

00572  
10/2

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



PREPARACION DE SISTEMAS INTERCALADOS CON POLIGLICINA Y LOS  
ACIDOS PICOLINICO Y PIRAZIN 2,3 DICARBOXILICO CON  
Ca(II), Ni(II), Pa(II) y Pe(II), EN UNA MATRIZ  
SUPERCONDUCTORA DE  $2H-TaS_2$

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
(QUIMICA INORGANICA)

P R E S E N T A:

GLORIA ROSALIA ACOSTA ALVAREZ

MEXICO, D. F.

1983

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## R E S U M E N

Se preparó disulfuro de tantalio de estructura 1T por síntesis directa, en tubo de cuarzo cerrado al vacío. Se transformó a la forma politrópica 2H. Su caracterización se efectuó por espectrometría de Rayos X.

Se intercalaron glicina y glicinamida en 2H-TaS<sub>2</sub>. Se obtuvo poliglicina en 2H-TaS<sub>2</sub> mediante polimerizaciones in situ por dos vías distintas.

Se prepararon los picolinatos y bispirazín 2,3 dicarboxilatos de Cu(II), Ni(II), Pd(II) y Pt(II). Se caracterizaron por espectros copia I.R y se intentó, infructuosamente, su intercalación directa en 2H-TaS<sub>2</sub>.

Los ácidos picolínico y pirazín 2,3 dicarboxílico se intercalaron en 2H-TaS<sub>2</sub> por doble intercalación. Se logró también intercalar directamente el ácido picolínico.

Los sistemas intercalados con ácido picolínico y ácido pirazín 2,3 dicarboxílico en 2H-TaS<sub>2</sub>, se trataron con soluciones de Cu, Ni, Pd y Pt (en estados de oxidación dos) a temperatura ambiente y a diferentes tiempos de reacción.

Se caracterizaron los intercalados por RX, análisis termogravimétrico, temperatura de transición superconductor y en el caso de intercalados con iones metálicos por absorción atómica. Los patrones de difracción de RX se utilizaron para confirmar la intercalación, crystalinidad y distancia Ta-Ta. Con los análisis termogravimétricos se cuantificó la concentración del intercalado en los sistemas conocidos. El porcentaje de concentración de ión me

tálico se obtuvo por espectroscopía de absorción atómica.

La tesis está dividida en seis capítulos.

El capítulo I presenta una introducción y trata sobre generalidades de los calcogenuros de metales de transición laminares, las reacciones de intercalación y sus aplicaciones, los materiales superconductores que se han utilizado desde el descubrimiento del fenómeno de superconductividad y por último, la utilización de sistemas laminares a superconductividad.

El capítulo II describe la síntesis del disulfuro de tantalio, materia prima del presente trabajo, para las reacciones de intercalación, el equipo diseñado para su obtención, los programas de calentamiento y recocido, para obtener las formas politrópicas 1T y 2H.

El capítulo III informa de la intercalación de glicinamida y la formación de poliglicina en 2H-TaS<sub>2</sub>. La polimerización se efectuó a partir de glicina y glicinamida; contiene además las condiciones de reacción y resultados obtenidos.

El capítulo IV está formado por los resultados de la preparación de los picolinatos y bispirazín 2,3 dicarboxilatos de Cu, Ni, Pd y Pt (II), así como, de la descripción de los métodos empleados al intentar intercalarlos directamente. Se especifican los procedimientos usados para la intercalación de los ácidos picolínico y pirazín 2,3 dicarboxílico, para ser utilizados como ligandos dentro de 2H-TaS<sub>2</sub>, también, se exponen las condiciones de reacción y los resultados obtenidos al ser tratados, los sistemas ácido /2H-TaS<sub>2</sub> con las soluciones de los metales mencionados anteriormente.

El capítulo V constituye una breve descripción de las técnicas de caracterización de los compuestos de intercalación.

Las temperaturas de transición superconductoras de los sistemas intercalados en el presente estudio e informadas en las tablas de resultados de los capítulos III y IV, sirven como base para la discusión general del capítulo VI, se recalcan los resultados originales y las expectativas futuras.

# I N D I C E

	Pág.
RESUMEN .....	i
INDICE .....	iv
LISTA DE TABLAS .....	vii
LISTA DE FIGURAS .....	viii

## C A P I T U L O I

INTRODUCCION .....	1
1.1 Calcogenuros de metales de transición laminares ..	1
2.1 Compuestos de intercalación .....	4
1.3 Superconductividad .....	7
1.3.1 Modelos en superconductividad .....	8
Teoría BCS .....	8
Modelo de Little .....	11
Modelo de Ginzburg .....	14
1.3.2 Materiales superconductores .....	15

## C A P I T U L O II

SINTESIS DE DISULFURO DE TANTALIO 2H .....	20
2.1 Antecedentes .....	20
2.2 Síntesis .....	21
2.3 Resultados .....	25
2.4 Discusión .....	27

### C A P I T U L O   I I I

	Pág.
OBTENCION DE POLIGLICINA INTERCALADA EN 2H-TaS <sub>2</sub> .....	29
3.1    Antecedentes .....	29
3.2    Síntesis de glicinamida y poliglicina .....	33
3.3    Intercalación .....	34
3.4    Polimerización in situ .....	37
3.5    Discusión .....	39

### C A P I T U L O   I V

PICOLINATOS Y PIRAZIN 2,3 DICARBOXILATOS DE M(II) EN 2H-TaS <sub>2</sub> .....	
4.1    Antecedentes .....	42
4.2    Síntesis e intercalación directa .....	44
4.3    Intercalación de los ácidos picolínicos y pirazín 2,3 dicarboxílico .....	49
4.4    Reacciones entre soluciones de Cu(II), Ni(II), Pd(II) y Pt(II), con intercalados de ácido picolín ico y AP2,3D en 2H-TaS <sub>2</sub> .....	53
4.5    Discusión .....	60

