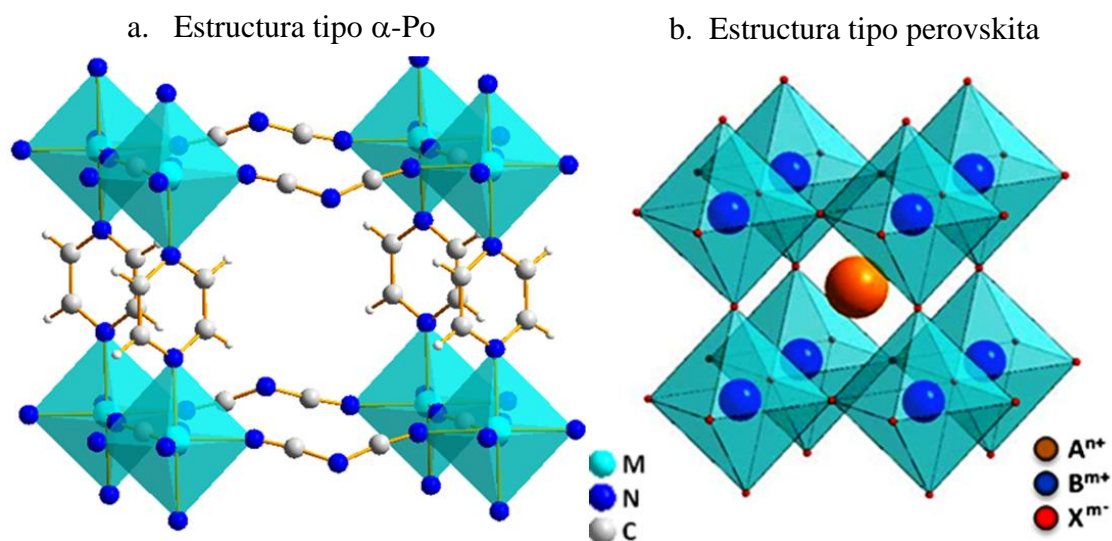


Figura 1.18. Comparación de la estructura tipo  $\alpha$ -Po (a) con la estructura tipo perovskita (b).

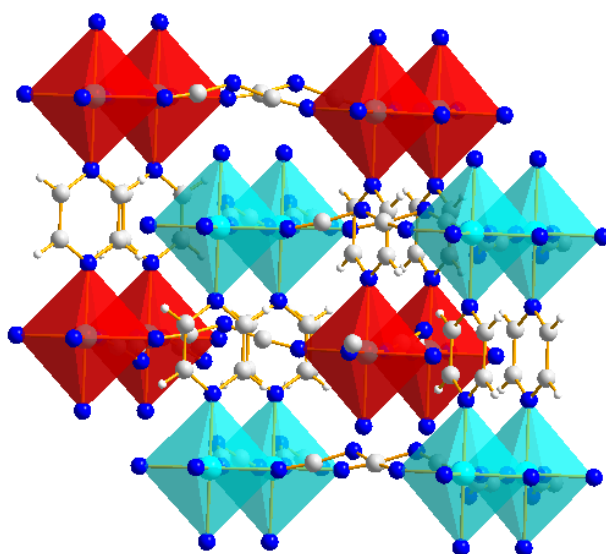


Figura 1.19. Estructura cristalina de los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) formada por dos redes tipo  $\alpha$ -Po interpenetradas.

Además, Paul Jensen y colaboradores<sup>59</sup> describieron que estos compuestos presentan dos polimorfos, uno es el que se encuentra a baja temperatura ( $T=123$  K), el cual presenta una simetría monoclinica con grupo espacial  $P2_1/n$  y donde los ligandos dicianamida y piracina se encuentran ordenados, y el otro polimorfo es el que podemos encontrar a temperatura ambiente, el cual presenta una simetría ortorrómbica con un grupo espacial  $Pnma$ , donde los ligandos dicianamida y piracina se encuentran desordenados. En la figura 1.20 se muestra una

## Introducción

comparación de ambas estructuras. También cabe destacar que Paul Jensen y colaboradores<sup>59</sup> no han reportado la temperatura de transición estructural de orden-desorden entre ambos polimorfos, por lo tanto, este aspecto será objeto de estudio en el trabajo que aquí se presenta.

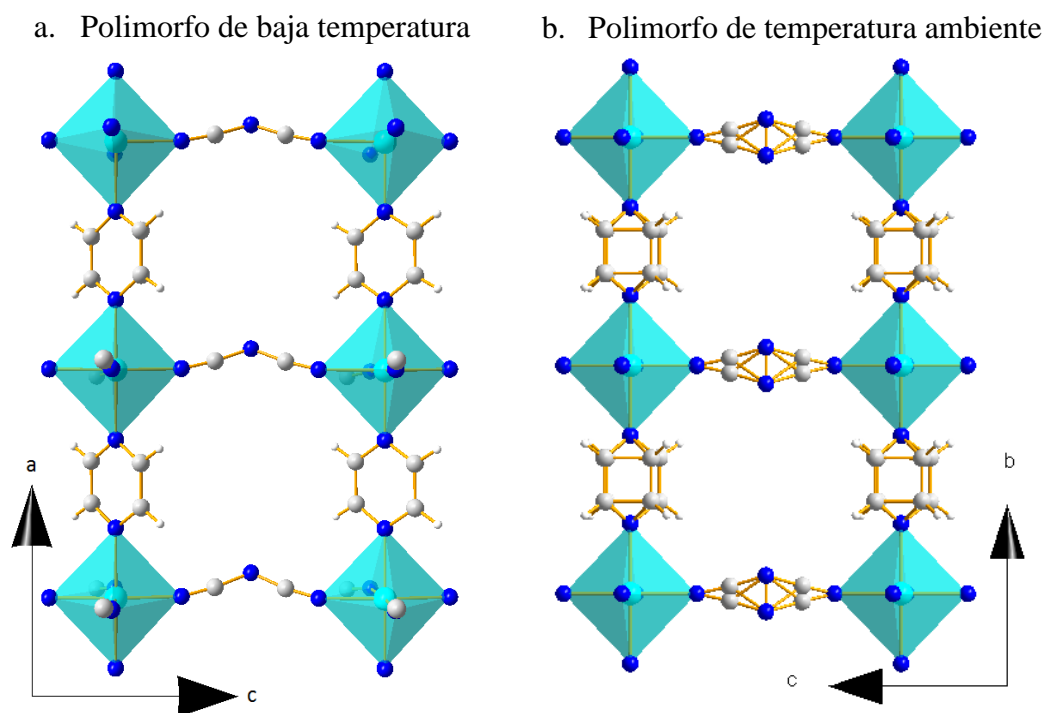


Figura 1.20. Estructura cristalina de los dos polimorfos de los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ). a) Estructura del polimorfo de baja temperatura (simetría monoclinica y grupo espacial  $P2_1/n$ ) visto a lo largo del plano  $a-c$ , b) Estructura del polimorfo de temperatura ambiente (simetría ortorrómbica y grupo espacial  $Pnma$ ) visto a lo largo del plano  $b-c$ . En ambos polimorfos se ha representado solo una de las redes tipo  $\alpha$ -Po para facilitar al lector la observación del fenómeno de orden-desorden de los ligandos.

Finalmente, cabe indicar que, además de sintetizar esta familia de compuestos y llevar a cabo su caracterización estructural, Paul Jensen y colaboradores<sup>59</sup> realizaron un estudio de las propiedades magnéticas de dichos materiales. Sin embargo, las propiedades dieléctricas de estos materiales no fueron estudiadas, y dadas las características estructurales de estos compuestos, son buenos candidatos a presentar interesantes propiedades dieléctricas. Por lo tanto, el trabajo que aquí se presenta trata sobre la síntesis, caracterización y el estudio de las propiedades dieléctricas de dicha familia de compuestos.

## 1.5 Referencias bibliográficas

- (1) Askeland, D. R.; Fulay, P. P.; Wright, W. J. *The Science and Engineering of Materials: Si Edition*; Cengage Learning, 2011; p. 920.
- (2) Moulson, A. J.; Herbert, J. M. *Electroceramics: Materials, Properties and Applications*; Wiley: West Sussex, 2006.
- (3) Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J. *New directions in solid state chemistry.*; Cambridge University Press: Cambridge, 1989.
- (4) Callister, W. D. *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*; Reverté: Barcelona, 1996; p. 404.
- (5) Kanatzidis, M. G.; Poeppelmeier, K. R. *Prog. Solid State Chem.* **2007**, 36, 1.
- (6) Abella-Martín, J. M.; Martínez Duart, J. M. *Física de dieléctricos*; Boixareu: Barcelona, 1984.
- (7) West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*; John Wiley & sons Ltd.: New York, 1984.
- (8) Hippel, V. *Dielectrics and Waves*; John Wiley: New York, 1954.
- (9) SAMARA, G. A. *Solid state Phys.* 56, 239.
- (10) Ramesh, R.; Aggarwal, S.; Auciello, O. *Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories*; 2001; Vol. 32, pp. 191–236.
- (11) Lines, E. M.; Glass, A. M. *Principles & applications of ferroelectric & related materials*; Oxford University Press: New York, 2001.
- (12) Kickelbick, G. *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale*; 2003; Vol. 28, pp. 83–114.
- (13) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R.; Feller, R. K. *Chem. Commun.* **2006**, 4780.
- (14) Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Thirumurugan, A. J. *Phys. Condens. Matter* **2008**, 20, 083202.
- (15) Janiak, C. *Dalt. Trans.* **2003**, 2781.
- (16) Wang, X.; McHale, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, 31, 331.
- (17) Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, 423, 705.
- (18) Fletcher, A. J.; Thomas, K. M.; Rosseinsky, M. J. *Solid State Chem.* **2005**, 178, 2491.

## Introducción

---

- (19) Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- (20) Cheetam, A. K.; Rao, C. N. R. *Science (80- )*. **2007**, *318*, 58.
- (21) Okada, K.; Sugie, H. *J. Phys. Soc. Japan* **1968**, *25*, 1128.
- (22) Cui, H.-B.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Wang, Z.; Kobayashi, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 6508.
- (23) Cui, H.; Wang, Z.; Takahashi, K.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15074.
- (24) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10450.
- (25) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13625.
- (26) Sánchez-Andújar, M.; Presedo, S.; Yáñez-Vilar, S.; Castro-García, S.; Shamir, J.; Señarís-Rodríguez, M. a. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1510.
- (27) Miller, J. S.; Drillon, M. *Magnetism: Molecules to Materials V*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA: Weinheim, 2005.
- (28) Potocnák, I.; Dunaj-Jurco, M.; Miklos, D.; Jäger, L. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52*, 1653.
- (29) Potocnák, I.; Dunaj-Jurco, M.; Miklos, D.; Kabesová, M.; Jäger, L. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1995**, *51*, 600.
- (30) Chow, Y. M. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1938.
- (31) Britton, D. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46*, 2297.
- (32) Mrozinski, J.; Hvastijová, M.; Kohout, J. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2867.
- (33) Jürgens, B.; Irran, E.; Schneider, J.; Schnick, W. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 665.
- (34) Chow, Y. M.; Britton, D. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 1934.
- (35) Köhler, H. *Zeitschrift Für Anorg. und Allg. Chemie* **1965**, *336*, 245.
- (36) Köhler, H.; Hartung, H.; Seifert, B. *Zeitschrift Für Anorg. und Allg. Chemie* **1966**, *347*, 30.
- (37) Hvastijová, M.; Kohout, J.; Wusterhausen, H.; Köhler, H. *Zeitschrift Für Anorg. und Allg. Chemie* **1984**, *510*, 37.
- (38) Köhler, H.; Wusterhausen, H.; Jeschke, M.; Kolbe, A. *Zeitschrift Für Anorg. und Allg. Chemie* **1987**, *547*, 69.

## Introducción

---

- (39) Köhler, H.; Jeschke, M.; Wusterhausen, H. *Zeitschrift Für Anorg. und Allg. Chemie* **1987**, 549, 199.
- (40) Hvastijová, M.; Kohout, J.; Ondrejovi?, G.; Köhler, H. *Zeitschrift Für Anorg. und Allg. Chemie* **1988**, 566, 111.
- (41) Köhler, H.; Kolbe, A.; Lux, G. *Zeitschrift Für Anorg. und Allg. Chemie* **1977**, 428, 103.
- (42) Holub, A. M.; Köhler, H.; Skopenko, V. V. *Chemistry of Pseudohalides*; Elsevier: Oxford, 1986.
- (43) Taylor, P.; Kohout, J.; Jäger, L.; Hvastijová, M.; Kožíšek, J. *J. Coord. Chem.* **2000**, 169.
- (44) Miller, J. S.; Manson, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 563.
- (45) Manson, J. L.; Kmety, C. R.; Huang, Q.; Lynn, J. W.; Bendele, G. M.; Pagola, S.; Stephens, P. W.; Liable-sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Chem. Mater.* **1998**, 2, 2552.
- (46) Manson, J. L.; Kmety, C. R.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2552.
- (47) Manson, J. L. Tetracyano-, tricyanomethanide-, and dicyanamide-based molecular magnets., Utah, 1999, p. 361.
- (48) Kurmoo, M.; Kepert, C. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 335, 693.
- (49) Batten, S. R.; Jensen, P.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Robson, R. *Chem. Commun.* **1998**, 439.
- (50) Kurmoo, M.; Kepert, C. J. *New J. Chem.* **1998**, 1515.
- (51) Kmety, C. R.; Manson, J. L.; Lynn, J. W.; Erwin, R. W.; Miller, S.; Epstein, A. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, 631.
- (52) Murray, K. S.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Price, D. J.; Robson, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, 335, 313.
- (53) Batten, S. R.; Jensen, P.; Kepert, C. J.; Kurmoo, M.; Moubaraki, B.; Murray, S.; Price, D. J. *Dalt. Trans.* **1999**, 2987.
- (54) Manson, J. L.; Kmety, C. R.; Palacio, F.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1068.
- (55) Manson, J. L.; Lee, D. W.; Rheingold, A. L.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5966.
- (56) Sen, R.; Koner, S.; Bhattacharjee, A.; Kusz, J.; Miyashita, Y.; Okamoto, K. *Dalt. Trans.* **2011**, 40, 6952.
- (57) Suárez-Varela, J.; Moreno, J. M.; Maimoun, I. Ben; Lloret, F.; Mrozinski, J.; Kivekäs, R.; Colacio, E. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 9, 4102.



## Introducción

---

- (58) Zuodong, L.; Zhifeng, L.; Zhang, H. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 589.
- (59) Manna, S. C.; Ghosh, A. K.; Ribas, J.; Drew, M. G. B.; Lin, C.-N.; Zangrando, E.; Ray Chaudhuri, N. *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 1395.
- (60) Jensen, P.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 352.
- (61) Werff, P. M. Van Der; Batten, S. R.; Jensen, P.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Tan, E. H. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1129.
- (62) Tong, M.-L.; Ru, J.; Wu, Y.-M.; Chen, X.-M.; Chang, H.-C.; Mochizuki, K.; Kitagawa, S. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 779.



# Capítulo 2: Objetivos



## Objetivos

---

El Trabajo de Fin de Máster aquí presente tiene como objetivos sintetizar, caracterizar y estudiar en detalle nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con propiedades dieléctricas interesantes.

Para lograr dichos objetivos se plantearon y desarrollaron los siguientes aspectos:

- La síntesis de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de fórmula molecular  $[M(dca)_2pyz]$  (M:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) con estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos redes interpenetradas, susceptibles de presentar interesantes propiedades dieléctricas.

- Los ensayos de caracterización morfológica, estructural, composicional y térmica de dichos materiales.

- El estudio de las propiedades dieléctricas de los materiales híbridos.

- La interpretación y discusión de los resultados.



# Capítulo 3: Instrumentación y métodos





## Índice

3.1. Síntesis de los materiales.....	45
3.2. Caracterización.....	46
3.2.1 Caracterización morfológica.....	47
Microscopía óptica.....	47
Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	48
3.2.2 Caracterización estructural.....	49
Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	49
Espectroscopia infrarroja (IR) .....	52
3.2.3 Caracterización térmica.....	53
Análisis termogravimétrico (ATG).....	53
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	54
3.2.4 Caracterización composicional.....	55
Análisis elemental.....	55
3.2.5 Estudio de las propiedades dieléctricas.....	56
Equipo de medidas dieléctricas.....	56
3.3. Referencias bibliográficas.....	60



### 3.1 Síntesis de los materiales

A lo largo de los últimos años se han desarrollado diversos métodos de síntesis para la preparación de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos. Entre los diferentes métodos empleados, hay que destacar el método de las disoluciones reaccionantes y los métodos solvotermal (o hidrotermal) que son dos de los más habituales en la preparación de estos materiales.

Para el caso específico de los compuestos aquí estudiados, Paul Jensen y colaboradores<sup>1</sup> realizaron las síntesis de estos mediante una mezcla directa de los reactivos en disolución, que es el que nosotros utilizaremos y de aquí en adelante denominaremos "método de mezcla directa". Dicho método, cuyo esquema se muestra a continuación en la figura 3.1, consiste en preparar dos disoluciones acuosas A y B, cada una de las cuales contiene parte de los reactivos necesarios para la síntesis. En algunas ocasiones es necesario calentar ambas disoluciones para favorecer la reacción. Se mezclan ambas disoluciones y se deja enfriar hasta temperatura ambiente durante un periodo de tiempo que suele ser de unas horas, a partir del cual comienzan a formarse los cristales.

Más adelante, en el *capítulo 4*, dentro del apartado *4.1 síntesis*, se encuentran descritos los detalles de la síntesis que se llevó a cabo en este estudio.

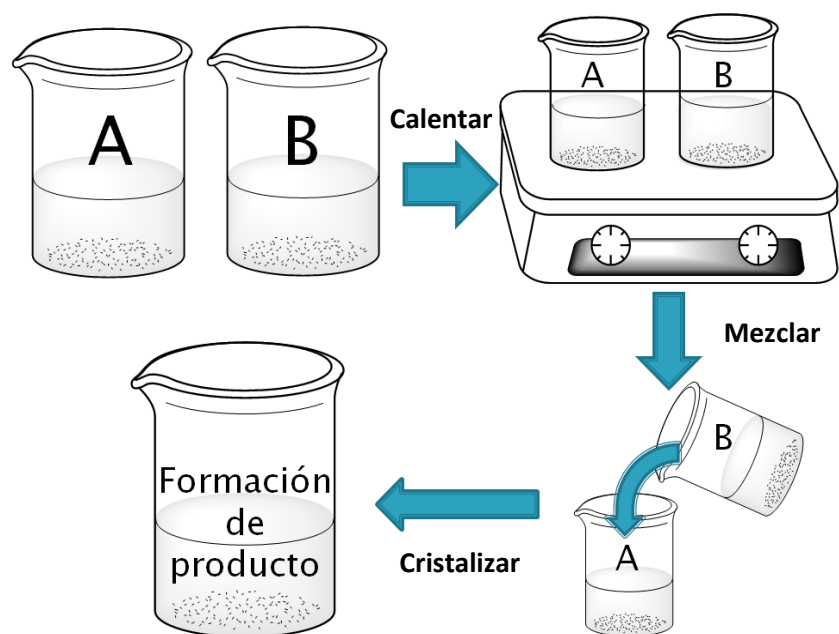


Figura 3.1. Esquema del método de síntesis de mezcla directa.