### C A P I T U L O   V

TECNICAS DE CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCA LACION .....	
5.1    Espectrometría de RX .....	63

	Pág.
5.2 Análisis Termogravimétrico .....	65
5.3 Espectroscopía de absorción atómica .....	68
5.4 Temperatura de transición superconductora .....	71

## C A P I T U L O VI

DISCUSION GENERAL .....	75
REFERENCIAS .....	79

LISTA DE TABLAS

	Pág.
2.1	Algunas propiedades físicas de $TaS_2$ ..... 26
2.2	Distancias Ta-Ta en $\overset{\circ}{\text{Å}}$ de las formas 1T y 2H de $TaS_2$ obtenidas ..... 26
3.1	Intercalados de polipéptidos de glicina en $2H-TaS_2$ . 29
3.2	Frecuencias de absorción IR más importantes de poli- glicina en $\text{cm}^{-1}$ ..... 34
3.3	Resultados de la caracterización de los intercala- dos de $2H-TaS_2$ con glicina, glicinamida y poliglici- na ..... 38
4.1	Frecuencias del espectro de infrarrojo (IR) (1800 - 1200 $\text{cm}^{-1}$ ) de los picolinatos de M(II)..... 47
4.2	Frecuencias del espectro de infrarrojo (IR) (1800 - 1200 $\text{cm}^{-1}$ ) de los bis (P2,3D) de M(II) ..... 48
4.3	Distancia Ta-Ta e incremento en la brecha de Vander Waals ( $\delta$ ) en $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ..... 52
4.4	Resultados de muestras a tratar con soluciones de iones metálicos ..... 54
4.5	Resultados del tratamiento con Cu (II)..... 57
4.6	Resultados del tratamiento con Pt (II)..... 59
4.7	Resultados de tratamiento con Ni (II)..... 59
4.8	Resultados de tratamiento con Pd (II)..... 59
4.9	Señales del patrón de difracción de RX de $Pd^\circ$ endis- tancia en $\overset{\circ}{\text{Å}}$ ..... 60
5.1	Determinación en % de Cu con diferentes tratamientos 70

## LISTA DE FIGURAS

		Pág.
1.1	Láminas de Calcogenuros de Metales de Transición...	1
1.2	Capas de las formas 2H y 1T .....	3
1.3	Coordinación trigonal prismática y octaédrica .....	3
1.4	Diferentes etapas durante la intercalación .....	5
1.5	Distorsión de la red cristalina .....	9
1.6	Modelo de Little .....	12
1.7	Modelo de Ginzburg .....	14
2.1	Tubo de reacción .....	23
2.2	Horno de síntesis y controles de calentamiento y temperatura .....	24
3.1	Reacciones de obtención de poliglicina .....	31
4.1	Doble emparedado entre metalocenos y TaS <sub>2</sub> .....	43
4.2	Picolinatos de M(II) .....	44
4.3	Bis (pirazín 2,3 dicarboxilatos) de M(II) .....	45
4.4	Pirazín 2,3 dicarboxilatos de M(II) .....	46
4.5	Reflujo para las reacciones de intercalación .....	50
5.1	Espectrómetro de RX .....	64
5.2	Patrón de difracción de RX de 2H-TaS <sub>2</sub> .....	66
5.3	Patrón de difracción de RX de 2H-TaS <sub>2</sub> /NH <sub>4</sub> OH/AP2,3D.	66
5.4	Termobalanza .....	67
5.5	Análisis termogravimétrico de dos muestras intercaladas .....	69

	Pág.
5.6 Espectrofotómetro de absorción atómica .....	71
5.7 Equipo para determinar $T_c$ .....	72
5.8 Ancho de la transición superconductora $\overline{AB}$ .....	74

# C A P I T U L O I

## I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación en el que se están preparando sistemas superconductores, para estudiar, desde el punto de vista químico, los factores que afectan el comportamiento superconductor de los materiales.

La aportación de esta tesis al proyecto se planeó para obtener algunos materiales superconductores, formados por sistemas intercalados en disulfuro de tantalio, en su forma politrópica 2H, con dos nuevos enfoques: polímeros y compuestos de coordinación.

### 1.1 CALCOGENUROS DE METALES DE TRANSICIÓN LAMINARES

Los compuestos laminares se caracterizan por cristalizar en capas de átomos unidos por enlaces fuertes, entre cada una de las cuales, existen interacciones del tipo van der Waals. Muchos haluros, hidróxidos y aluminio silicatos ( arcillas ), pertenecen a este grupo ( 66 ).

El disulfuro de tantalio pertenece a la familia denominada: Calcogenuros de Metales de Transición Laminares.

Las propiedades eléctricas de los calcogenuros son interesantes porque varían en un intervalo muy amplio, desde aislantes ( $HfS_2$ ), semiconductores ( $MoS_2$ ), semimetales ( $WTe_2$ ), comportamiento metálico ( $NbS_2$ ) a superconductores ( $2H-TaS_2$ ) ( 67 ).

Las capas de los calcogenuros de metales de transición laminares están formados por tres planos de átomos: dos planos de calcogenuros grandes y un plano intermedio de átomos metálicos pequeños (figura 1.1).

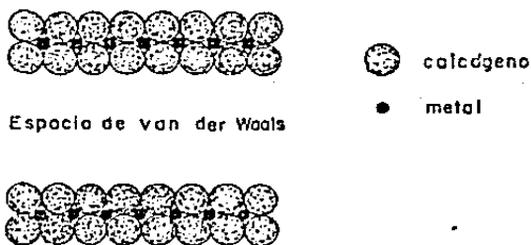


Figura 1.1 Láminas de Calcogenuros de Metales de Transición.

El orden de empaquetamiento entre las capas y la simetría de empaquetamiento entre el metal y el calcógeno origina diferentes formas politrópicas.

El tantalio y el azufre pueden formar compuestos no estequiométricos  $TaS_x$  ( $0.3 \leq x \leq 1.9$ ) y estequiométricos 1:2 y 1:3 ( 9 ).

Estudios realizados por schönberg ( 11 ) demostraron que el  $TaS_2$  presenta cuatro formas politrópicas diferentes. Las formas 1T y 2H son de mayor interés para el estudio de reacciones de intercalación. En ellas, el azufre se encuentra empaquetado hexagonalmente formando una primera capa (figura 1.2A), en las depresiones están colocados los átomos de tantalio (figura 1.2B), la siguiente capa de azufre presenta dos alternativas: átomos en la misma dirección del primer plano (figura 1.2B líneas punteadas) o en las depresiones de los átomos de tantalio (figura 1.2C líneas punteadas). La primera alternativa corresponde a una coordinación trigonal prismática forma 2H (figura 1.3A) y la segunda a una coordinación octaédrica (figura 1.3B), estructura 1T ( 17 ).

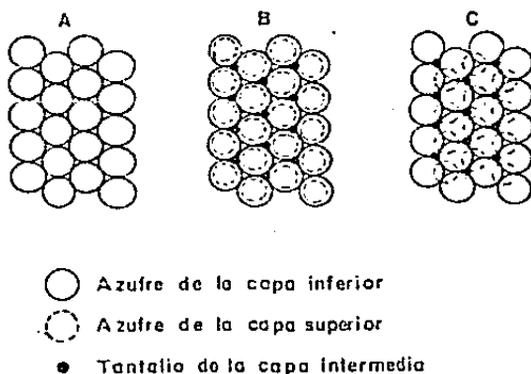


Figura 1.2 Capas de las Formas 2H y 1T.

La fase 1T es estable a temperaturas mayores de 700°C, pero se puede obtener a temperatura ambiente, al enfriarla bruscamente desde 950-1000°C (temperatura de síntesis). La estructura 2H es estable a temperaturas menores de 500°C (14).

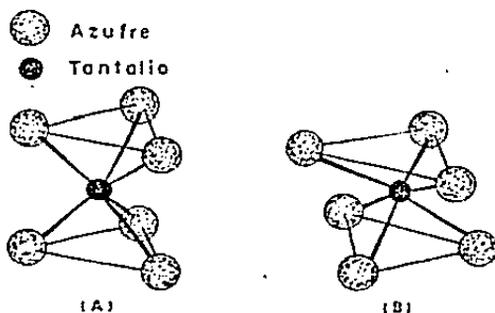


Figura 1.3 Coordinación Trigonal Prismática y Octaédrica.

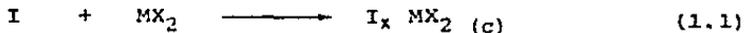
## 1.2 COMPUESTOS DE INTERCALACION

Los compuestos de intercalación están formados por sólidos laminares (denominados "anfitriones"), entre cuyas capas se encuentran insertados átomos, moléculas o iones ( "huéspedes" ).

Como resultado de la formación de compuestos de intercalación, la distancia entre las capas aumenta significativamente y se pueden provocar modificaciones en las propiedades de la matriz anfitriona ( 46 ). Como ejemplo se pueden mencionar cambios en la conductividad eléctrica por varios órdenes de magnitud ( 30,31 ), aumento o disminución en la temperatura de transición de la matriz superconductora ( 63 y 65 ), afecciones en el calor específico ( 38 ) o en las propiedades ópticas ( 52 ) y magnéticas ( 20 ) del material laminar, así como en las propiedades estructurales del sistema ( 13,26, 38, 48 y 52 ).

También se han preparado sistemas intercalados para ser utilizados como lubricantes ( 61 ) ( $\text{MoS}_2$  y grafito con potasio), baterías ( 65 ) ( $\text{TiS}_2$  con litio) y catalizadores ( 66 ) (metalocenos en disulfuro de tantalio).

Las reacciones de intercalación son no estequiométricas (1.1) y pueden escribirse en la siguiente forma:



M = Metal de Transición

X = Calcógeno

x = Relación Molar

I = Intercalado ("huésped")

c = Cristalino

En función de la distribución del huésped en las capas laminares, se pueden tener diferentes etapas (figura 1.4).

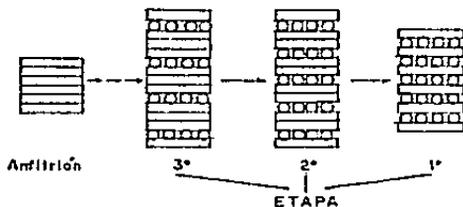


Figura 1.4 Diferentes Etapas durante la Intercalación.

Las reacciones de intercalación se han estudiado principalmente en sistemas laminares de grafito ( 61 ), arcillas ( 25 ) y dicalcogenuros de metales de transición ( 14, 20, 44, 48 y 64 ).

La primera reacción de intercalación en dicalcogenuros fué reportada por Rüdorf ( 48 ), él intercaló metales alcalinos en  $\text{MoS}_2$  e hidróxido de amonio en  $\text{WS}_2$ .

La intercalación de moléculas orgánicas fué informada por primera vez por Weiss y Ruthart ( 64 ), intercalaron hidrazina y algunas amidas alifáticas en  $\text{TiS}_2$ .

Se han realizado estudios de intercalación de moléculas orgánicas, tales como, aminas, piridinas sustituidas y aminoácidos en dicalcogenuros de metales de transición ( 12, 14, 19 y 20 ), enfocados a determinar los cambios de las propiedades del anfitrión, principalmente conductividad eléctrica y temperatura de transición superconductor.