## 3.2 Caracterización

A la hora de caracterizar los sólidos prestaremos atención a muy diferentes características<sup>3</sup>:

- La morfología y el tamaño de partícula.
- La estructura cristalina atendiendo al grado de cristalinidad, la determinación de la celda unidad, el grupo espacial y de las coordenadas atómicas.
- La naturaleza y concentración de los defectos que van a influir en las propiedades del compuesto (microestructura).
- La composición química, así como las impurezas y las propiedades que pueden estar afectadas por ellas.
- La estabilidad térmica.
- Las propiedades funcionales.
- 

En base a estos puntos hemos seleccionado las técnicas más adecuadas para la caracterización de los productos obtenidos:

- Microscopía óptica (MO).
- Microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX).
- Espectroscopia infrarroja (IR).
- Análisis termogravimétrico (ATG).
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Análisis elemental.
- Análisis de propiedades dieléctricas.

### 3.2.1 Caracterización morfológica

Para estudiar la morfología, la homogeneidad y el tamaño de partícula de los materiales sintetizados, en este trabajo se recurrió a la microscopía óptica y a la microscopía electrónica de barrido.

#### Microscopía óptica

Para la observación de la morfología, homogeneidad y tamaño de partícula de los materiales híbridos sintetizados se ha utilizado la técnica de microscopía óptica, en concreto un microscopio USB PCE-MM 200 que se puede ver en la Figura 3.2, con aumentos de 10X a 200X. Este microscopio muestra objetos en tiempo real en la pantalla del ordenador (1280 x 1024 píxeles), lo que también ha facilitado el manejo de los materiales.



Figura 3.2. Microscopio USB PCE-MM 200.

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Para la observación de la superficie de los materiales con una mayor resolución se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) Jeol NeoScope JCM-5000 ubicado en la Unidad de Microscopía de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña, ilustrado en la figura 3.3.



Figura 3.3. Microscopio electrónico de barrido Jeol NeoScope JCM 5000.

Las muestras observadas en el microscopio fueron tratadas previamente con un proceso de metalización de capa fina de oro, de unos 20 nm, utilizando un equipo de pulverización catódica BAL-TEC modelo SCD-004, mostrado en la figura 3.4.



Figura 3.4. Equipo de pulverización catódica BAL-TEC SCD-004.

## 3.2.2 Caracterización estructural

### Difracción de rayos X de polvo cristalino

La técnica de difracción de rayos X de polvo cristalino ha sido imprescindible en el estudio y la identificación de la estructura, pureza y cristalinidad de los productos obtenidos en este trabajo. Es una técnica de gran importancia y elevada especificidad para la caracterización de sólidos cristalinos, por lo que se van a mencionar algunos principios esenciales.

#### Fundamentos de la difracción de rayos X<sup>4,5</sup>

La difracción de rayos X en polvo es una técnica no destructiva cuya aplicación principal es la identificación cualitativa y la determinación de parámetros de celda cada una de las fases cristalinas de un material. Sin embargo, también es habitual el análisis cuantitativo de materiales cristalinos, y diversas medidas como la determinación del tamaño de partícula, e incluso el refinamiento de las posiciones atómicas de la estructura.

Cuando un haz de rayos X interacciona con una serie de obstáculos separados regularmente por una distancia comparable a la longitud de onda de la radiación X (entre 0,9 y 1,6 Å) como pueden ser las distancias interatómicas en los sólidos cristalinos,, la radiación X interacciona con los electrones del material, y es dispersada en todas direcciones por los diferentes planos atómicos y dando lugar a interferencias constructivas y destructivas.

Obedeciendo a la ley de Bragg, las interferencias constructivas sólo ocurren para aquellos planos cristalinos que cumplan la relación 3.1,

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

donde  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia medido desde el plano cristalino que produce la reflexión,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes y  $n$  es el orden de la reflexión ( $n = 1, 2, 3...$ ). La intensidad de los máximos de difracción dependerá

del poder dispersor de los átomos o iones implicados en el proceso. Este suceso viene ilustrado en la figura 3.5:

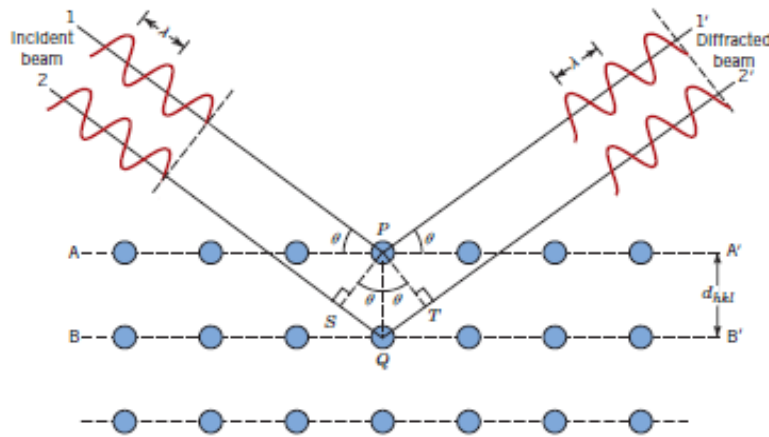


Figura 3.5. Simplificación geométrica de la ley de Bragg.

### Análisis de datos de difracción en polvo: Refinamiento LeBail<sup>6</sup>

Analizando muestras en polvo se asegura que algunas de las partículas estén orientadas adecuadamente para que sus planos cristalográficos cumplan la relación de Bragg, ya que contienen un enorme número de pequeños cristales que adoptan todo el rango de posibles orientaciones.

A partir de un difractograma de rayos X de muestra en polvo se puede relacionar la posición de los máximos (que va a depender de las distancias interplanares  $d_{hkl}$ ) con los parámetros de celda  $a$ ,  $b$  y  $c$ . Existen distintos métodos para el tratamiento de datos de difracción de rayos X de polvo, pero en este trabajo se ha recurrido al método de refinamiento *LeBail*. Este método se basa en un ajuste de mínimos cuadrados entre el difractograma experimental y un difractograma teórico generado a partir del grupo espacial propuesto y los parámetros de celda. Los factores de confianza definen la calidad del ajuste entre el difractograma experimental y el modelo teórico, y los más característicos son:



## Instrumentación y métodos

---

- $R_{wp}$ , “weight profile R-factor” o valor del difractograma ponderado: la elección de la función de perfil de los máximos de difracción va a tener el mayor peso en este factor, es sensible a las condiciones instrumentales, pero los parámetros atómicos no son cruciales.
- $R_{exp}$ , factor estadístico esperado: refleja la calidad de los datos experimentales. De manera ideal, el valor de  $R_{wp}$  debe aproximarse al de  $R_{exp}$ .
- $\chi^2$ , bondad del ajuste: un valor próximo a 1, es indicativo de un buen refinamiento.

Debe quedar claro que el método de *LeBail* no es un método de determinación estructural, sino un modo de ajuste que permite comprobar si el grupo espacial propuesto es capaz de simular todos los máximos de difracción experimentales, y refinar los parámetros de celda a partir de las posiciones de dichos máximos. Resulta muy útil para comprobar la pureza de un compuesto y determinar sus parámetros de celda.

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas en un difractómetro de rayos X Siemens modelo D5000, con fuente de radiación de  $Cu(K_{\alpha}) = 1,5418 \text{ \AA}$ , K FL 2.2 KW. Equipado con un goniómetro de dos círculos theta/2 theta de diámetro 500 mm y un monocromador de grafito. El equipo se encuentra disponible en la Unidad de Análisis Estructural de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de Universidad de A Coruña( véase figura 3.6).

Las condiciones de medida fueron: un intervalo angular de medida de  $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$  y una velocidad de barrido de  $1^{\circ}(2\theta)/\text{min}$  (paso=  $0.05^{\circ}(2\theta)$ , tiempo de paso= 3 s). El software *Rietica*<sup>4</sup> fue el empleado para desarrollar el método de refinamiento *LeBail*.



Figura 3.6. Difractómetro Siemens D5000.

## Espectroscopia infrarroja (IR)

La espectroscopia IR es una técnica adecuada para la identificación de bandas absorción debidas a la vibración de los átomos en las estructuras obtenidas. En este trabajo se utiliza para analizar fundamentalmente las vibraciones de los ligandos orgánicos que forman el esqueleto de los MOFs.

Para el registro del espectro vibracional IR se utilizó un Espectrofotómetro de Infrarrojo Medio Bruker Vector 22, con accesorio ATR Specac Golden Gate y células para líquidos y gases (figura 3.7) existente en la Unidad de Espectroscopía Molecular de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de A Coruña.



Figura 3.7: Espectrómetro de IR Bruker VECTOR22

El equipo permite el registro de espectros de absorción IR en el rango espectral desde 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Está equipado con un accesorio ATR (Attenuated Total Reflectance) de reflexión total atenuada Specac Golden Gate. Las medidas en ATR se realizan utilizando un elemento de reflectancia interna (IRE, "Internal Reflectance Element") en contacto íntimo con la muestra, el cual se consigue aplicando una alta presión con punta de diamante. El IRE es transparente en el IR, con gran estabilidad tanto mecánica como química y está diseñado para permitir una reflexión interna total (figura 3.8).



Figura 3.8: Módulo ATR Golden Gate

### 3.2.3 Caracterización térmica

#### **Análisis termogravimétrico (ATG)**

La termogravimetría es una técnica que determina la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. En este trabajo se realizó un análisis termogravimétrico dinámico, en el cual cada muestra se calienta, en una atmósfera controlada e inerte de nitrógeno, con una rampa de temperatura prefijada. El análisis por termogravimetría resulta una técnica muy interesante ya que arroja información sobre: la estabilidad térmica y composición de una muestra dada, la estabilidad térmica y composición de los posibles intermedios formados durante el análisis, y la composición del residuo final.

La medida continua del peso de la muestra en función de la temperatura es posible gracias a un instrumento denominado termobalanza. Este instrumento se compone de una balanza analítica o electrobalanza, un horno regido por el programa de temperatura definido, un sistema de gases de purga y de atmósfera controlada, y un controlador informatizado que también se encarga de la adquisición y visualización de datos.

Con el análisis termogravimétrico (ATG) se obtuvo información sobre la estabilidad térmica de los materiales sintetizados y del proceso de transformación en otro tipo de materiales. Se diseñó un programa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 900°C, con un incremento de 5°C cada minuto. El análisis se desarrolló en un equipo TA Instruments STD 2960 en modo simultáneo TGA-DTA, bajo atmósfera controlada de nitrógeno. El equipo, que aparece ilustrado en la figura 3.9, se encuentra disponible en la Unidad de Espectroscopía Molecular de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña.



Figura 3.5. Analizador simultáneo TGA-DTA ThermalAnalysis SDT2960.

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis por calorimetría diferencial de barrido o análisis DSC, del inglés “Differential Scanning Calorimetry”, es una técnica calorimétrica que determina el flujo calórico diferencial empleado al mantener a la misma temperatura una muestra de referencia inerte y la muestra del material que se desea caracterizar. Esta técnica permite estudiar los procesos térmicos como cambios de fase, transiciones estructurales, magnéticas o cualquier tipo de transición que se manifieste con un cambio en la energía térmica del sistema.

La muestra del material sintetizado y la referencia inerte se colocan en distintos recipientes de aluminio en el interior del equipo de medida, el cual va a seguir una rampa de calentamiento programada. Cuando la muestra sufre una transición térmica mediante un cambio físico o químico con la correspondiente emisión o absorción de calor, el equipo adiciona energía térmica, bien sea a la muestra o a la referencia, con el fin de mantener la misma temperatura entre ambas. Este aporte de calor aportado por el equipo queda registrado y representando el flujo de calor frente a la temperatura, se observa en qué punto se ha producido la transición térmica.

Las medidas de análisis térmico se realizaron con la ayuda del Dr. Ramón Artiaga, en un equipo DSC de flujo de calor modelo Q1000 perteneciente grupo de Ingeniería Industrial II de la Universidad de A Coruña, ver figura 3.10. Este equipo dispone de una unidad de refrigeración asistida por nitrógeno líquido, la cual permite alcanzar temperaturas de hasta 80 K. En el programa térmico diseñado se partió de 93 K, calentando hasta 353 K con una rampa de 20 K/minuto.



Figura 3.10. Equipo DSC modelo Q1000.

### 3.2.4 Caracterización composicional

#### Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica instrumental que determina el porcentaje de los elementos carbono, hidrógeno y nitrógeno, contenidos en muestra tanto orgánica como inorgánica, ya sea sólida o líquida, estable o inestable.

En una atmósfera controlada de oxígeno se fuerza una oxidación térmica alcanzando temperaturas entre 1.600-1.800 °C, transformando la totalidad de la materia en tres compuestos gaseosos: CO<sub>2</sub> (carbono), H<sub>2</sub>O (hidrógeno) y N<sub>2</sub> (nitrógeno). Para poder separar estos compuestos derivados se arrastran los gases a un módulo donde se produce la adsorción-desorción selectiva de CO<sub>2</sub> en una columna de cobre y del H<sub>2</sub>O en una columna de plata, mientras que el nitrógeno no es retenido. La cuantificación se realiza con un detector de conductividad térmica que en primer lugar registrará la cantidad de nitrógeno que sale del módulo de separación. Posteriormente, se induce la desorción térmica de CO<sub>2</sub> para cuantificarlo y por último ocurre lo mismo con el H<sub>2</sub>O.

En el estudio aquí mostrado el análisis elemental fue utilizado para comprobar los datos experimentales con los datos teóricos, lo que resulta un indicativo de la pureza de las muestras.

El analizador con el que se realizaron las medidas fue el equipo Elemental ThermoQuest Flash EA1112 ubicado en la Unidad de Técnicas Instrumentales de Análisis de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de A Coruña (véase figura 3.11).



Figura 3.11. Analizador Elemental ThermoQuest Flash EA1112.

### 3.2.5 Estudio de las propiedades dieléctricas

Dado que el comportamiento dieléctrico de cualquier material viene determinado por su permitividad dieléctrica, siendo ésta función de la temperatura y de la frecuencia, se decide hacer un estudio de las propiedades dieléctricas de los materiales en términos de permitividad dieléctrica compleja variando la frecuencia y la temperatura en el registro de las medidas.

#### Equipo de medidas dieléctricas

El equipo utilizado registró valores de impedancia en función de la temperatura (en el rango de 100 K a 350 K) a lo largo de un amplio rango de frecuencias (10000 Hz-70000 Hz). Posteriormente, los datos fueron tratados para obtener los valores correspondientes a la parte real de la permitividad dieléctrica compleja,  $\epsilon'$ , así como a la parte imaginaria,  $\epsilon''$ , la tangente de pérdidas  $tg\alpha$  y la parte real e imaginaria de la impedancia compleja,  $Z'$  y  $Z''$ .

Los componentes del equipo utilizado vienen esquematizados en la figura 3.12:

- Criostato Janis Research Company modelo SuperVariTemp SVT200T
- Analizador de impedancia Solartron 1260
- Controlador de temperatura Lakeshore 332

## Instrumentación y métodos

- Bomba turbomolecular PfeifferVacuum
- Controlador de nivel de nitrógeno
- Equipo informático

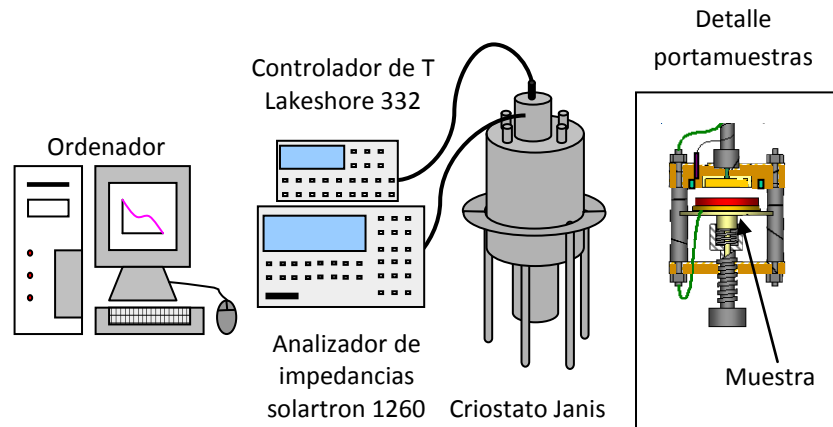


Figura 3.12. Esquema del equipo de medida de propiedades dieléctricas y detalle del portamuestras.

**Criostato modelo SuperVariTemp SVT200T de Janis Research Company:** diseñado con un rango de trabajo entre 5 K y 600 K. Se distribuye en tres cámaras internas, esquematizadas en la figura 3.13. La cámara exterior, correspondiente a la zona roja, es la zona de vacío aislante. El contorno verde representa la segunda cámara o cámara de nitrógeno, denominada así porque contiene nitrógeno líquido a modo de pantalla térmica de 77 K. La cámara más interna, de color azul, es donde se introduce el líquido criogénico que define el rango de temperatura al que se puede trabajar; puede emplearse nitrógeno líquido para una temperatura de trabajo mínima de 80 K o helio líquido, para poder trabajar a partir de 5 K. En el estudio aquí presentado, se ha trabajado en todo momento con nitrógeno líquido como líquido criogénico.

Una válvula de aguja manual permite el flujo controlado del líquido criogénico hacia la zona donde se localiza el portamuestras, indicada en color marrón, enfriando así las paredes del mismo. La temperatura está regulada por un controlador de temperatura dotado de un sensor y un calentador, situado en el portamuestras.



## Instrumentación y métodos

El portamuestras consta, además, de dos electrodos paralelos donde se centra la muestra con un sistema de ajuste de rosca manual. Una carcasa de cobre se fija al portamuestras mediante tornillos a modo de protección.

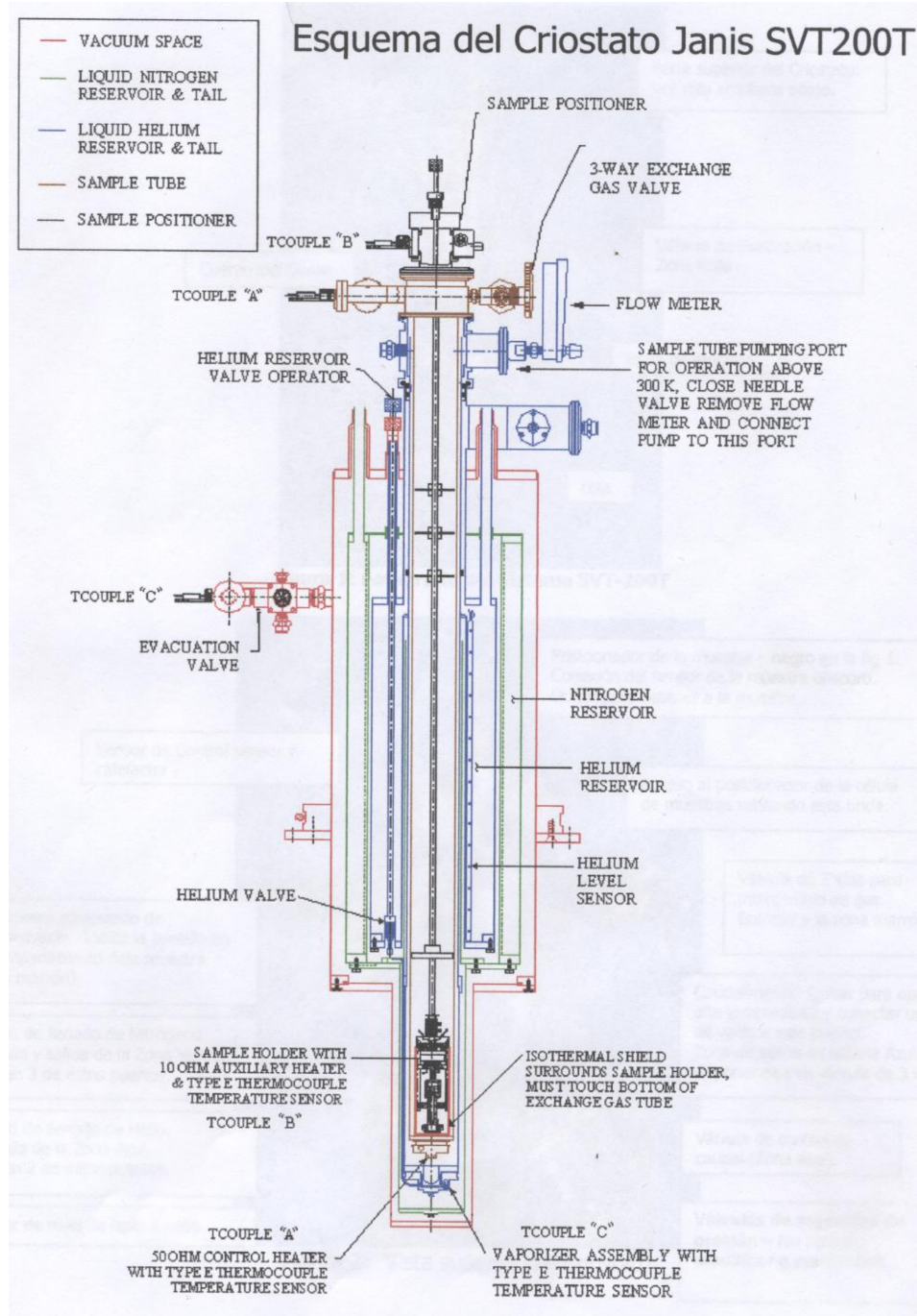


Figura 3.13. Esquema del criostato Janis SVT200T.



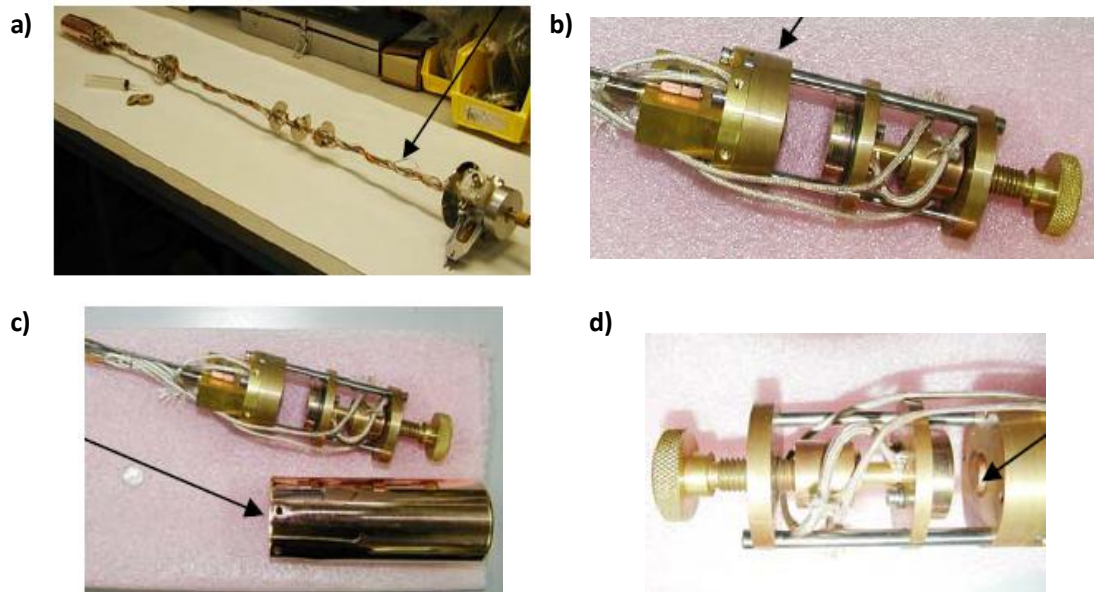


Figura 3.14. (a) Portamuestras, (b) controlador de temperatura, (c) carcasa de protección y (d) electrodo donde se coloca la muestra.

**Analizador de impedancia Solartrón SI 1260:** está conectado a los electrodos donde se sitúa la muestra y puede registrar datos de impedancias en función de la temperatura trabajando en un rango de frecuencias entre 10 y 32  $\mu\text{Hz}$ , con opción de modificar el rango de tensión y corriente.

**Controlador de temperatura Lakeshore modelo 332:** muestra la temperatura detectada por los termopares colocados en la zona del portamuestras y permite modificar esta temperatura de manera automática o manual a través de resistencias acopladas a los termopares.

**Bomba turbomolecular PfeifferVacuum:** proporciona un vacío de hasta  $10^{-6}$  mbar en la cámara de vacío aislante, mencionada anteriormente.

**Controlador de nivel de nitrógeno:** está conectado a un sistema automático de llenado de nitrógeno líquido, y dispone de un sensor en la cámara de nitrógeno y de un monitor que indica el nivel del mismo.

**Equipo informático:** equipado con el software *SMART* para el control del equipo y programación de las medidas y *ZVIEW* para la visualización de los resultados y el análisis de los diagramas de impedancia.

### 3.3 Referencias bibliográficas

- (1) Jensen, P.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. J. *Solid State Chem.* **2001**, *159*, 352.
- (2) Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2009; p. 424.
- (3) Rao, C. N. R.; Gopalakrishnan, J. *New directions in solid state chemistry.*; Cambridge University Press: Cambridge, 1989.
- (4) C.J. Howard, B.A. Hunter, Rietica, A Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns, Australian Nuclear Science and Technology Organization Lucas Heights Research Laboratories

# Capítulo 4: Resultados y discusión



## Índice

4. Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos [M(dca) <sub>2</sub> pyz] (M: Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ).....	65
4.1. Síntesis.....	65
4.2. Caracterización.....	67
Microscopía óptica.....	67
Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	68
Difracción de rayos X de polvo cristalino.....	71
Análisis elemental.....	76
Espectroscopía infrarroja (IR) .....	77
Análisis termogravimétrico (ATG).....	80
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	83
4.3. Estudio de propiedades dieléctricas.....	87
4.4. Discusión de resultados.....	91
4.5. Referencias bibliográficas.....	100



### 4 Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)

#### 4.1 Síntesis

Paul Jensen y colaboradores<sup>1</sup> describieron un método para sintetizar materiales híbridos orgánicos-inorgánicos de fórmula molecular [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) con estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos redes interpenetradas (ver capítulo 1 apartado 1.4). El método de síntesis consiste en una mezcla directa (ver capítulo 3, apartado 3.1) de dos disoluciones que contienen los cationes metálicos, aniones dicianamida (dca) y piracina (pyz).

En el estudio que aquí se presenta se ha utilizado dicho método para sintetizar los compuestos [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz], [Co(dca)<sub>2</sub>pyz], [Ni(dca)<sub>2</sub>pyz] y [Zn(dca)<sub>2</sub>pyz], llevar a cabo su caracterización y describir su comportamiento dieléctrico.

Los reactivos de partida utilizados han sido perclorato de hierro hexahidratado Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Merk 98%), nitrato de cobalto hexahidratado Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich 98%+ A.C.S reagent), nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich 99.999%), nitrato de cinc hexahidratado Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich 99,999%), dicianoamiduro de sodio Na[N(CN)<sub>2</sub>] (em adelante Na(dca)), Sigma-Aldrich 96%) y piracina C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (Aldrich 99,999%). Como disolvente se ha empleado agua destilada en un equipo MilliQ Gradient A10.

Para cada una de las síntesis se prepararon dos disoluciones: 5ml de una disolución 0.12 M de las sales metálicas correspondientes y 10 ml de una disolución de Na(dca) (0.12 M) y piracina (0.06 M). Se obtuvo una disolución incolora en el caso del perclorato de hierro, rosa para el nitrato de cobalto, en el caso del nitrato de níquel la disolución se volvió verde e incolora en el caso de la sal de cinc.

Seguidamente, se calentaron ambas disoluciones hasta casi alcanzar el punto de ebullición del disolvente, sobre unos 90 °C. Para la síntesis del compuesto de hierro, estas fueron calentadas hasta una temperatura en torno a 60 °C. Una vez que ambas disoluciones hubieron alcanzado la temperatura deseada, se retiró el calor y se mezcló la disolución de la sal metálica sobre la que contenía la mezcla de dicianamida y piracina. A medida que ambas disoluciones se iban enfriando se apreció la cristalización del producto deseado. Como se

## Resultados y discusión

puede ver en la figura 4.2 del apartado de caracterización (microscopía óptica), los cristales obtenidos presentan un color rojizo para el material de hierro, un color anaranjado para el de cobalto, azul para el de níquel y son transparentes para el compuesto de cinc.

Durante la manipulación de los cristales se comprobó que éstos son estables al aire y a la luz, por lo que no fue necesario conservarlos en disolvente.

A continuación, en la figura 4.1 se presenta un esquema general del método de síntesis que se llevo a cabo en este estudio.

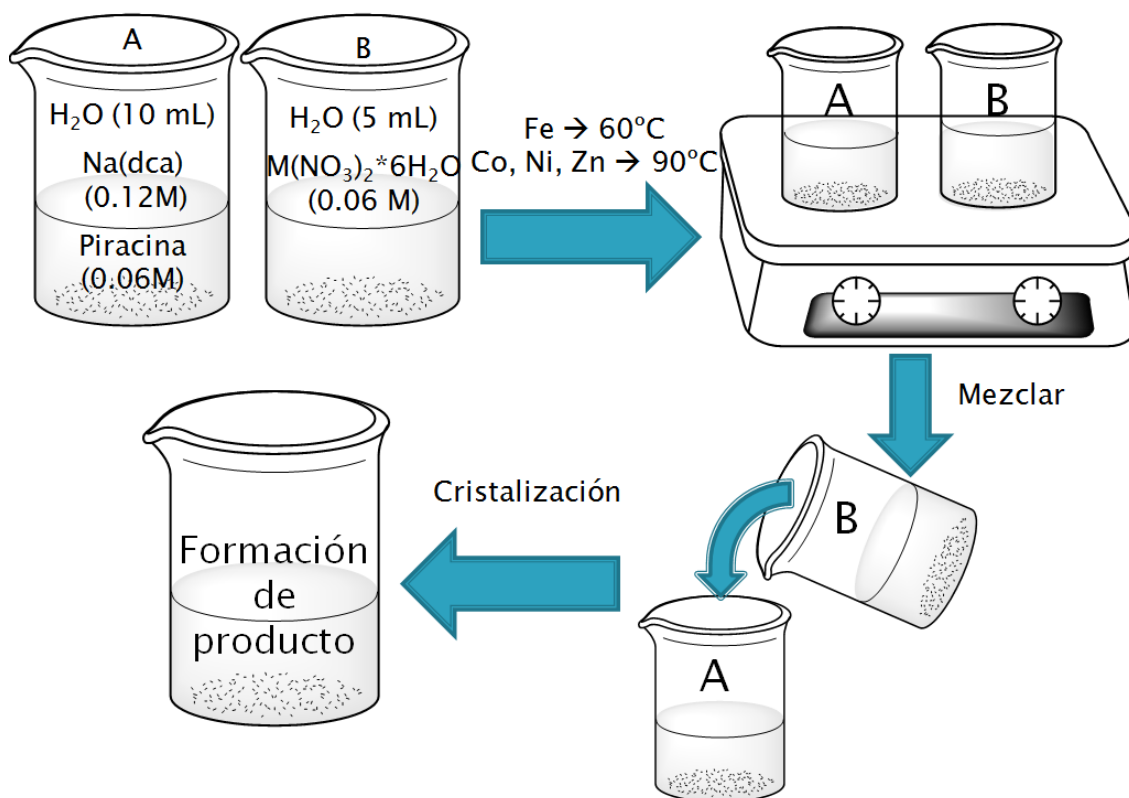


Figura 4.1. Esquema general del método de síntesis por mezcla directa.



### 4.2 Caracterización

#### Microscopía óptica

Tal como se comenta en el apartado anterior, dedicado a la síntesis, los materiales  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) cristalizaron de formas muy diferentes dependiendo del ión metálico. A continuación, en la figura 4.2 se pueden apreciar cuatro imágenes de microscopía óptica, en las que se puede observar que el compuesto de hierro cristaliza en forma de agujas de color rojizo, en el caso del cobalto se originan cristales anaranjados también en formas de agujas, para el compuesto de níquel se aprecia la formación de cristales de color azul y con forma esférica, y en el caso del compuesto de cinc, éste cristaliza en forma de agujas transparentes.

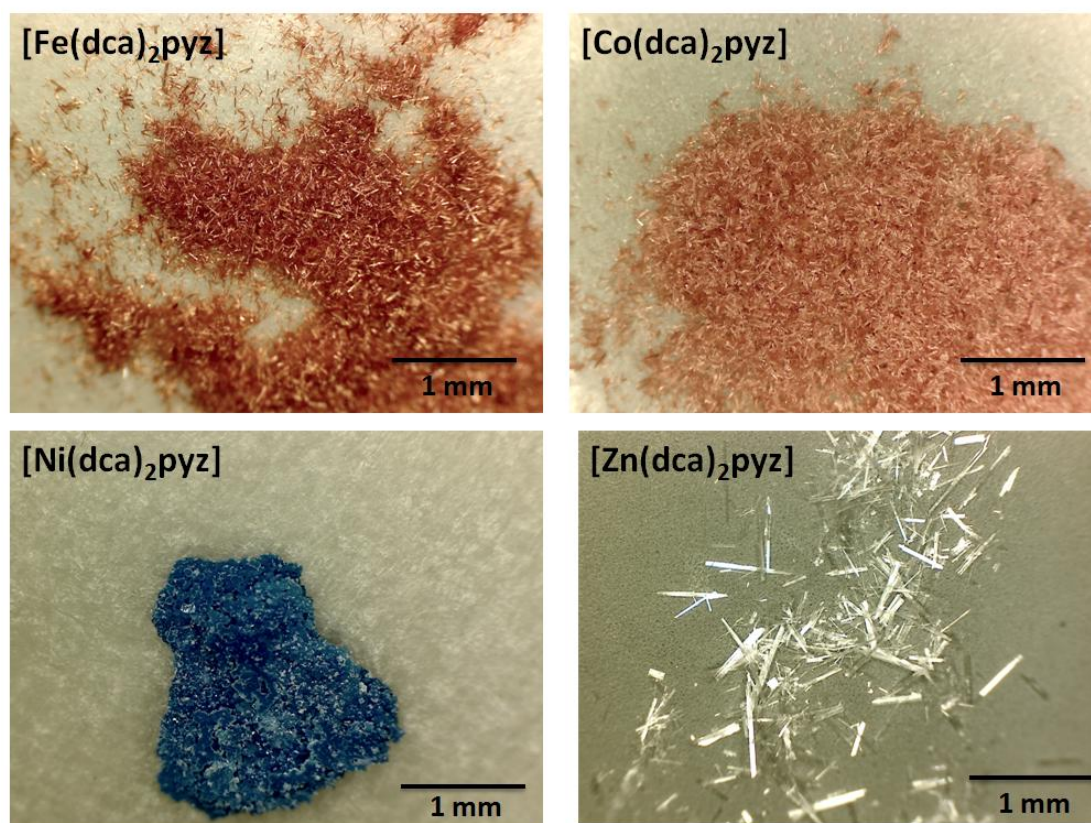


Figura 4.2. Fotografías de microscopía óptica de  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ).

### Microscopía electrónica de barrido (MEB)

A fin de completar la caracterización morfológica  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ), se tomaron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

A continuación, en la figura 4.3, se muestran tres imágenes de microscopía electrónica de barrido del compuesto  $[Fe(dca)_2pyz]$ , en las que se puede apreciar que este material presenta estructuras en forma de prismas, los cuales se encuentran formados por láminas. En la imagen (a) se aprecia un panorámica de la distribución de los cristales, y en ella se puede diferenciar que presentan una longitud variable, entre 50 y 200  $\mu m$ . Observando con más detalle (imágenes b y c), se aprecia que dichos prismas presentan un espesor de 20  $\mu m$  aproximadamente y que se encuentran formados por finas láminas.