También se han intercalado algunos hidróxidos en estructuras de  $\text{MX}_2$ . Mediante observaciones empíricas se ha propuesto que ba

ses de Lewis con pka mayor de cuatro son las que sí se intercalan en las condiciones realizadas ( 1. ).

Se determinó que las temperaturas de transición superconductoras de los intercalados, varía de 1.5K a 5.3K y que la magnitud depende de la cristalinidad de la muestra, su naturaleza y concentración del huésped y no del aumento en la distancia interplanar ( incremento en la brecha de van der Waals ) que ha variado de 3 a 57Å.

Los compuestos de intercalación de calcogenuros laminares, generalmente se obtienen ( 1 y 3<sup>a</sup> ):

- Electrolíticamente: se requiere de una solución que contenga el ión por intercalar y un cristal de  $MX_2$  como uno de los electrodos.
- Térmicamente:
  - a) En tubo cerrado al vacío cuando el huésped es líquido a temperatura ambiente o tiene un punto de fusión menor a 250°C.
  - b) Se emplea el Método de Reflujo, con agitación cuando se cuenta con un disolvente adecuado para el huésped sólido.

Todos los compuestos de intercalación preparados en el presente trabajo, se obtuvieron por el método de reflujo. En algunos casos se intentó el método de fusión en tubo cerrado al vacío.

Los métodos y procedimientos generales adoptados para estudiar los compuestos de intercalación superconductores son:

- Difracción de Rayos X, para confirmar que la intercalación se ha efectuado, determinar el incremento en la brecha de van der Waals y el grado de cristalinidad.

- Análisis Termogravimétrico, para establecer la estabilidad térmica y la composición del intercalado ( 14 ).
- Temperatura de transición superconductor.

### 1.3 SUPERCONDUCTIVIDAD

La resistividad eléctrica de numerosos materiales desciende repentinamente a cero, cuando se enfría a una temperatura suficientemente baja (del orden de la del He líquido). Este fenómeno lo observó Kamerlingh Onnes ( 11 ) por primera vez en Leiden, en 1911, tres años después de haber licuado el Helio.

Las propiedades características del estado superconductor, son ( 12 ): El cambio en resistividad eléctrica ocurre a una temperatura específica para cada material, denominada temperatura crítica ( $T_c$ ). Arriba de ella se tiene el estado normal y debajo el superconductor.

El paso del estado normal al superconductor, en ausencia de un campo magnético exterior, es una transición de fase de segundo orden, por lo que sus funciones termodinámicas, como la energía total del sistema, son continuas pero sus derivadas no. Por ejemplo, el calor específico ( $C_v$ ), que se obtiene como la derivada de la energía total con respecto a la temperatura, conservando el volumen constante, presenta una discontinuidad típica, al cambiar a la fase superconductor.

Las propiedades magnéticas de un superconductor son tan sorprendentes como sus propiedades eléctricas. Cuando un superconductor se somete a la acción de un campo magnético, por ejemplo con un imán, expulsa todo el flujo magnético de tal manera que ejerce una fuerza sobre el imán, el cual flotará sobre la superficie del superconductor. La inducción magnética dentro del superconductor ( $B$ ) será igual a cero. A este hecho se le conoce como Efecto Meissner.

Un campo magnético suficientemente intenso destruirá la superconductividad. El umbral o valor crítico del campo magnético aplicado para que ocurra la destrucción de la superconductividad se designa como  $H_c$  (T), y es función de la temperatura.

En forma similar cada material es capaz de soportar un máximo de corriente crítica ( $J_c$ ) sin perder su estado superconductor.

### 1.3.1 MODELOS EN SUPERCONDUCTIVIDAD

Desde el descubrimiento de la superconductividad a principios de siglo y hasta los años cincuenta, surgieron varios modelos y se hicieron muchos esfuerzos, para explicar el fenómeno, pero ninguno satisfactorio, era necesario el desarrollo de la Física con el conocimiento y comprensión de la Mecánica Cuántica, la invención del Método de la Teoría de Campo y su aplicación al estado sólido, para que surgieran teorías mejor fundamentadas.

A continuación se hace una breve descripción de los modelos y teorías más relevantes después de 1950, que sirvieron como base para la planeación de la presente investigación. Para mayor información sobre modelos y teorías se sugiere consultar las referencias ( 21, 24, 54 y 56 ).

#### Teoría BCS

Un conocimiento más profundo de la superconductividad fue logrado con el advenimiento de la teoría microscópica, desarrollada en 1957 por: John Barden, Leon Cooper y John Schrieffer, de la Universidad de Illinois, conocida como la teoría BCS ( 3 y 6 ).

La teoría BCS se basa en la idea de que en el estado superconductor existe una atracción electrón-electrón debida a la distorsión de la red cristalina, que causan los electrones al mo

verse a través del metal, produciendo un fonón, que es absorbido por otro electrón, dando por resultado una atracción entre los electrones involucrados formando un par.

A los electrones que se aparean mediante el proceso emisión-absorción fonónica se les conoce como pares de Cooper.

La formación de pares de electrones se puede explicar en la siguiente forma: Cuando un metal a temperatura ambiente, se somete a la acción de un campo eléctrico, los electrones se orientarán en el sentido del campo pero su recorrido se verá afectado por las vibraciones de la red cristalina (produciendo resistencia). A muy bajas temperaturas (menores de 25K), los iones vibran menos y el paso de un electrón (1) (Figura 1.5) polarizará a la red, originando una concentración de carga positiva que resulta atractiva para el otro electrón (2). El gran orden conseguido trae como consecuencia una resistividad cero al paso de la corriente eléctrica. En la realidad las cosas son más complicadas, se requiere considerar más factores, pero resulta una explicación satisfactoria.

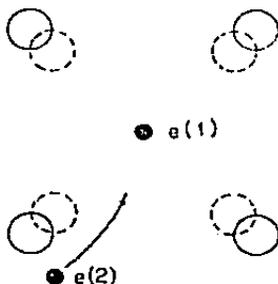


Figura 1.5 Distorsión de Red Cristalina.

Cooper logró demostrar que la formación de pares de electrones de espines opuestos, y con momentos iguales y opuestos, en las condiciones del estado superconductor es energéticamente favorable.

La teoría BSC explica el efecto Meissner, la conductividad térmica y la variación de los calores específicos entre el estado normal y superconductor, en función de una brecha de energía y da bases para el entendimiento de tunelaje entre superconductores. También a partir de la teoría BCS se encuentra una expresión para la temperatura de transición superconductor dada por:

$$T_c = \theta_D \exp(-1/g) \quad (1.2)$$

donde:

$\theta_D$  = Temperatura de Debye

$g$  =  $N(\epsilon) V$

$N(\epsilon)$  = Densidad de estados electrónicos en la superficie de Fermi.

$V$  = Elemento de matriz del potencial atractivo entre dos electrones.

Debido a que la teoría BCS es una teoría de "acoplamiento débil", es decir, una teoría que toma la atracción entre dos electrones para formar un par de Cooper como una atracción débil, la temperatura de transición superconductor obtenida por la teoría BCS solo es aplicable a materiales superconductores que presentan acoplamiento débil. En general los materiales que presentan acoplamiento débil tienen temperatura de transición superconductor pequeña.

De la expresión para  $T_c$  calculada por BCS (1.2), se puede ver que la temperatura de transición superconductora varía fuertemente con respecto a  $V$ . Desafortunadamente no hay cálculos teóricos precisos de  $V$ , por lo que no se puede esperar que la expresión para  $T_c$  dada por (1.2) sirva para predecir temperaturas de transición superconductora con exactitud; sin embargo para los superconductores conocidos se puede determinar  $N(0)V$  a partir de la temperatura de transición superconductora que se les haya medido. Los valores de  $N(0)V$  que se han obtenido de esta forma concuerdan razonablemente bién con los valores de  $N(0)V$  que se han obtenido teóricamente.

#### MODELO DE LITTLE

En 1965 W.A. Little ( 33 ) de la Universidad de Stanford se enocontraba impresionado por el gran orden del estado superconductor y estudiando la transferencia de calor en superconductores metálicos, se le ocurrió que si el código genético estaba protegido para no ser afectado fácilmente por factores externos, como la transmisión del calor, por que no moléculas genéticas como el ácido desoxirribonucleico (DNA), podrían estar dentro de los lineamientos de la superconductividad. Con esta idea, los fundamentos de la teoría BCS y la posibilidad de formar centros positivos con mayor rapidez que los formados por núcleos de metales, diseñó un modelo hipotético unidimensional consistente en una molécula orgánica, con cadenas laterales especiales que podría ser un superconductor a temperatura ambiente.

El modelo propuesto por Little se considera unidimensional porque la molécula esta formada por dos partes (Figura 1.6):

Una cadena larga llamada espina (A) y una serie de cadenas laterales (B) unidas a (A). La espina debía tener electrones, que

funcionaría como un sistema conductor. Las cadenas laterales (B) debían ser polarizables para favorecer la conductividad a través de la espina.

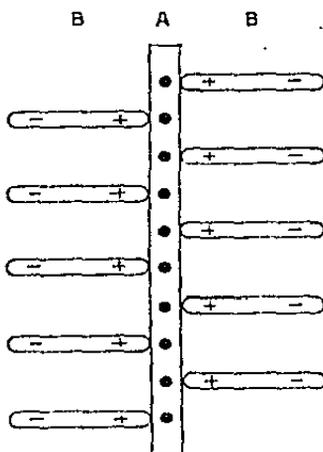


Figura 1.6 Modelo de Little.

La espina (A) podría ser, por ejemplo, un sistema de dobles ligaduras conjugadas y las cadenas polarizables moléculas orgánicas grandes con dobles enlaces delocalizados que favorecerían el movimiento de electrones en dirección opuesta a la espina, para provocar una deficiencia de electrones cerca de la espina.

Su similitud con el DNA consiste en que los átomos de la espina sustituirían las secuencias azúcar-fosfato y las cadenas laterales reemplazarían a las bases.

Considérese un electrón moviéndose a lo largo de la espina de tal molécula. Al pasar a través de las cadenas laterales su campo eléctrico las polariza e induce una carga positiva cerca

de la espina. Debido a la gran velocidad con que se mueve el electrón en la espina, la zona de carga positiva inducida permanece aún después de que el electrón ya pasó. Un segundo electrón es atraído a la región positiva y consecuentemente atraído hacia el primer electrón formando un par.

Lo cual coincide con los argumentos utilizados para describir la superconductividad por la teoría BCS. La aplicación de la ecuación ( 1.2 ) nos llevaría sorprendentemente a temperaturas de transición de 2000K.

Poco después de la Segunda Guerra Mundial un grupo de la Universidad de Rutgers ( 17 ) demostró mediante la experimentación con isótopos de Pb y Hg que la temperatura de transición superconductor es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa isotópica (efecto isotópico). Mas tarde se probó que este concepto está íntimamente relacionado con la distorsión en la red cristalina para formar pares de Cooper ( 20 ).

El efecto isotópico desempeña un papel importante en la explicación de la alta temperatura de transición calculada para la molécula hipotética de Little, en la cual se reemplazan los iones del metal con moléculas de cadenas laterales polarizables. Bajo la influencia del campo eléctrico de los electrones en la espina, las cadenas laterales no se mueven pero sí el electrón de cada cadena que produce la polarización, esto reduce la influencia de la masa alrededor de cien mil veces.

Muchos sistemas con las características generales propuestas por Little, se han preparado y probado durante los últimos quince años.

El éxito del modelo se debió a la introducción de sistemas orgá

nicos en el estudio del fenómeno de superconductividad dando origen a otro campo de materiales.