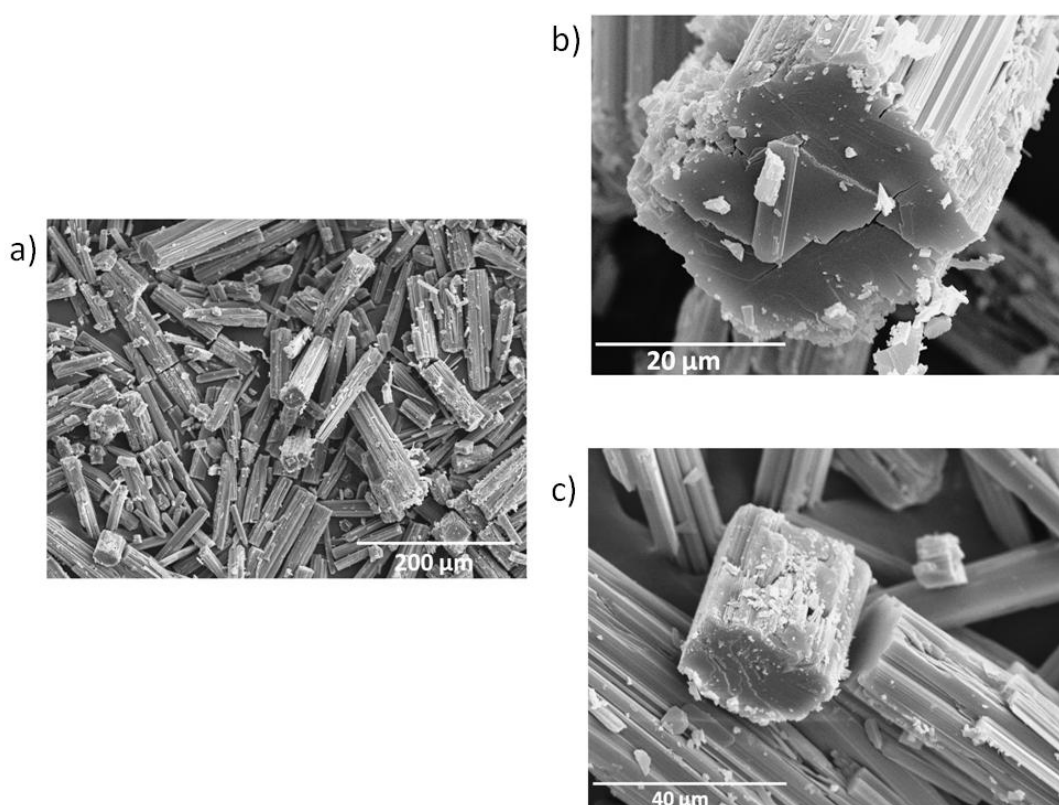


Figura 4.3. Imágenes MEB de  $[Fe(dca)_2pyz]$ : (a) panorámica. (b, c) detalles de zonas de la panorámica.

## Resultados y discusión

Por su parte, el material  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ , también presenta una estructura similar a la del compuesto de hierro, cristaliza con forma prismática y nuevamente los cristales se encuentran formados por láminas. En las imágenes a y b de la figura 4.4, se aprecia una panorámica de la distribución de tamaños de los cristales del material; al igual que los compuestos de hierro se puede ver que presentan un tamaño entre 50 y 200  $\mu\text{m}$ . Analizando la muestra con un mayor detalle (imágenes c y d) se pueden apreciar claramente las láminas que conforman los prismas y se puede decir que presentan un espesor un poco menor que los compuestos de hierro, en torno a 15  $\mu\text{m}$ .

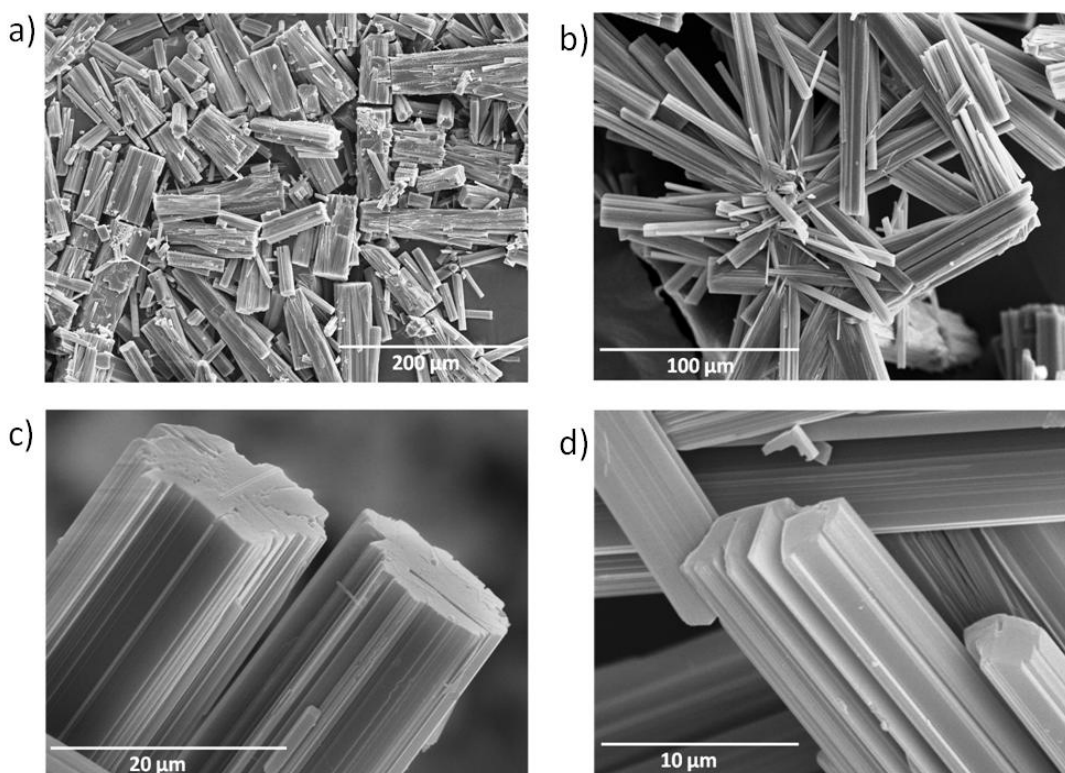


Figura 4.4. Imágenes MEB de  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ : (a,b) panorámica; (c,d) cristales laminares con forma de prisma.

En cuanto al material  $[\text{Ni}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ , a diferencia de los compuestos anteriormente descritos ( $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  y  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ ), los cuales se encuentran formados por láminas que generan prismas de una longitud entre 50 y 200  $\mu\text{m}$ , presentan una morfología totalmente diferente, esférica, en la que dichas esferas se encuentran constituidas por finas agujas. A continuación se muestran una serie de imágenes en la figura 4.5: en la primera imagen (a), se aprecia que dichas esferas se encuentran agrupadas en conjuntos y cada esfera presenta un diámetro aproximado de 20  $\mu\text{m}$ , analizando en más detalle la superficie de dichas esferas (imagen b), cabe destacar que se encuentran formadas por finas agujas, las cuales presentan una longitud de 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente, y crecen orientadas verticalmente.



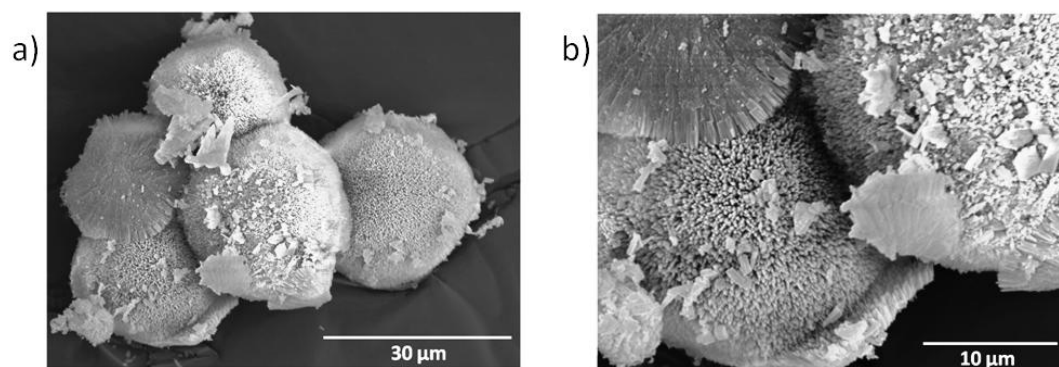


Figura 4.5. Imágenes MEB de  $[\text{Ni}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ : (a) cristales con morfología esférica. (b) zona detallada de la superficie.

Por su parte el compuesto  $[\text{Zn}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  presenta una morfología similar a la de los dos primeros compuestos descritos ( $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  y  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ ), ya que se encuentra formado por finas láminas, pero, a diferencia de los materiales de hierro y cobalto, el material de cinc crece en forma de finas agujas incoloras y transparentes, no como prismas coloreados. En las imágenes a, b y c que se presentan a continuación en la figura 4.6, se aprecia con claridad la composición laminar de este material.

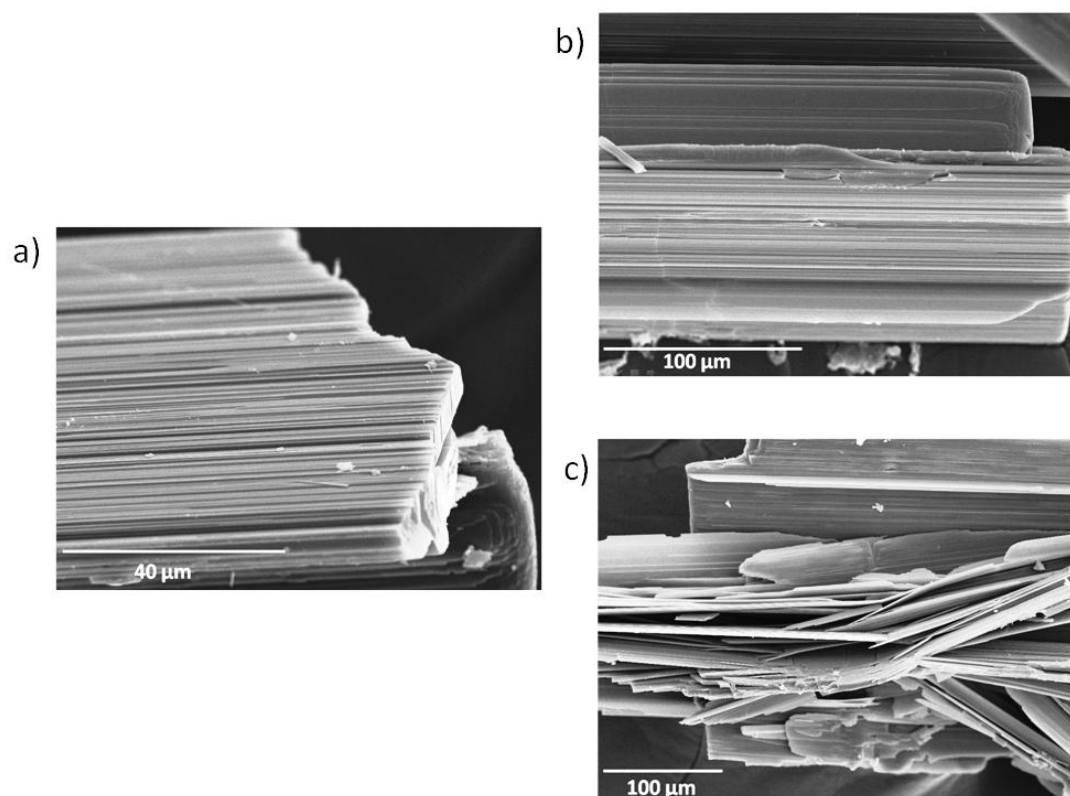


Figura 4.6. Imágenes MEB de  $[\text{Zn}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ : (a, b, c) agujas formadas por finas láminas.

## Resultados y discusión

### Difracción de rayos X de polvo cristalino $[M(dca)_2pyz]$ (M: $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Zn^{2+}$ )

Para identificar los materiales obtenidos se realizaron estudios de difracción de rayos X de polvo cristalino a temperatura ambiente y se compararon los difractogramas experimentales con el difractograma simulado con el software *Mercury* a partir de los datos cristalográficos recogidos en la bibliografía<sup>1</sup> para el compuesto de hierro ( $[Fe(dca)_2pyz]$ ).

A continuación se muestra la figura 4.7, en ella se puede ver una comparación de los difractogramas obtenidos experimentalmente para cada uno de los compuestos sintetizados, en comparación con el difractograma simulado para el compuesto  $[Fe(dca)_2pyz]$  con simetría ortorrómbica y grupo espacial  $Pnma$ . Debemos indicar que en la bibliografía no describen la estructura cristalina del polimorfo de alta temperatura para los compuestos de Co, Ni y Zn.

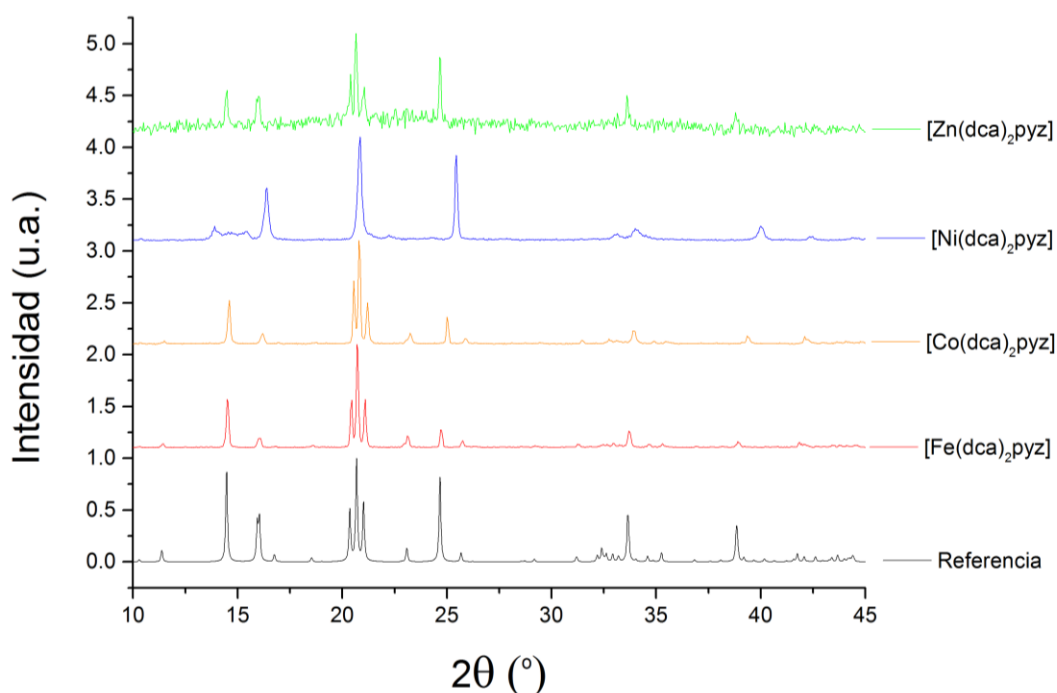


Figura 4.7. Comparación de los difractogramas experimentales de  $[M(dca)_2pyz]$ , M:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  con el difractograma simulado con el software *Mercury* a partir de los datos cristalográficos recogidos en la bibliografía<sup>1</sup> para el compuesto de hierro ( $[Fe(dca)_2pyz]$ ).

## Resultados y discusión

---

Como se puede ver en la figura presentada anteriormente, para los compuestos de  $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ ,  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  y  $[\text{Zn}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ , los difractogramas obtenidos son muy similares al de referencia, y los máximos de difracción experimentales se corresponden con los máximos de la referencia. Esto indica que se ha conseguido sintetizar el compuesto puro.

En cuanto al material  $[\text{Ni}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ , se observa que las intensidades de los máximos de difracción difieren ligeramente de las esperadas para este compuesto. Esto es debido a la existencia de una orientación preferencial muy marcada de los cristales analizados, provocada por la peculiar morfología de los mismos. Tal y como se comentó en la descripción de la figura 4.5, este material se encuentra formado por finas agujas que crecen agrupadas verticalmente, provocando que no todos los planos cristalinos tengan la misma probabilidad de difractar. De todas formas en la figura 4.7, se aprecia como la posición de los máximos de difracción se corresponden con la de los máximos de referencia, lo que permite la identificación satisfactoria de este compuesto.

Posteriormente se recurrió a un refinamiento *LeBail* con el programa *Rietica* para ajustar los datos experimentales con el grupo espacial ortorrómbico *Pnma* para los compuestos  $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  y  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  (véanse figuras 4.8 y 4.9).

Para el material  $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ , el ajuste, representado en la figura 4.8 que se presenta a continuación, indica una buena correlación entre los datos experimentales y los datos calculados. La tabla 4.5 recoge la comparación entre los valores de los parámetros de celda obtenidos por el refinamiento *LeBail* y los valores recogidos en la bibliografía.<sup>1</sup>

## Resultados y discusión

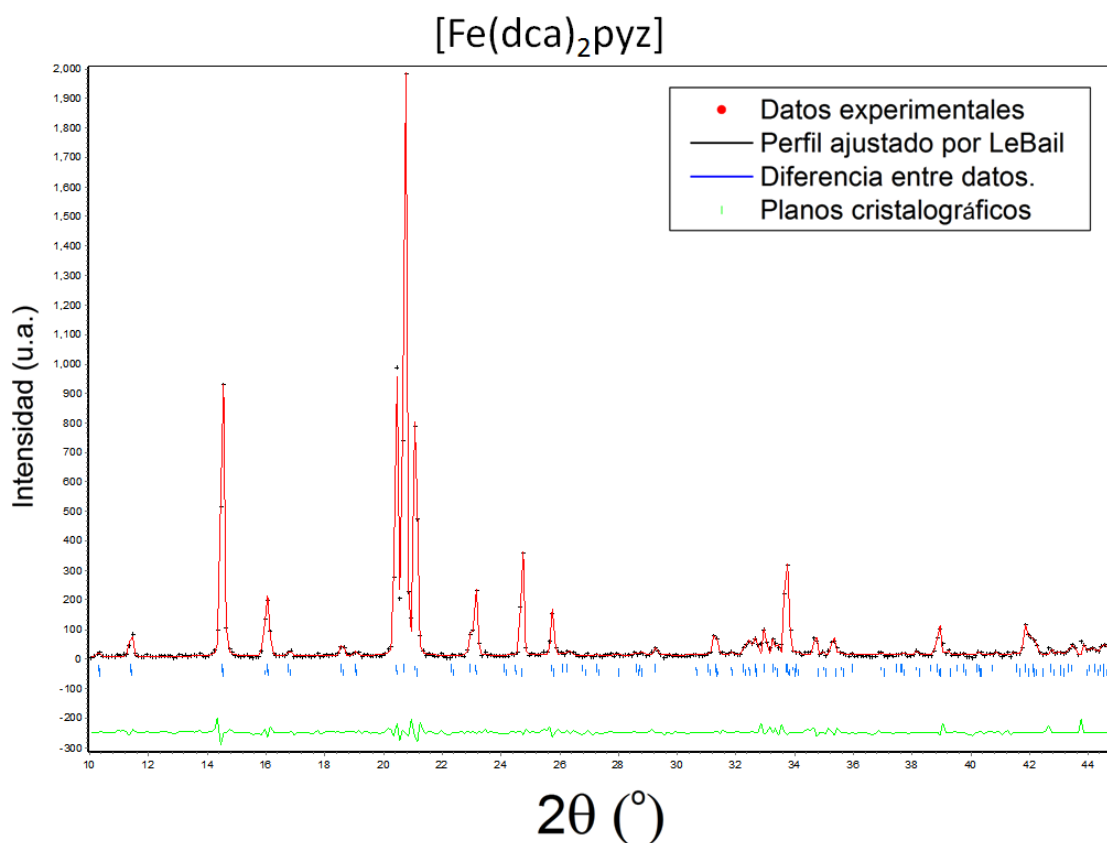


Figura 4.8. Refinamiento *LeBail* del difractograma [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz] a temperatura ambiente.

Tabla 4.5. Comparativa de los parámetros de celda de [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz] obtenidos mediante ajuste *LeBail* y los recogidos en la bibliografía (G.E. : *Pnna*).

Parámetro de celda (Å)	Refinamiento <i>LeBail</i> (Å)	Ref <sup>1</sup> (Å)
	[Fe(dca) <sub>2</sub> pyz]	[Fe(dca) <sub>2</sub> pyz]
a	17.1435(3)	17.1648(9)
b	7.2097(3)	7.2124(2)
c	8.6826(2)	8.7168(4)

Los factores de confianza del ajuste *LeBail* para [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz] se presentan a continuación en la tabla 4.6. Se puede ver que dicho ajuste llegó a unos valores de confianza aceptables.

## Resultados y discusión

Tabla 4.6. Factores de confianza del ajuste LeBail para  $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ .

Coeficiente	Valor
$R_{\text{wp}}$	5.09
$R_{\text{exp}}$	12.55
$\chi^2$	1.64

A continuación, en la figura 4.9 se muestra el ajuste LeBail de los datos experimentales del compuesto  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  con el grupo espacial ortorrómbico  $Pnma$ . Una vez más, la correlación entre los datos experimentales y los datos calculados es buena.

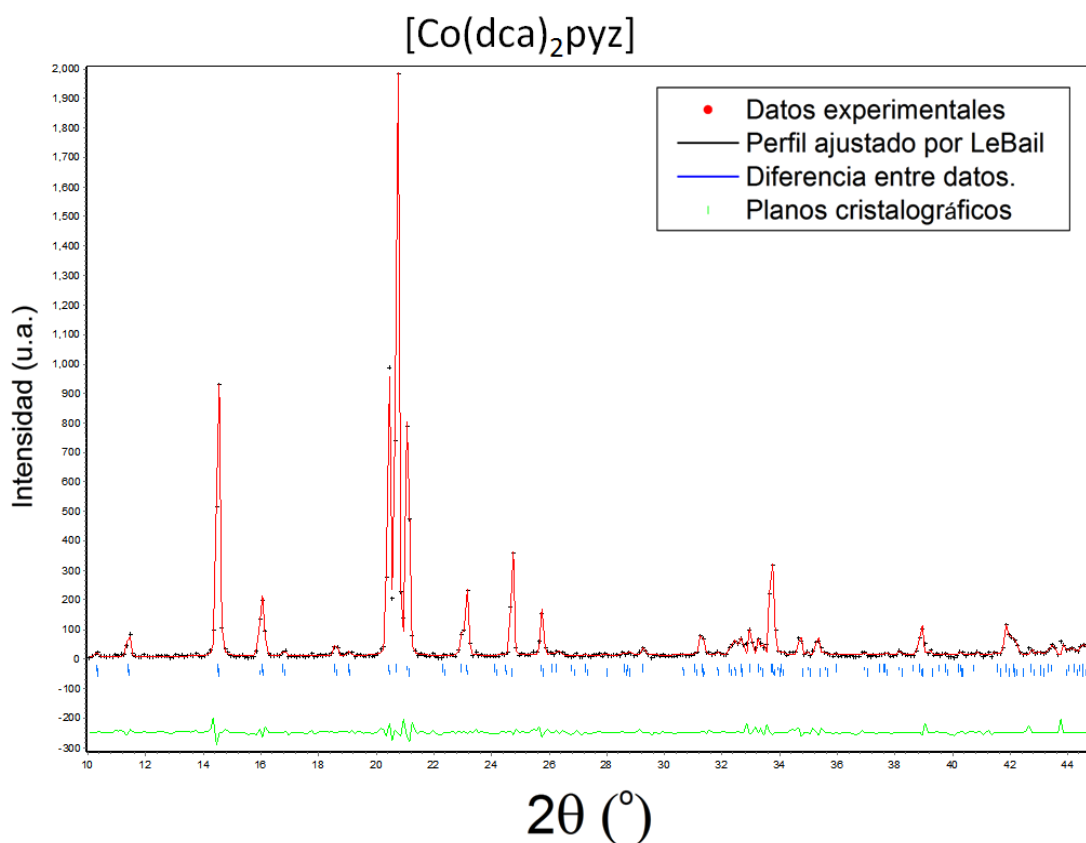


Figura 4.9. Refinamiento *LeBail* del difractograma  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  a temperatura ambiente.

Los parámetros de celda del compuesto  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  obtenidos por el refinamiento *LeBail* se comparan en la tabla 4.7 con los datos refinados correspondientes al compuesto análogo  $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ , debido a que no se encuentran datos sobre este compuesto de cobalto en la bibliografía<sup>1</sup>. Se puede observar que al cambiar el catión  $\text{Fe}^{2+}$  por el catión  $\text{Co}^{2+}$  los parámetros de celda disminuyen ligeramente. Este comportamiento, el cual era de esperar, es



## Resultados y discusión

debido a que el  $\text{Co}^{2+}$  (radio iónico =74.5 pm) presenta un menor tamaño que el  $\text{Fe}^{2+}$  (radio iónico =78 pm).

Tabla 4.7. Comparativa de los parámetros de celda de  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  obtenidos mediante ajuste *LeBail* y los recogidos en la bibliografía (G.E. : *Pnna*).

Parámetro de celda (Å)	Refinamiento <i>LeBail</i> (Å)	
	$[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$	$[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$
a	17.0830(3)	17.1435(3)
b	7.1237(8)	7.2097(3)
c	8.6455(3)	8.6826(2)

Los factores de confianza del este ajuste se presentan en la tabla 4.8. Se puede ver que, al igual que para el compuesto anterior, el ajuste llegó a unos valores de confianza aceptables.

Tabla 4.8. Factores de confianza del ajuste *LeBail* para  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ .

Coficiente	Valor
$R_{\text{wp.}}$	7.84
$R_{\text{exp.}}$	16.62
$\chi^2$	2.23

A la vista de los resultados se puede confirmar que para ambos compuestos se ha obtenido un buen refinamiento, que los parámetros de celda se ajustan a lo esperado, y que se han obtenido unos valores de confianza para sendos ajustes aceptables. Por lo tanto se puede concluir que se han obtenido los compuestos puros y con la estructura cristalina deseada a temperatura ambiente (simetría ortorrómbica, G.E: *Pnma*), la cual se ajusta a la descrita en la bibliografía<sup>1</sup>.

## Resultados y discusión

### Análisis elemental

La composición de los materiales sintetizados se estudió mediante un análisis elemental de nitrógeno, carbono e hidrógeno. Los resultados obtenidos del análisis se compararon con los calculados teóricamente a partir de la estequiometría de los compuestos y vienen recogidos en las tablas 4.9 y 4.10.

Tabla 4.9. Análisis elemental para los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  (M:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ).

	$[Fe(dca)_2pyz]$ exp.	$[Fe(dca)_2pyz]$ calc.	$[Co(dca)_2pyz]$ exp.	$[Co(dca)_2pyz]$ calc.
N(%)	40.68	41.81	40.15	41.33
C(%)	35.95	35.85	35.57	35.44
H(%)	1.25	1.50	1.21	1.49

Tabla 4.10. Análisis elemental para los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  (M:  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ).

	$[Ni(dca)_2pyz]$ exp.	$[Ni(dca)_2pyz]$ calc.	$[Zn(dca)_2pyz]$ exp.	$[Zn(dca)_2pyz]$ calc.
N(%)	41.20	41.40	39.06	40.37
C(%)	36.48	35.5	34.70	34.62
H(%)	1.25	1.50	1.15	1.45

Los porcentajes experimentales concuerdan con los datos calculados estequiométricamente para todos los compuestos. El componente minoritario es el hidrógeno, sólo presente la piracina. Los componentes mayoritarios son el carbono y el nitrógeno localizados en los ligandos dicianamida y piracina. Resta un porcentaje, en torno al 22 % que se le asigna teóricamente a la componente metálica, ya que por medio de este análisis no se pueden detectar ni cuantificar metales.

### Espectroscopia infrarroja (IR)

A continuación se muestran y analizan los datos obtenidos al llevar a cabo los análisis de espectroscopia infrarroja (IR) y la comparación con los datos de referencia.

En la figura 4.10 se recogen los espectros obtenidos experimentalmente para todos los compuestos sintetizados en este trabajo. Como se puede apreciar, las bandas de absorción coinciden para todos los compuestos. En esta figura se identifican las bandas de vibración de los enlaces carbono-nitrógeno de las dicianamidas, estos valores se encuentran descritos en la tabla anterior (tabla 4.11) y fueron obtenidos del trabajo de Paul Jensen y colaboradores<sup>1</sup>.

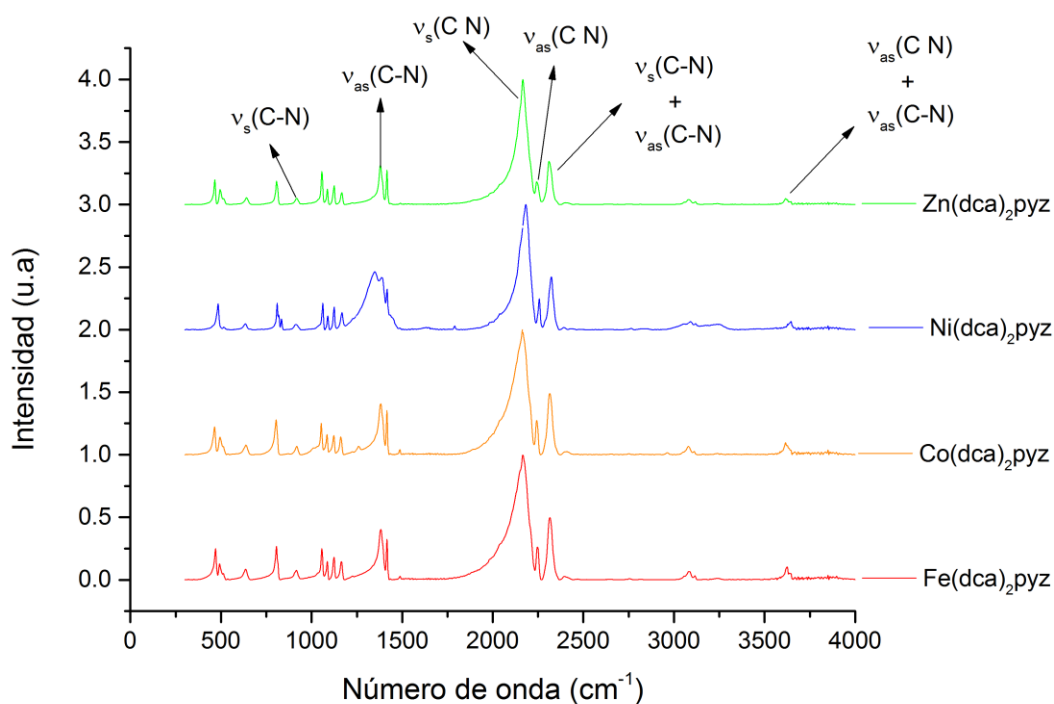


Figura 4.10: Representación de los datos experimentales de espectroscopia infrarroja (IR).

Los espectros obtenidos para los compuestos de  $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ ,  $[\text{Co}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  y  $[\text{Zn}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ , mostraron las bandas esperadas según la referencia bibliográfica<sup>1</sup>. En la tabla 4.11 que se puede ver a continuación se recogen los resultados

## Resultados y discusión

Tabla 4.11: Comparación de las frecuencias de vibración de la dicianamida con los datos de la bibliografía<sup>1</sup>.

	[Fe(dca) <sub>2</sub> pyz]	[Co(dca) <sub>2</sub> pyz]	[Ni(dca) <sub>2</sub> pyz]	[Zn(dca) <sub>2</sub> pyz]
$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Exp.}}$				
+	3617	3625	3646	3617
$\nu_{as}(\text{C-N})_{\text{Exp.}}$				
$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Ref.}}$				
+	3631	3640	3641	3610
$\nu_{as}(\text{C-N})_{\text{Ref.}}$				
$\nu_s(\text{C-N})_{\text{Exp.}}$				
+	2315	2315	2323	2311
$\nu_{as}(\text{C-N})_{\text{Exp.}}$				
$\nu_s(\text{C-N})_{\text{Ref.}}$				
+	2327	2328	2329	2311
$\nu_{as}(\text{C-N})_{\text{Ref.}}$				
$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Exp.}}$	2243	2247	2256	2243
$\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Ref.}}$	2248	2252	2258	2240
$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Exp.}}$	2164	2166	2182	2165
$\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})_{\text{Ref.}}$	2186	2190	2198	2181
$\nu_{as}(\text{C-N})_{\text{Exp.}}$	1381	1382	1349	1379
$\nu_{as}(\text{C-N})_{\text{Ref.}}$	1397	1397	1396	1382
$\nu_s(\text{C-N})_{\text{Exp.}}$	919	916	917	917
$\nu_s(\text{C-N})_{\text{Ref.}}$	920	920	917	919

En la figura 4.11 se puede observar una comparación del espectro de infrarrojo de la piracina<sup>2</sup> con el obtenido experimentalmente para el material [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz]. Como se puede ver, las bandas obtenidas experimentalmente se corresponden satisfactoriamente con las de referencia.

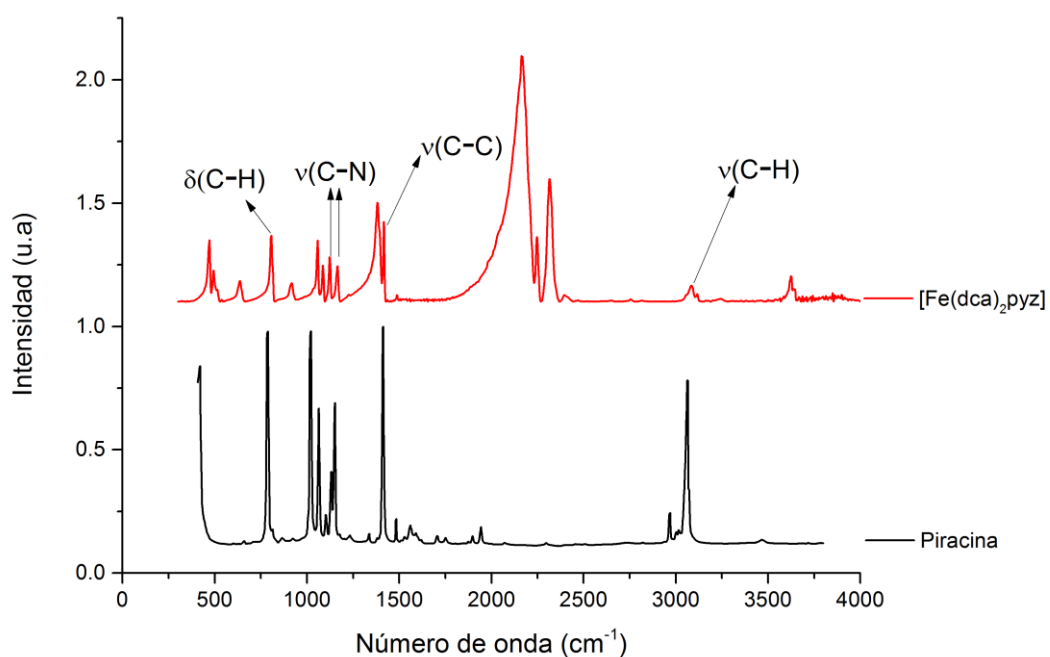


Figura 4.11: Comparación de los datos experimentales de  $[\text{Fe}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  con los datos de referencia de la piracina para espectroscopia infrarroja (IR).

A la vista de los resultados que se acaban de presentar se puede concluir que a través de la técnica de espectroscopia infrarroja (IR) se asignaron correctamente las bandas de absorción para los compuestos  $[\text{M}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  ( $\text{M}$ :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), nuevamente justificando que se consiguieron sintetizar los compuestos con la misma estructura.

### **Análisis termogravimétrico (ATG).**

Para conocer el comportamiento térmico durante la calcinación de los materiales que se están estudiando, se realizó un análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera inerte de nitrógeno. El tratamiento térmico se realizó desde temperatura ambiente hasta 900 °C (280 K - 1173 K), con una rampa de calentamiento de 5 °C/minuto. Se eligió una atmósfera inerte para evitar la oxidación de los metales.

La figura 4.12 muestra las pérdidas de peso en función de la temperatura para los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  (M:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ). Se puede ver que estos compuestos presentan un comportamiento térmico similar. Los compuestos de hierro, cobalto y níquel presentan tres pérdidas de peso en todo el rango de temperatura del análisis; por su parte, el compuesto de cinc presenta dos pérdidas y una ligera ganancia de masa a altas temperaturas. Estos materiales son estables hasta una determinada temperatura, a la que comienzan experimentar una primera pérdida de masa:  $[Fe(dca)_2pyz]$  a aproximadamente 485 K,  $[Co(dca)_2pyz]$  a unos 495 K,  $[Ni(dca)_2pyz]$  a 590 K y  $[Zn(dca)_2pyz]$  a 345 K.

La segunda pérdida de masa para estos compuestos comienza en torno a 680 K para  $[Fe(dca)_2pyz]$ , sobre 579 K para el compuesto  $[Co(dca)_2pyz]$ , alrededor de 685 K para el compuesto  $[Ni(dca)_2pyz]$  y aproximadamente a 531 K para el compuesto  $[Zn(dca)_2pyz]$ .

La tercera pérdida se observa sobre 968 K para el compuesto de  $[Fe(dca)_2pyz]$ , 919 K para el compuesto de  $[Co(dca)_2pyz]$ , 878 K para el compuesto de  $[Ni(dca)_2pyz]$ ; en todos estos compuestos se presenta con una pendiente muy poco pronunciada. En el caso del compuesto  $[Zn(dca)_2pyz]$ , en lugar de apreciarse una pérdida, lo que se observa es una ligerísima ganancia de peso.