### MODELO DE GINZBURG

El físico ruso V.L. Ginzburg ( 22 ), propuso un modelo teórico bidimensional, para obtener superconductores con altas temperaturas de transición. Sugiere sistemas de compuestos filamentosos, laminares o emparedados, formados por combinaciones dieléctrico-metal-dieléctrico (Figura 1.7)

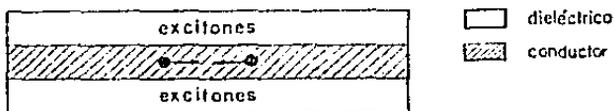


Figura 1.7 Modelo de Ginzburg

La formación de pares de electrones se favorecerá mediante el intercambio de excitones propagados en las regiones dieléctricas.

Aún antes que Ginzburg propusiera su modelo Glover III ( 24 ) y Gamble y su grupo ( 17 ), habían preparado sistemas formados por superconductores de poco espesor en los que se depositaron moléculas orgánicas dieléctricas. La temperatura de transición superconductor del metal aumentó un poco.

Muchos sistemas intercalados con compuestos orgánicos en dicálcogenos de metales de transición laminares superconductores se han preparado, para intentar aumentar el valor de  $T_c$  del anfitrión. En la mayoría de los casos se ha logrado, pero solo por unos cuantos grados Kelvin, los menos han destruido la superconductividad.

Ginzburg propone en una publicación posterior ( 23 ) que la mayoría de las moléculas orgánicas intercaladas, no favorecen el mecanismo vía excitones, pero que se podría incrementar mediante el empleo de semiconductores con una zona de excitones apropiada. Finalmente concluye diciendo "El conseguir superconductividad a altas temperaturas basadas en el mecanismo de excitones y específicamente con estructuras geométricas planas, parece ser difícil. A la fecha es imposible garantizar éxito basado en consideraciones teóricas. Tampoco existe a la fecha ningún argumento en contra de la posibilidad de obtener valores de  $T_c \geq 100K$ . En tal situación, se requiere de un trabajo duro en ambas direcciones teóricas y particularmente experimentales". Han pasado diez años desde que Ginzburg hiciera esta consideración, sin embargo, sigue siendo aplicable a la fecha, a pesar de que los avances en las consideraciones teóricas y de los materiales nuevos que se han preparado con la idea de aumentar  $T_c$ .

### 1.3.2 MATERIALES SUPERCONDUCTORES

Se presenta a continuación una breve descripción de los materiales que se han estudiado y preparado desde 1911 a 1981, para mayor información, se remite al lector a las referencias ( 3, 10, 20 y 25 ).

El mercurio fue el elemento que sirvió a K. Onnes para descubrir la superconductividad, posteriormente la corroboró con Pb y los primeros estudios en la materia se efectuaron con metales. Algunos ejemplos con sus temperaturas de transición en grados Kelvin entre paréntesis son\*: V (5.38), Nb(9.20), Ta(4.48), Tc(7.7), Hg(4.15), Pb(7.19) y Sn(3.72).

Entre 1920-1930 se estudiaron las primeras aleaciones, los valores de  $T_c$  obtenidos fueron similares, pero los de  $H_c$  logrados,

\* Valores Actuales de  $T_c$ .

fueron superiores a los de sus elementos constituyentes.

Alrededor de 1929 Meissner y su grupo encontraron superconductividad en compuestos del tipo  $\text{CuS}$  (1.5K) y  $\text{NbC}$  (10K).

En 1941 G. Aschermann, E. Frederich y J. Kramer encontraron que el  $\text{NbN}$  es superconductor a 15K. La importancia de este hecho consistió en que a esa temperatura es ya posible enfriar con hidrógeno líquido para determinar  $T_c$  en lugar de He líquido empleado hasta ese entonces.

En 1950, Hulm y Matthias ( 36 ) encontraron una relación entre el valor de  $T_c$  y el número de electrones de valencia de las aleaciones. Las aleaciones de máximo valor de  $T_c$  fueron las que tenían 4.7 electrones de valencia por átomo, por ejemplo se preparó una aleación  $\text{Ti}$  (4 electrones) -  $\text{Nb}$  (5 electrones), en proporción adecuada para dar 4.7 electrones de valencia promedio.

En 1953 se encontró que las soluciones sólidas  $\text{NbN}$  y  $\text{NbC}$ , de estructura cloruro de sodio, tienen un valor de  $T_c$  de 18 grados Kelvin. Uno de los descubrimientos más relevantes de la época, fue la preparación de compuestos de estructura cristalina "Beta-tungsteno"  $\text{A15}$  ( 37 ) como el  $\text{V}_3\text{Si}$  ( $T_c=17\text{K}$ ), que dió origen a una familia de compuestos superconductores como  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  (18K),  $\text{Nb}_3\text{Al}$  (18K),  $\text{V}_3\text{Ga}$  (16K); el compuesto pseudobinario  $\text{Nb}_3(\text{Al}_{0.8}\text{Ge}_{0.2})$  (20.8K), y  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  (23K), el último obtenido 20 años después

Entre 1975 - 1980 se han preparado magnetos superconductores, con valores de  $H_c$  de 100 Kgauss empleando  $\text{Nb}$ ,  $\text{Mo-Re}$  y  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ .

Desde fines de la década de los cincuenta a la fecha se han preparado una gran cantidad de compuestos de intercalación superconductores. En 1965 Hannay N.B. ( 20 ) preparó cristales de grafito intercalados con metales alcalinos y concluyó que los valores de  $T_c$  son menores de un grado Kelvin y corresponden a los que contienen mayor contenido metálico.

Todos los intercalados en calcogenuros de metales de transición descritos en la sección 1.2, han sido preparados para estudiar la superconductividad. Como se mencionó, las temperaturas de transición logradas son bajas (1.5-5.3K).