## Resultados y discusión

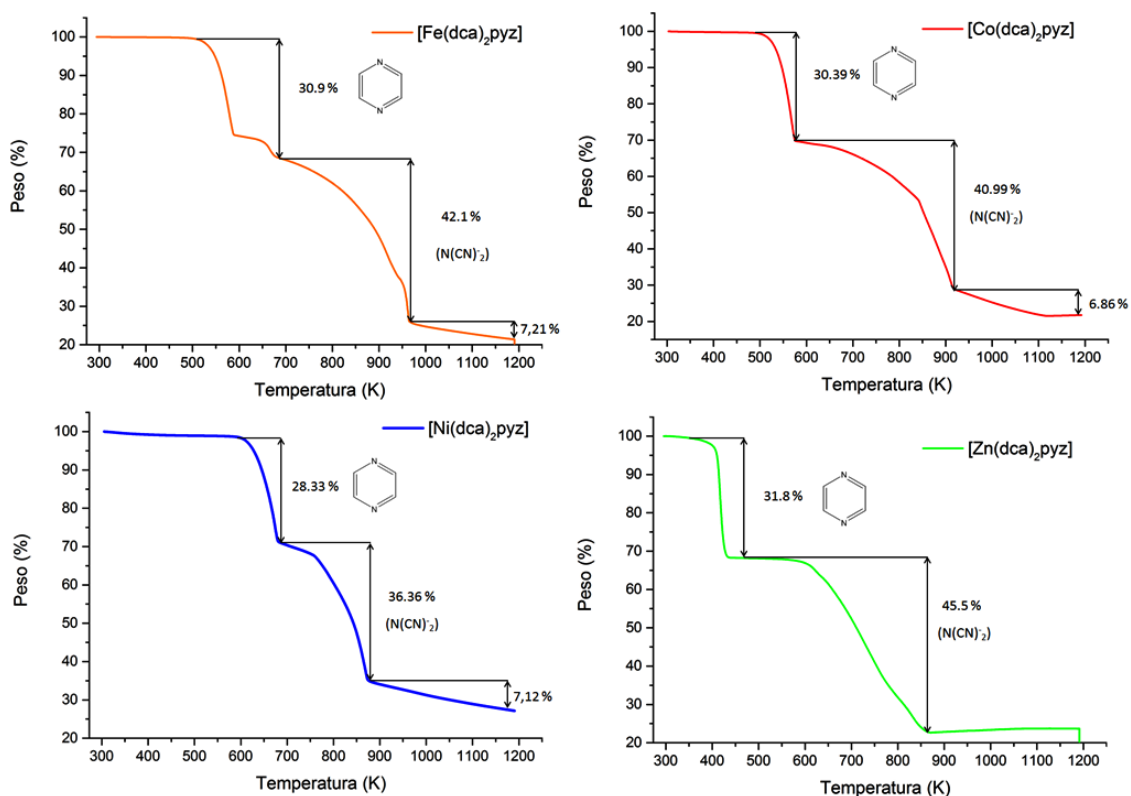


Figura 4.12. Curvas de ATG para los materiales  $[M(dca)_2pyz]$  (M: Fe, Co, Ni, Zn).

Estequioméricamente las pérdidas de peso se asignan a los siguientes procesos:

- La primera pérdida de peso, correspondiente a un 30.90 % para el compuesto  $[Fe(dca)_2pyz]$ , un 30.39 % para  $[Co(dca)_2pyz]$ , un 28.33 % para  $[Ni(dca)_2pyz]$  y un 31.80 % para  $[Zn(dca)_2pyz]$ , se equipara a la eliminación total del ligando piracina, posiblemente dando lugar a un compuesto en 2D formado por el catión metálico y dos ligandos dicianamida  $[M(dca)_2]$ .

- La segunda pérdida de peso, correspondiente a un 42.10 % para el compuesto  $[Fe(dca)_2pyz]$ , un 40.99 % para  $[Co(dca)_2pyz]$ , un 36.36 % para  $[Ni(dca)_2pyz]$  y un 45.50 % para  $[Zn(dca)_2pyz]$ , se equipara a la eliminación de gran parte de los ligandos dicianamida. Aunque se puede comprobar que no se ha conseguido eliminar completamente el ligando dicianamida.

- La tercera pérdida de peso, correspondiente a un 7.21 % para el compuesto  $[Fe(dca)_2pyz]$ , un 6.86 % para  $[Co(dca)_2pyz]$ , un 7.12 % para  $[Ni(dca)_2pyz]$ , se equipara a una segunda eliminación de los ligandos dicianamida. En el caso del compuesto  $[Zn(dca)_2pyz]$ , existe una ganancia de peso, la cual puede ser achacada a la formación de óxido de cinc. Indicar que en estudios posteriores se llevaran a cabo análisis detallados de las cenizas

## Resultados y discusión

obtenidas, con el fin de obtener mayores datos sobre la composición final de estos nuevos compuestos.

A continuación, en la tabla 4.12 se presentan las pérdidas de peso para los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  (M:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ).

Tabla 4.12. Pérdidas de peso registradas en ATG.

$[Fe(dca)_2pyz]$	Primer pérdida	Segunda pérdida	Tercera pérdida
Pérdida de moléculas	Piracina	Dicianamida	Dicianamida
Pérdida de peso experimental (%)	30.90 %	42.10 %	7.21 %
Pérdida de peso teórica (%)	29.80 %	49.30 %	-

$[Co(dca)_2pyz]$	Primer pérdida	Segunda pérdida	Tercera pérdida
Pérdida de moléculas	Piracina	Dicianamida	Dicianamida
Pérdida de peso experimental (%)	30.39 %	40.99 %	6.86 %
Pérdida de peso teórica I (%)	29.52 %	48.76 %	-

$[Ni(dca)_2pyz]$	Primer pérdida	Segunda pérdida	Tercera pérdida
Pérdida de moléculas	Piracina	Dicianamida	Dicianamida
Pérdida de peso experimental (%)	28.33 %	36.36 %	7.12 %
Pérdida de peso teórica (%)	29.54 %	48.80 %	-



## Resultados y discusión

[Zn(dca) <sub>2</sub> pyz]	Primer pérdida	Segunda pérdida	Tercera pérdida
Pérdida de moléculas	Piracina	Dicianamida	-
Pérdida de peso experimental (%)	31.80 %	45.50 %	-
Pérdida de peso teórica (%)	28.80 %	47.60 %	-

Gracias a este análisis se conoce con mayor exactitud el límite de la estabilidad térmica de esta serie de compuestos (tabla 4.13) y las diferentes etapas de su descomposición térmica.

Tabla 4.13. Temperatura límite de la estabilidad térmica de [M(dca)<sub>2</sub>pyz] (M: Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>).

	[Fe(dca) <sub>2</sub> pyz]	[Co(dca) <sub>2</sub> pyz]	[Ni(dca) <sub>2</sub> pyz]	[Zn(dca) <sub>2</sub> pyz]
Estabilidad térmica (K)	485	495	590	345

### Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para estudiar la existencia de transiciones estructurales en los materiales sintetizados y determinar la temperatura a la que éstas ocurren, se recurrió al análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estos experimentos se realizaron en un rango de temperatura entre 130 K y 373 K para los compuestos de hierro y cobalto. En el caso de los compuestos de cinc y níquel, en el momento de la redacción de esta memoria todavía no se dispone de los resultados.

## Resultados y discusión

### [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz]

La figura 4.13 muestra la curva de flujo de calor en función de la temperatura para el compuesto [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz]. En la curva de enfriamiento (de color azul en la gráfica) se pone en evidencia un pico ancho y exotérmico a la temperatura de 265 K y en la curva de calentamiento (de color rojo en la gráfica) se observa un pico endotérmico a 277 K. Estos dos picos están asociados y se corresponden con la temperatura a la que se encuentra la transición estructural de este compuesto, que pasa de presentar una simetría monoclinica con un grupo espacial P2<sub>1</sub>/n (a baja temperatura) a una simetría ortorrómbica con un grupo espacial Pnma (a alta temperatura). En la bibliografía<sup>1</sup> no se encuentra citada la temperatura concreta a la que se observa el tránsito estructural, solo se describe que a 223 K el compuesto presenta una simetría monoclinica y que a 298K la simetría es ortorrómbica, por tanto, a la vista de los resultados se puede concluir que la transición estructural tiene lugar aproximadamente a 277 K.

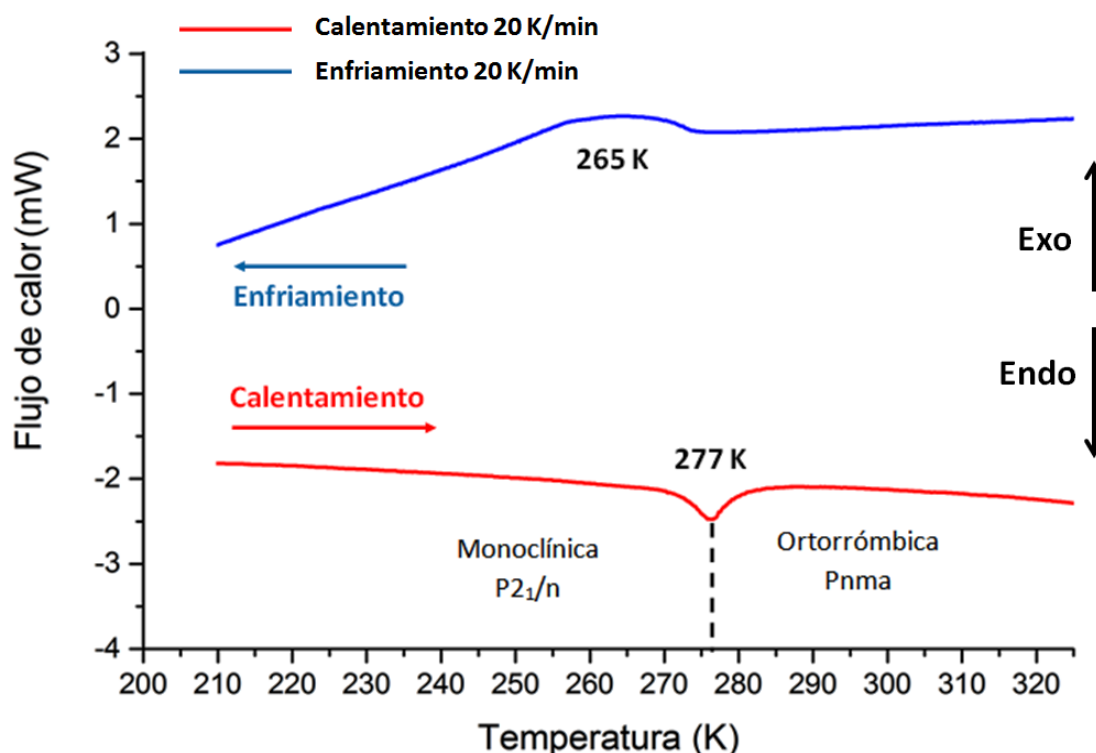


Figura 4.13. Análisis DSC del compuesto [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz] en función de la temperatura. La línea roja es la curva de calentamiento, mientras que la línea azul la curva de enfriamiento.

## Resultados y discusión

---

El hecho de que aparezcan los mismos picos en la curva de enfriamiento y de calentamiento significa que los procesos que están ocurriendo son reversibles, por tanto se puede decir que el compuesto presenta dos estructuras cristalinas reversibles en función de la temperatura a la que este se encuentre.

### **[Co(dca)<sub>2</sub>pyz]**

La figura 4.14 muestra el comportamiento térmico del compuesto [Co(dca)<sub>2</sub>pyz]. Al igual que el compuesto de hierro, anteriormente descrito, en la curva de calentamiento (de color rojo en la gráfica), se puede apreciar la aparición de un pico endotérmico a la temperatura de 251 K. La curva de enfriamiento (de color azul en la figura 4.14), a diferencia de la del compuesto anteriormente descrito, pone en evidencia dos picos anchos y exotérmicos a las temperaturas de 259 K y 240 K. Indicar que estos dos picos puede ser debidos a que la rampa de enfriamiento se llevó a cabo muy rápido y en realizar se trata de un único pico. En investigaciones posteriores se optimizarán las rampas de calentamiento y de enfriamiento, y se estudiarán la cinética y la termodinámica de los procesos que aquí ocurren, aspectos que quedan fuera de los objetivos del presente trabajo.

De nuevo este pico está asociado a una transición estructural del compuesto, el cual pasa de una estructura monoclinica con un grupo espacial  $P2_1/n$  a una estructura ortorrómbica con un grupo espacial  $Pnma$ . De nuevo en la bibliografía<sup>1</sup> no se encuentra descrita la temperatura a la que sucede el tránsito estructural y sí que a 123 K el compuesto posee una estructura monoclinica y que a temperatura ambiente su estructura es ortorrómbica.

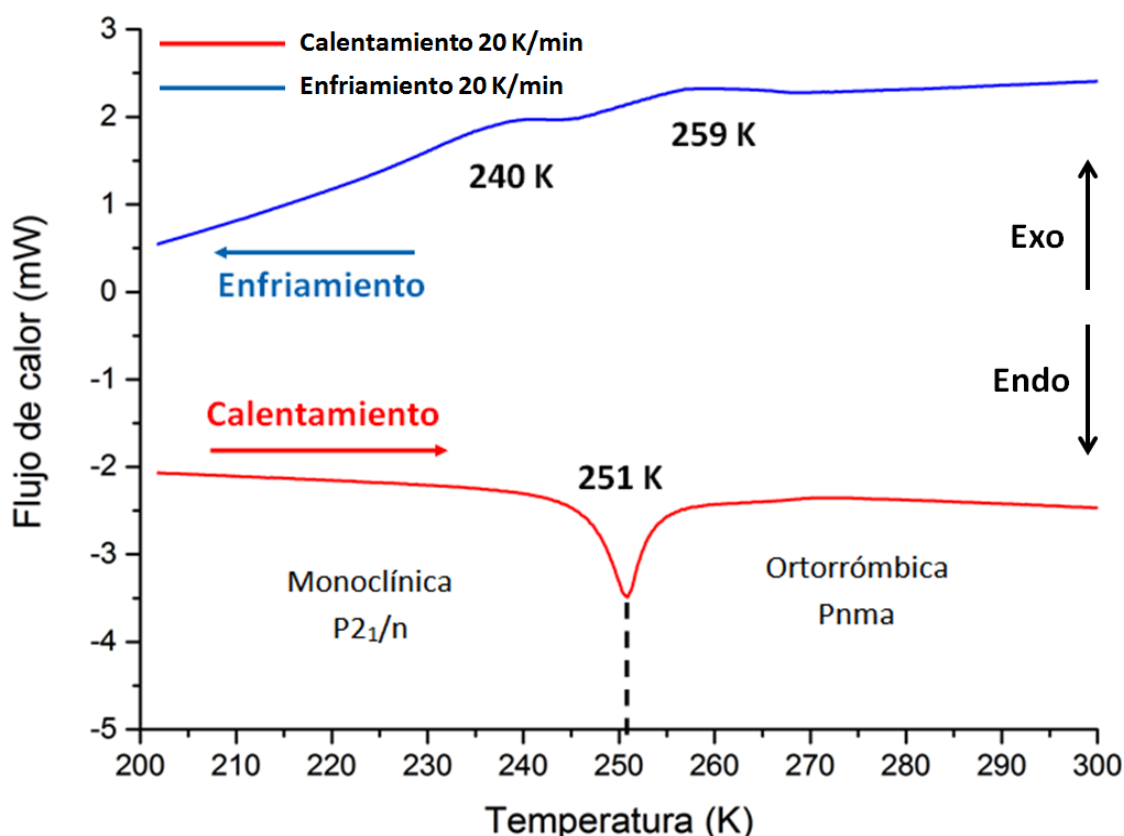


Figura 4.14. Análisis DSC del compuesto [Co(dca)<sub>2</sub>pyz] en función de la temperatura. El tramo inferior es la curva de calentamiento (color rojo), mientras que el superior es la curva de enfriamiento (color azul).

En las figuras 4.13 y 4.14 se puede observar que los materiales [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz] y [Co(dca)<sub>2</sub>pyz] experimentan una única transición, y a la vista de estos estudios y de los datos de la bibliografía ya podemos decir que por debajo de 277 K para [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz], y 251 K para [Co(dca)<sub>2</sub>pyz], estos materiales presentan una estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos redes interpenetradas con simetría monoclínica y grupo espacial  $P2_1/n$ . Por encima de dichas temperaturas ambos materiales presentan una estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos redes interpenetradas con simetría ortorrómbica y grupo espacial  $Pnma$ .

### 4.3 Estudio de propiedades dieléctricas

Se midió la permitividad dieléctrica compleja de muestras de los materiales  $[M(dca)_2pyz]$  (M:  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), previamente molidos en un mortero de ágata y prensados hasta 5 toneladas en un troquel hidráulico para obtener pastillas de caras planas y paralelas de diámetro 13 mm y espesor  $\approx 1$  mm. Las caras se cubrieron con pintura de plata para hacer los contactos con los electrodos del equipo de medida.

Se registraron las medidas en función de la frecuencia (10 Hz a 1 MHz) y de la temperatura (85 K a 350 K), con una rampa de calentamiento de 5 K/min (con una velocidad más lenta que la rampa de calentamiento de DSC). A continuación se presentan los resultados más relevantes de estos estudios.

#### **$[Fe(dca)_2pyz]$**

En el caso del material  $[Fe(dca)_2pyz]$ , en la figura 4.15 se ilustra su constante dieléctrica en función de la frecuencia y de la temperatura, en esta figura, se puede observar que la constante dieléctrica aumenta con la temperatura. Los valores de  $\epsilon'$  se encuentran entre 3.2 y 3.7 y son independientes de la frecuencia en la región de bajas temperaturas, por su parte, en la región de altas temperaturas, los valores de la  $\epsilon'$  oscilan entre 3.8-4.4 y muestran una dependencia con la frecuencia. Hay que destacar que la curva de  $\epsilon'$  vs T presenta un pequeño hombro a  $T \approx 287$  K.

Esta transición dieléctrica aparece a una temperatura muy próxima de la transición estructural que ocurre en torno a 277 K (ver apartado de calorimetría diferencial de barrido, figura 4.13); esto hace sospechar que ambas transiciones están relacionadas.

La temperatura de la transición dieléctrica se encuentra desplazada unos 10 K con respecto a la temperatura del pico térmico en DSC, esto es debido a que la rampa de calentamiento es diferente en ambos análisis.

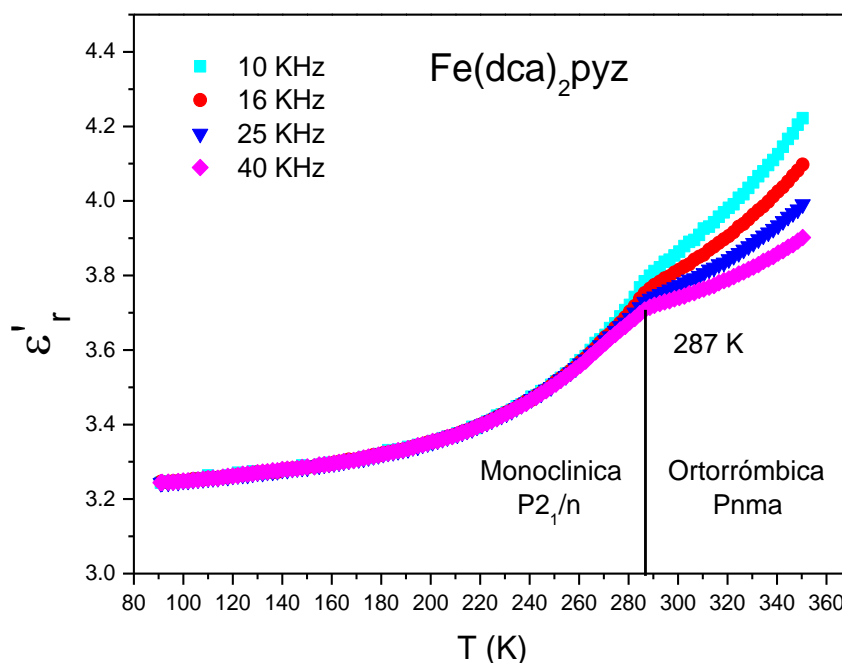


Figura 4.15. Constante dieléctrica, en función de la frecuencia y de la temperatura, del compuesto [Fe(dca)<sub>2</sub>pyz].

### [Co(dca)<sub>2</sub>pyz]

La figura 4.16 muestra los valores de la constante dieléctrica, en función de la frecuencia y de la temperatura, para el material [Co(dca)<sub>2</sub>pyz]. En la curva de  $\epsilon'$  vs T se observan diferentes comportamientos en función de la temperatura. Para  $T < 280$  K, el valor de  $\epsilon'$  aumenta con la temperatura hasta  $T = 280$  K donde el valor de  $\epsilon'$  alcanza un máximo; a partir de  $T > 280$  K, el valor de  $\epsilon'$  disminuye con la temperatura. En todo el intervalo de temperaturas estudiado, el valor de  $\epsilon'$  es independiente de la frecuencia. Cabe destacar que la constante dieléctrica presenta un máximo a  $T = 280$  K, coincidiendo nuevamente esta anomalía en la constante dieléctrica con la transición estructural anteriormente descrita para este compuesto, transición estructural que ocurre en torno a 251 K (ver apartado de calorimetría diferencial de barrido, figura 4.14).

De nuevo, la temperatura de la transición dieléctrica se encuentra desplazada con respecto a la temperatura del pico térmico en DSC; en este caso la diferencia es de 29 K y es debida a que la rampa de calentamiento es diferente en ambos análisis.

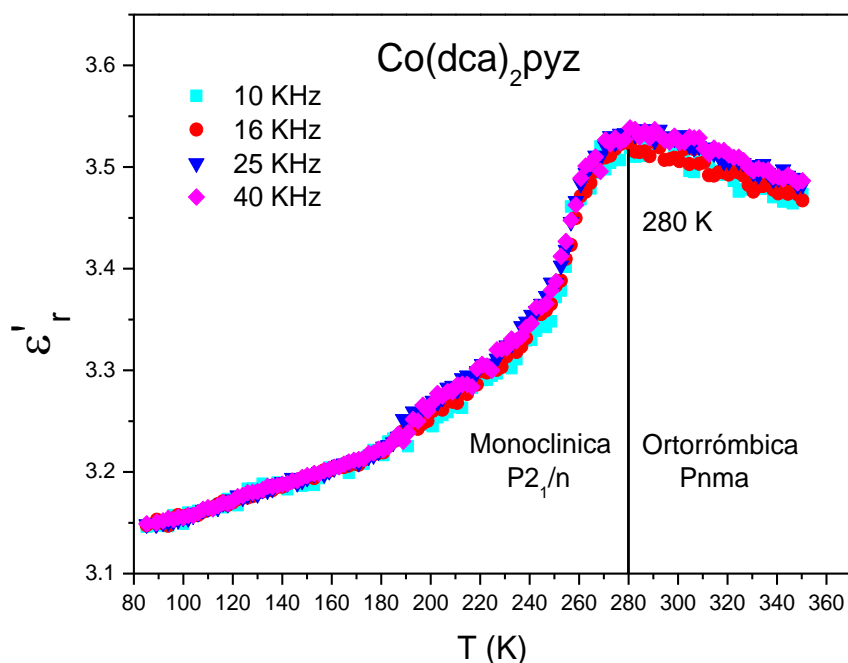


Figura 4.16. Constante dieléctrica, en función de la frecuencia y de la temperatura, del compuesto [Co(dca)<sub>2</sub>pyz].

### [Ni(dca)<sub>2</sub>pyz]

La figura 4.17 muestra los valores de la constante dieléctrica, en función de la frecuencia y de la temperatura, para el material [Ni(dca)<sub>2</sub>pyz]. A diferencia que para los otros compuestos de esta familia, este compuesto no presenta una transición dieléctrica en el intervalo de temperaturas y frecuencias estudiado, se puede apreciar como para temperaturas inferiores a 260K, el valor de la constante dieléctrica permanece casi uniforme, en torno a un valor de 3.5 y es independiente de la frecuencia, a partir de dicha temperatura el valor de la constante dieléctrica aumenta con una pendiente muy brusca y comienza a mostrar una dependencia de la frecuencia, llegándose a obtener valores de 17 para la frecuencia de 10 KHz.

En trabajos posteriores se llevarán a cabo estudios a más altas temperaturas y diferentes frecuencias, y se completarán con estudios de DSC para poder conocer a que temperatura ocurre la transición estructural, ya que, como se ilustra en la figura 4.17, a altas temperaturas existe un elevado valor de la constante dieléctrica para este material, lo que sugiere indicios de que este material presente dicha transición a una temperatura más elevada que sus homólogos estudiados en este trabajo.

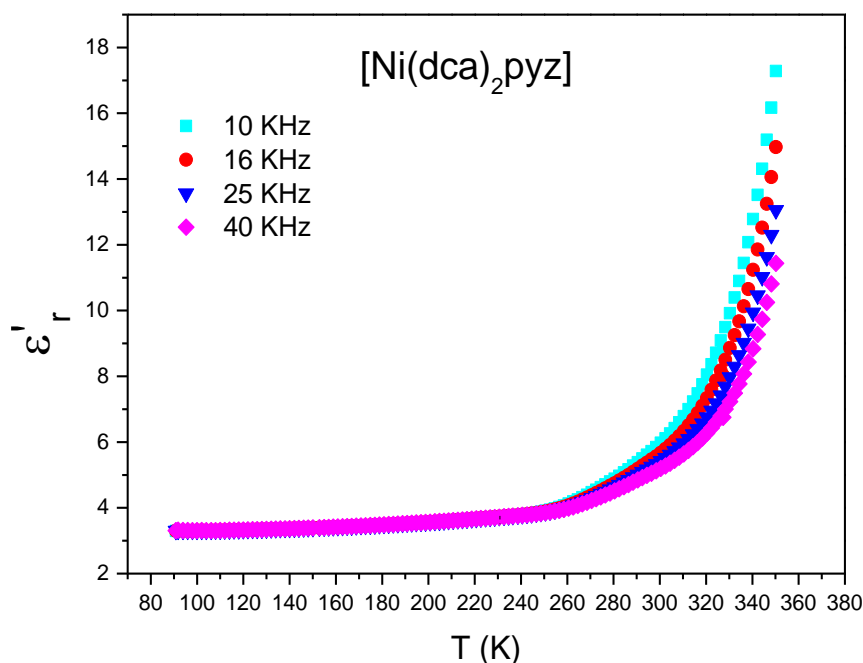


Figura 4.17. Constante dieléctrica, en función de la frecuencia y de la temperatura, del compuesto  $[\text{Ni}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ .

### $[\text{Zn}(\text{dca})_2\text{pyz}]$

La figura 4.18 muestra los valores de la constante dieléctrica, en función de la frecuencia y de la temperatura, para el material  $[\text{Zn}(\text{dca})_2\text{pyz}]$ . Como se puede observar el comportamiento de la constante dieléctrica frente a la temperatura es muy similar al descrito anteriormente para el compuesto de cobalto. En la curva de  $\epsilon'$  vs  $T$  se observan diferentes comportamientos en función de la temperatura. Para  $T < 280$  K, el valor de  $\epsilon'$  aumenta con la temperatura hasta  $T = 280$  donde el valor de  $\epsilon'$  alcanza un máximo, a partir del cual el valor de  $\epsilon'$  disminuye ligeramente con la temperatura. En todo el intervalo de temperaturas estudiado, el valor de  $\epsilon'$  es independiente de la frecuencia.

Indicar que todavía no se disponen de los estudios de DSC de este compuesto, por lo que no se ha podido confirmar la relación entre la transición dieléctrica y la transición estructural.



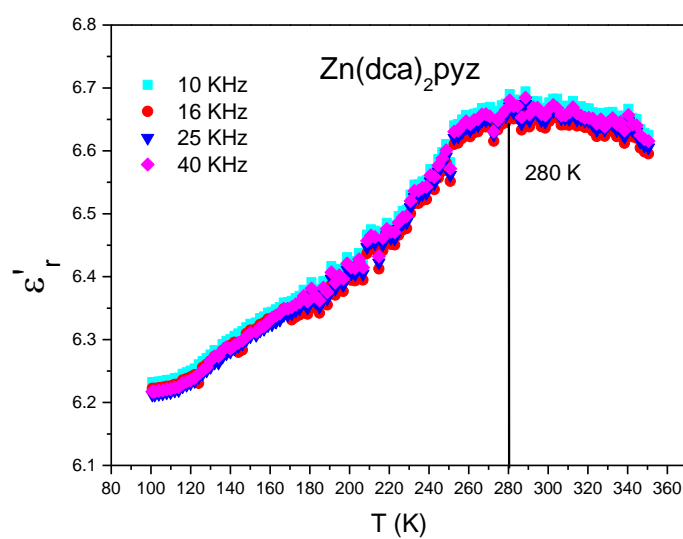


Figura 4.18. Constante dieléctrica, en función de la frecuencia y de la temperatura, del compuesto  $[\text{Zn(dca)}_2\text{pyz}]$ .

### 4.4 Discusión de resultados

Para explicar el comportamiento dieléctrico de estos compuestos  $[\text{M(dca)}_2\text{pyz}]$  hay que centrarse en el ligando dicianamida. Mediante el programa Gaussian<sup>5</sup> se calculó el valor del momento dipolar de este ligando, obteniéndose un valor de 0,534 Debye, el cual es aproximadamente un tercio del momento dipolar del agua (1.83 D). En la figura 4.19 se representa la orientación de dicho momento dipolar en la molécula de dicianamida, que se encuentra en el mismo plano del anión.

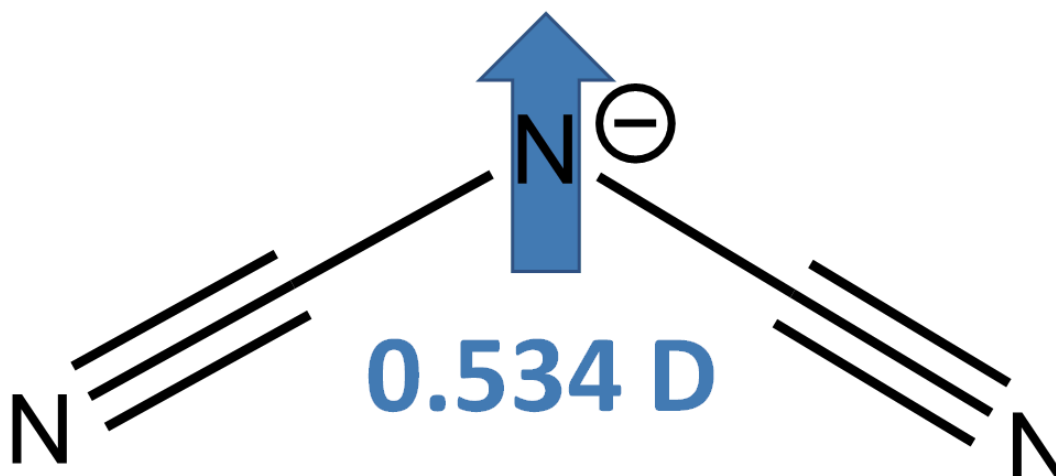


Figura 4.19. Representación del momento dipolar de la molécula de dicianamida.

A continuación se ilustrará como se encuentran orientados los dipolos eléctricos de los ligandos dicianamida en las estructuras cristalinas de baja y alta temperatura de los diferentes híbridos  $[M(dca)_2pyz]$  estudiados en este trabajo. Esa información es muy importante para poder comprender el comportamiento dieléctrico observado experimentalmente.

### **Disposición de los dipolos eléctricos en la estructura monoclinica (baja temperatura)**

La estructura monoclinica de  $[M(dca)_2pyz]$  presenta dos redes interpenetradas; primero se explicará la estructura con una sola red y acto seguido lo que sucede cuando se interpenetran dichas redes.

En la figura 4.20 se muestra el plano a-b, en esta figura se puede ver como a lo largo del eje a los momentos dipolares de los ligandos dicianamida se anulan, dando lugar a una subred antiferroeléctrica.

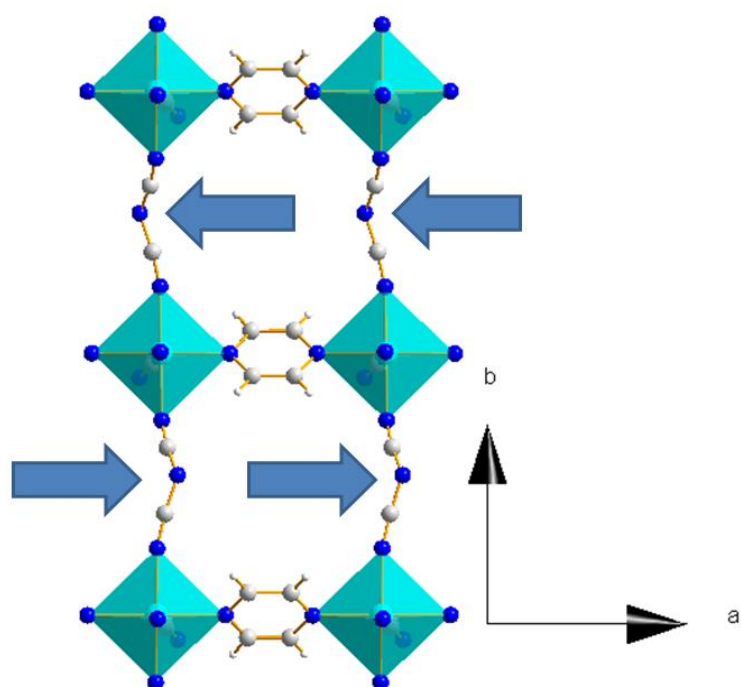


Figura 4.20. Comportamiento dieléctrico para una subred de los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M$ :  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) en el plano a-b, detallando la orientación de los momentos dipolares de los ligandos dicianamida.

A continuación se muestra la figura 4.21, en la cual se puede observar con detalle el plano b-c; en ella se aprecia que a lo largo del eje c, ocurre lo mismo que a lo largo del eje a (figura anterior): los momentos dipolares de los ligandos dicianamida se anulan entre sí, ya que están orientados en sentidos opuestos. Pero, a lo largo de eje b, todos los momentos dipolares se encuentran orientados hacia el mismo sentido, por lo tanto se genera una polarización neta.

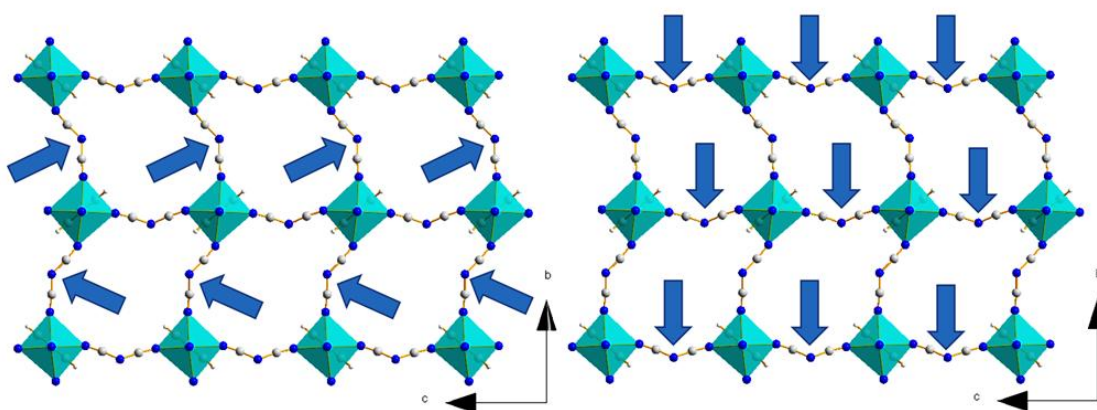


Figura 4.21. Comportamiento dieléctrico para una subred de los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) en el plano b-c, detallando la orientación de los momentos dipolares de los ligandos dicianamida.

Si estos compuestos estuvieran formados únicamente por una red tridimensional se obtendrían unos resultados como los anteriormente descritos, es decir, a lo largo de los ejes a y c los momentos dipolares de los ligandos dicianamida se anularían entre sí, pero existiría una polarización neta a lo largo del eje b. Por lo tanto estaríamos ante compuestos ferroeléctricos.

La realidad no es esta, ya que estos compuestos presentan una estructura tridimensional formada no por una red  $\alpha$ -Po, sino por dos subredes interpenetradas entre sí.

En la figura 4.22 que se presenta a continuación se puede ver el plano b-c, centrándose en el eje b, lo que ocurre es que hay dos redes ferroeléctricas orientadas en sentidos opuestos, por lo que el resultado global es que los momentos dipolares se anulan entre sí.

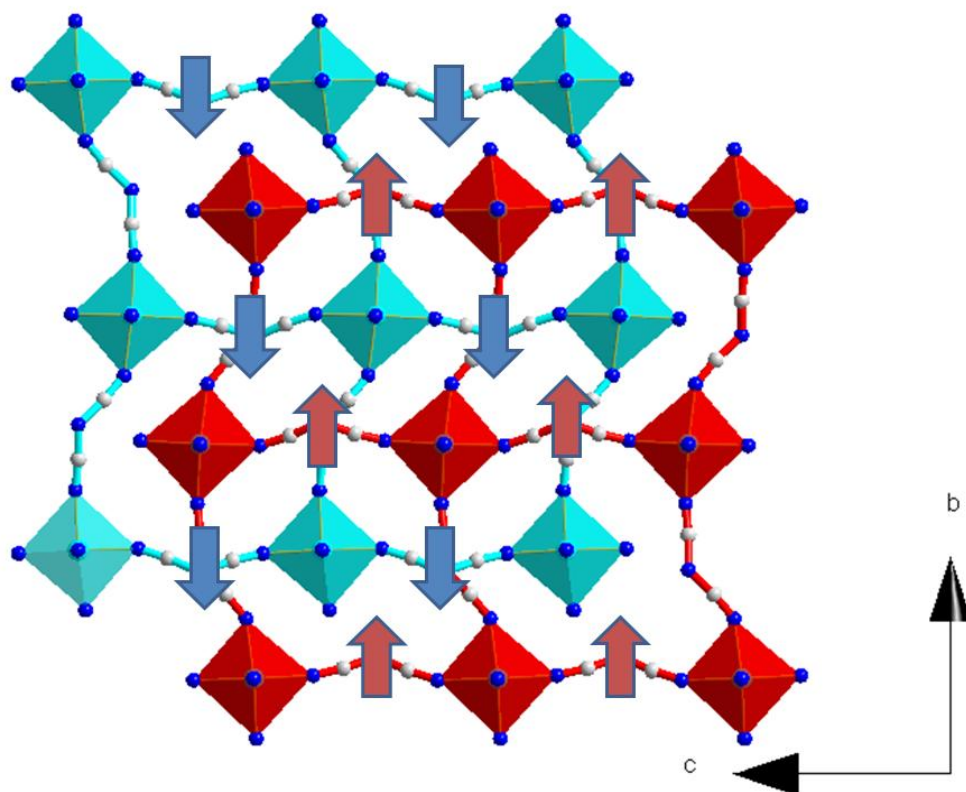


Figura 4.22. Comportamiento dieléctrico para los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) en el plano b-c, detallando la orientación de los momentos dipolares de los ligandos dicianamida.