La planeación de la presente investigación se hizo tomando en cuenta las siguientes ideas:

Para el modelo bidimensional de Ginzburg, sistema metal-semicon ductor-metal ( 21 ), se sugiere un compuesto de intercalación formado por un dicalcogenuro de metal de transición laminar y un polímero, para proporcionar una zona adecuada de excitones para facilitar la superconductividad.

El hecho de que Gamble y colaboradores hayan señalado que la formación de compuestos de intercalación en dicalcogenuros laminares podría efectuarse, con una gran cantidad de moléculas cuyo requerimiento era tener grupos básicos ( 18 ), nos estimuló a intentar formar polímeros con grupos básicos dentro de dicalcogenuros de metales de transición.

Como matriz conductora se seleccionó el disulfuro de tantalio en su forma politrópica 2H porque estudios previos han demostrado que es en el que se efectúan más fácilmente reacciones de intercalación ( 18 ).

El primer polímero que se escogió para formar el compuesto de intercalación fue poliglicina, por tener nitrógenos y enlaces pépticos capaces de interactuar con el  $2H-TaS_2$ .

Se pensó también en la posibilidad de formar compuestos de coordinación poliméricos con diferentes metales que proporcionarían capacidades donantes diversas, según los ligantes y los metales. Se sugirió que los pirazín 2,3 dicarboxilatos (Figura 4.4 Pág.46) que formaron polímeros planos podrían ser adecuados. Los metales propuestos fueron cobre, níquel, paladio y platino en estado de oxidación dos. Como se esperaba que los polímeros de compuestos de coordinación fueran difíciles de intercalarse, por los métodos tradicionales, se planeó formarlos dentro de las capas laminares intercalando primero el ligante. Como la estequiometría 1:1 requerida para formar los polímeros es difícil de ser controlada se sugirió formar compuestos de coordinación no poliméricos y evaluar sus propiedades, se seleccionaron los picolinatos de los mismos metales. (Figura 4.2 Pág. 44 ).

Con dichas ideas generales se planeó la investigación del presente trabajo cuyos objetivos fueron:

#### General:

- Preparar compuestos de intercalación en  $2H-TaS_2$  con poliglicina y picolinatos y bispirazín 2,3 dicarboxilatos de Cu, Ni, Pd y Pt (en estado de oxidación II).

#### Específicos:

- Reproducir las condiciones de síntesis y obtener  $2H-TaS_2$ .
- Intercalar glicina, glicinamida y clorhidrato de glicinamida en  $2H-TaS_2$  para formar poliglicina in situ posteriormente.

- Intentar intercalar los picolinatos y bis (pirazín 2,3 dicarboxilatos) de Cu(II), Ni(II), Pd(II) y Pt(II) en 2H-TaS<sub>2</sub>.
- Intercalar el ácido picolínico y el 2,3 pirazín dicarboxílico en 2H-TaS<sub>2</sub>.
- Formar los compuestos de coordinación in situ, de Cu, Ni, Pd, Pt, una vez intercalados los ácidos mencionados.
- Determinar la temperatura de transición superconductor de los compuestos de intercalación cristalinos, obtenidos.
- Hacer un análisis evaluativo de los datos obtenidos y proponer el camino de futuras investigaciones en los lineamientos propuestos.

Como se puede notar, la presente investigación solo pretende preparar compuestos de intercalación para iniciar el estudio de nuevos materiales superconductores en dos lineamientos, no enfocados anteriormente, que son polímeros y compuestos de coordinación intercalados en un dicalcogenuro laminar superconductor.

No se espera incrementar notablemente el valor de T<sub>c</sub>, se propone formar superconductores diferentes y tratar de evaluar, si es posible, sus características químicas para proponer la preparación de nuevos materiales.

## C A P I T U L O   I I

### SINTESIS DE DISULFURO DE TANTALIO 2H

#### 2.1 ANTECEDENTES

Biltz y Köcher ( 3 ) fueron los primeros en hacer un estudio del sistema tantalio azufre y lo describen como muy complicado. Lograron obtener varios compuestos no-estequiométricos, disulfuro y una forma cercana a trisulfuro, cuando pretendieron obtener el disulfuro en exceso de azufre.

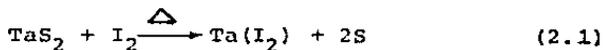
En 1954 Hagg y Schönberg ( 55 ) emplearon dos métodos diferentes para obtener compuestos de azufre y tantalio. El primero fue síntesis directa en tubo de cuarzo cerrado al vacío y el segundo consistió en hacer pasar una corriente de  $H_2S$  sobre tantalio. Concluyeron que no habían obtenido en sus condiciones de reacción, compuestos no-estequiométricos, ni trisulfuro de tantalio como se había propuesto anteriormente ( 3 ). Obtuvieron cuatro estructuras cristalinas diferentes del disulfuro que denominaron alfa, beta, gama y delta. Solo la primera lograron obtenerla pura; no les fue posible transformar una fase a otra mediante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

En 1961 Jelliken ( 29 ) logró obtener separadas las cuatro formas politrópicas del  $TaS_2$ , por síntesis directa en tubos de cuarzo cerrados al vacío, por calentamiento a diferentes temperaturas. Demostró que en los intentos anteriormente mencionados, se habían obtenido mezclas de fases. Confirmó la existencia de  $TaS_3$  constituido por agujas que "parecen telarañas" y que se obtiene por sublimación de mezclas tantalio y azufre, en exceso del último.

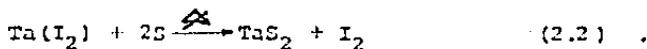
Wilson y Yoffe ( 17 ) realizaron un estudio sobre estructuras y propiedades de los Calcogenuros de Metales de transición para ser utilizados en reacciones de intercalación, para preparar materiales superconductores.