De esta forma, a baja temperatura nos encontramos con compuestos antiferroeléctricos, formados por dos subredes ferroeléctricas que se encuentran anuladas entre sí, presentando una simetría monoclinica con un grupo espacial  $P2_1/n$ .

### Disposición de los dipolos eléctricos en la estructura ortorrómbica (alta temperatura)

Antes de comenzar con la descripción del comportamiento dieléctrico en la estructura ortorrómbica (alta temperatura), cabe destacar que se han cambiado los parámetros de celda con respecto a la estructura de baja temperatura (ver tabla 4.14); esto se debe a que en la bibliografía las celdas se encuentran descritas de esta manera:

## Resultados y discusión

---

Tabla 4.14. Parámetros de celda para las estructuras monoclinica (baja temperatura) y ortorrómbica (alta temperatura).

	Parámetros de celda para la estructura de baja temperatura	Parámetros de celda para la estructura de alta temperatura
a	7.2124 Å	17.1648 Å
b	17.1648 Å	7.2124 Å
c	8.7168 Å	8.7168 Å

Como se puede ver en la tabla 4.14 presentada con anterioridad, los parámetros de celda a y b han intercambiado sus valores, mientras que el c lo mantiene igual para ambas estructuras.

La estructura con simetría ortorrómbica, al igual que la monoclinica, presenta dos redes interpenetradas, pero, a diferencia de la estructura a baja temperatura, esta presenta un desorden de los ligandos dicianamida y piracina. Dado que las moléculas de piracina no presentan momento dipolar, carecen de importancia para este estudio. En el caso de la dicianamida, como se muestra a continuación en la figura 4.23, este desorden solo se encuentra presente a lo largo del eje b, y se puede apreciar como los momentos dipolares de los ligandos dicianamida desordenados se anulan entre sí, en disposición antiferroeléctrica a lo largo de dicho eje.

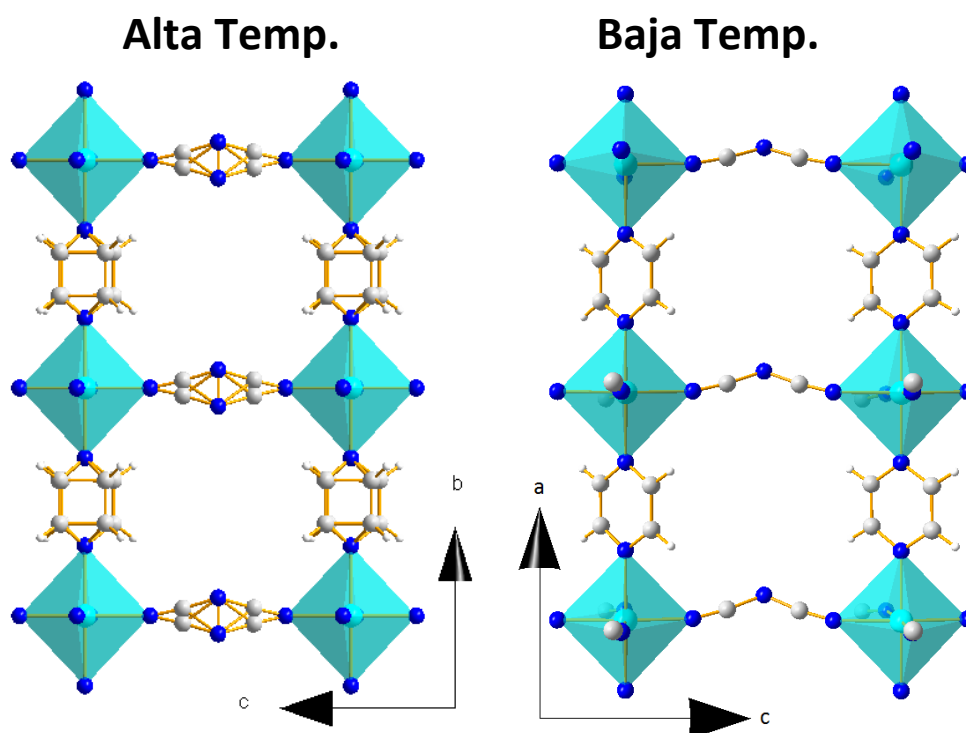


Figura 4.23. (izquierda) Desorden de los ligandos dicianamida y piracina a lo largo del plano b-c de una subred para la estructura con simetría ortorrómbica (alta temperatura), de los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M$ :  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) y comparación con la estructura de baja temperatura de los mismos compuestos (derecha).

De esta forma, como se puede apreciar en las figuras 4.24 y 4.25 que se presentan a continuación, al igual que a baja temperatura, a alta temperatura nos encontramos con unos compuestos antiferroeléctricos, formados por dos subredes ferroeléctricas que se encuentran anuladas entre sí y presentan una simetría ortorrómbica con un grupo espacial  $pnma$ .

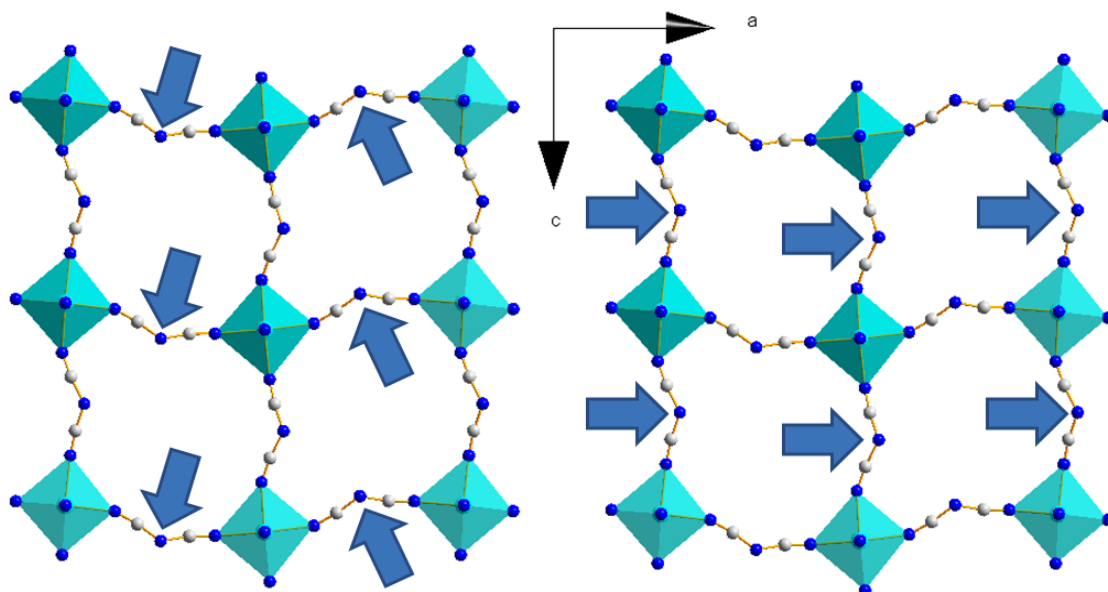


Figura 4.24. Comportamiento dieléctrico para una subred de los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) en el plano a-c, detallando la orientación de los momentos dipolares de los ligandos dicianamida.

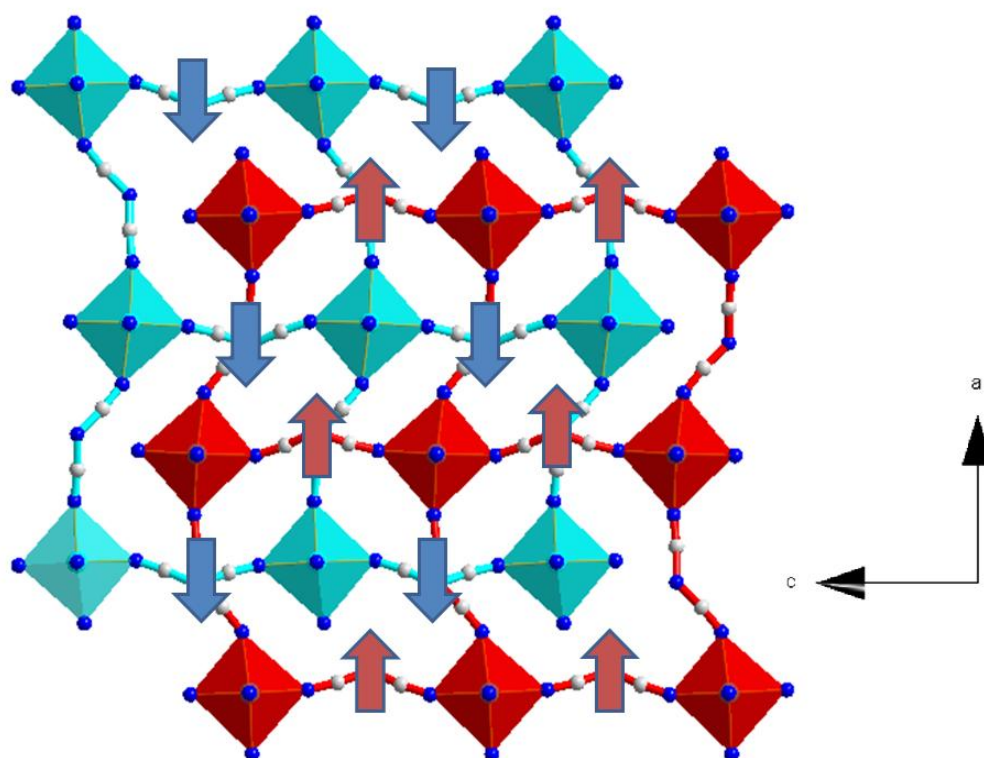


Figura 4.25. Comportamiento dieléctrico para los compuestos  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M: Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) en el plano a-c, detallando la orientación de los momentos dipolares de los ligandos dicianamida.



## Resultados y discusión

---

Viendo estas estructuras, se puede decir que estos compuestos presentan dos redes interpenetradas, cada una de ellas por separado presenta una polarización neta, la cual se ve compensada al interpenetrarse, por tanto, se generan unos materiales antiferroeléctricos tanto a baja como a alta temperatura. También cabe destacar la novedad de este comportamiento, ya que en la bibliografía no se encontró ningún tipo de material que presentase dos redes interpenetradas las cuales por separado sean ferroeléctricas pero que al interpenetrarse presenten un comportamiento antiferroeléctrico.

Por otra parte, la anomalía que se muestra en las figuras 4.15, 4.16 y 4.18, expuestas con anterioridad, se debe al fenómeno de orden-desorden que sufren los ligandos dicianamida coincidiendo con la transición estructural. Al igual que para otros compuestos híbridos, por ejemplo la familia  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2][\text{M}(\text{HCOO})_3]$  (M:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ),<sup>3,4</sup> el proceso de orden-desorden de los dipolos eléctricos lleva asociada una transición dieléctrica. En el caso de los compuestos  $[\text{M}(\text{dca})_2\text{pyz}]$  (M:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), como podemos apreciar con anterioridad, el punto de inflexión de la constante dieléctrica coincide con la transición orden-desorden; esto es debido a que a esta temperatura los dipolos son más fáciles de polarizar. Para altas temperaturas existe una alta energía por lo que los dipolos se mueven rápido y es complicado polarizarlos. En cuanto a bajas temperaturas, como se explicó anteriormente, los dipolos se encuentran congelados, por lo que de nuevo es muy complicado que se polaricen.

Por último, es importante destacar que la transición dieléctrica tiene lugar alrededor de 280 K, temperaturas próximas a temperatura ambiente, aspecto que es muy interesante para las aplicaciones tecnológicas de estos materiales.

### 4.5 Referencias bibliográficas

- (1) Jensen, P.; Batten, S. R.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 352.
- (2) Leszczyński, P. J.; Budzianowski, A.; Dobrzycki, Ł.; Cyrański, M. K.; Derzsi, M. *R. Soc. Chem.* **2011**, *1*.
- (3) Jain, P.; Dalal, N. S.; Toby, B. H.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10450.
- (4) Jain, P.; Ramachandran, V.; Clark, R. J.; Zhou, H. D.; Toby, B. H.; Dalal, N. S.; Kroto, H. W.; Cheetham, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13625.
- (5) Gaussian 09, Revision **D.01**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

# Capítulo 5:

## Conclusiones y visión de futuro



### 5.1 Conclusiones

Se han sintetizado y caracterizado los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos redes interpenetradas de fórmula general  $[M(dca)_2pyz]$  ( $M$ :  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $dca$ =dicianamida,  $pyz$ =piracina), y se han estudiado sus propiedades dieléctricas. En este apartado se recogen las principales aportaciones de este estudio:

- Se ha llevado a cabo, exitosamente, la síntesis mediante un método muy sencillo y directo de mezcla de reactivos en disolución para los compuestos  $[Fe(dca)_2pyz]$ ,  $[Co(dca)_2pyz]$ ,  $[Ni(dca)_2pyz]$  y  $[Zn(dca)_2pyz]$ .
- Se ha caracterizado esta familia de compuestos morfológicamente, observando que el compuesto de hierro cristaliza en forma de agujas de color rojizo, en el caso del cobalto se originan cristales anaranjados también en formas de agujas, para el compuesto de níquel se aprecia la formación de cristales de color azul y con forma esférica, y el compuesto de cinc cristaliza en forma de agujas transparentes.
- Se han estudiado estructural y composicionalmente con éxito todos los materiales obtenidos en este trabajo; gracias a la difracción de rayos X, y a un posterior ajuste LeBail, se confirma que los compuestos son monofásicos, con una estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos redes interpenetradas, y que, a temperatura ambiente, todos los compuestos presentan una estructura ortorrómbica con un grupo espacial Pnma.
- También se ha llevado a cabo un estudio satisfactorio de la estabilidad térmica de esta familia de compuestos comprobándose que son estables desde temperatura ambiente hasta alcanzar temperaturas de 485 K para  $[Fe(dca)_2pyz]$ , 495 K para  $[Co(dca)_2pyz]$ , 590 K para  $[Ni(dca)_2pyz]$  y 345 K para  $[Zn(dca)_2pyz]$ .
- Mediante DSC se ha observado que los materiales  $[Fe(dca)_2pyz]$  y  $[Co(dca)_2pyz]$  experimentan una transición de tipo orden-desorden. Por debajo de 277 K para  $[Fe(dca)_2pyz]$  y 251 K para  $[Co(dca)_2pyz]$ , presentan una estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos redes interpenetradas con simetría monoclinica y grupo espacial  $P2_1/n$ . Por encima de dichas temperaturas, ambos materiales presentan una estructura tipo  $\alpha$ -Po con dos

## Conclusiones y visión de futuro

---

redes interpenetradas con simetría ortorrómbica y grupo espacial *Pnma*. Esta transición tiene una naturaleza .

- Al estudiar sus propiedades dieléctricas se ha encontrado que los materiales con fórmula molecular **[M(dca)<sub>2</sub>pyz]** (M: **Fe<sup>2+</sup>**, **Co<sup>2+</sup>**, **Zn<sup>2+</sup>**) presentan una transición dieléctrica a las temperaturas de 287 K para **[Fe(dca)<sub>2</sub>pyz]**, 280K para **[Co(dca)<sub>2</sub>pyz]**, y 280 K para **[Zn(dca)<sub>2</sub>pyz]** que, en el caso de los compuestos de hierro y cobalto coinciden con los procesos térmicos observados. En cuanto al compuesto **[Ni(dca)<sub>2</sub>pyz]**, no presenta una transición dieléctrica en el intervalo de temperaturas y frecuencias estudiado, pero se observan indicios de presentarla a una mayor temperatura. En estudios posteriores se profundizará en este estudio.
- Se ha determinado que la fase monoclinica (G.E: P2<sub>1</sub>/n) y ortorrómbica (G.E: Pnma), son antiferroeléctricas, ambas presentan dos subredes ferroeléctricas con una polarización neta, la cual se anula al interpenetrarse. Cabe destacar la novedad de este tipo ordenamiento de los dipolos eléctricos que no se había descrito en ningún otro material.
- Se ha observado que hay relación entre la transición dieléctrica y la transición estructural en estos compuestos, estando la transición dieléctrica provocada por el proceso de orden-desorden de los ligandos dicianamida.
- La transición dieléctrica tiene lugar a temperaturas próximas a temperatura ambiente, lo cual es interesante en las posibles aplicaciones tecnológicas de los materiales.

### 5.2 Visión de futuro

El estudio aquí presente, en el que se han sintetizado una serie de compuestos híbridos orgánicos-inorgánicos con interesantes propiedades estructurales, térmicas y dieléctricas deja una puerta abierta a nuevos estudios sobre las propiedades funcionales de una posible nueva familia de materiales híbridos de fórmula molecular  $[M(dca)_2pyz]$  (M: metales de transición). En el grupo de investigación en el seno del cual se realizó este trabajo ya se ha empezado a trabajar con compuestos de esta familia con M:  $Mn^{2+}$  y  $Cd^{2+}$  y, *a priori*, tiene un comportamiento similar a los materiales homólogos aquí descritos.

Uno de los proyectos de futuro sobre la investigación de estos materiales híbridos pasa por estudiar sus estructuras a alta temperatura, así como elucidar el comportamiento dieléctrico a temperaturas superiores a 350 K. Se intentará la síntesis de estos materiales con otros metales de transición y se estudiarán las propiedades magnéticas de estos compuestos.

Por otro lado, se desarrollará un estudio más profundo sobre las cenizas obtenidas tras la calcinación de estos materiales híbridos, ya que existen precedentes de que estos materiales puedan ser precursores de nanopartículas metálicas recubiertas de carbono. La combinación de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de metales de transición con la elevada superficie activa y la estabilidad química que suelen presentar los materiales de carbono gráfico convierten a estos compuestos en materiales con un gran potencial como adsorbentes de contaminantes orgánicos y metales pesados en aguas, preconcentradores de compuestos orgánicos y bioquímicos en muestras biológicas, agentes activos en técnicas de imagen médica, técnicas biomédicas de hipertermia y transportadores de fármacos, entre otras aplicaciones.