Con el propósito de evitar el empleo de temperaturas altas del orden de 500-1000°C, para obtener dicalcogenuros de metales de transición de las familias IVB, VB y VIB se propuso un método en solución, mediante el uso de disolventes no acuosos que en el caso de disulfuro de tantalio, se utilizaron como reactivos cloruro de tantalio y sulfuro de litio, y como disolvente acetado de etilo ( 18 ). El disulfuro obtenido por este método es poco cristalino.

En 1978 Saito propone dos métodos de obtención de las cuatro estructuras del TaS<sub>2</sub>, uno con un ligero exceso de azufre y otro por transporte de vapor para obtener cristales grandes ( 19 ). El método de transporte, ya había sido anteriormente propuesto por Nitsche, mediante el empleo de un agente de transporte como yodo ( 19 ), mediante la siguiente reacción.



El agente de transporte se selecciona considerando no solamente su capacidad para reaccionar con el dicalcogenuro y formar productos volátiles o gaseosos a la temperatura de reacción, sino por la posibilidad de regenerarse al enfriar, al igual que el TaS<sub>2</sub>.



## 2.2 SINTESIS

El disulfuro de tantalio en la forma politrópica 1T se obtuvo por síntesis directa en tubo de cuarzo cerrado al vacío. La

temperatura de obtención fue de 950°C. La estructura 1T se transformó a la 2H mediante un recocido a 450- 500°C.

Las condiciones de síntesis se establecieron tomando en cuenta las referencias ( 3, 51 y 67) y la experiencia lograda al explicarse los fracasos de los primeros intentos.

El control de las condiciones de reacciones debe ser estricto para lograr obtener solamente la estequiometría y fase propuesta, asegurarse de que la reacción ha sido completa y evitar una explosión. Por ejemplo, el azufre empieza a reaccionar con el tantalio alrededor de 400°C, cerca de su punto de ebullición 444°C. La presión de vapor del azufre y la velocidad de reacción se duplican cada 10-20°C. El calor de reacción desprendido es de aproximadamente 150-200 Kcal/Mol. Razones por las que se necesita elevar la temperatura lentamente, especialmente entre 350 y 450°C.

Para obtener la forma 1T se utilizó el siguiente programa de calentamiento. La temperatura se eleva a 350°C durante las primeras doce horas, se aumenta aproximadamente 100°C diarios hasta llegar a 950°C, se mantiene así durante una semana, sin permitir que llegue a 1000°C.

Se ha recomendado preparar entre 1 a 10g. para un mismo programa con un exceso de azufre de aproximadamente dos por ciento ( 51 ).

La materia prima empleada fue tantalio de los laboratorios "Ventron Alfa Products Inc", con un grado de pureza m3N; t2N6. El azufre fue de los laboratorios "Koch Light Ltd.", con una pureza de t4N.

La materia prima se coloca en un tubo de cuarzo de 25-30 cm. de largo, 8 mm. de diámetro interior y 1 mm. de espesor, moldeado de la siguiente forma. Se cierra en un extremo con soplete de oxiacetileno y se le hace un cuello de aproximadamente 2cm. de largo y 3 mm. de diámetro interior, a 5 cm. de distancia del extremo abierto. (Figura 2.1)

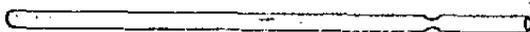


Figura 2.1 Tubo de Reacción.

El tubo con los reactivos y con el cuello interior limpio, se coloca en un sistema de vacío, conectado a una bomba mecánica Sargent Welch, durante 15 minutos, para obtener  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  torr. de presión. El tubo se cierra a la altura del cuello con el so plete de oxiacetileno y se mete al horno.

El horno de síntesis y recocido (Figura 2.2), se fabricó exclusivamente para este fin, con un tubo de alúmina sinterizada de 60 cm. de largo, 5 cm. de diámetro interior y 5mm. de espesor. Alrededor del tubo se enredó un alambre de Kanthal de 0.048" de diámetro. El tubo se aisló térmicamente con vermiculita y una chaqueta de aluminio. El control de calentamiento se efectuó mediante un auto-transformador del tipo PF1010 de la compañía "Staco Energy Products".



Figura 2.2 Horno de Síntesis y Controles de Calentamiento y Temperatura.

La medición de temperatura se logró eficientemente con ayuda de un termopar de cromel-alumel y un voltímetro digital (marca Keithley).

Cuando la síntesis del disulfuro de tantalio 1<sup>T</sup> ha completado una semana de reacción a 950° C, el tubo se saca del horno, se enfría a temperatura ambiente un minuto y luego bruscamente al chorro del agua, manteniéndolo en posición horizontal, para favorecer el depósito de exceso de azufre en una mayor superficie de la pared fría del tubo.

Se obtienen unos cristales pequeños de color amarillo metálico que se sacan del tubo de cuarzo y se colocan en otro de vidrio

pyrex moldeado en la misma forma descrita. Se cierra al vacío en condiciones similares. Se coloca en el horno y se lleva a 500°C calentando a 350°C durante las primeras doce horas y aumentando 100°C durante todo el siguiente día para llegar a 450°C. La temperatura se mantiene entre 450-500°C durante una semana. El tubo se saca del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se obtienen cristales negro-azulosos correspondientes a la forma politrópica 2H, materia prima de la presente investigación.

Los productos obtenidos se caracterizaron por difracción de RX en polvo en un Difractómetro D500 de Siemens.

La preparación de las muestras y las condiciones en que se efectuaron los patrones de difracción de RX se encuentran descritos en la sección 5.1 La figura 5.2 (Pág. 66), presenta un patrón característico de 2H-TaS<sub>2</sub>.

### 2.3 RESULTADOS

Con los patrones de difracción obtenidos se calcularon las distancias Ta-Ta del eje "c" y se compararon con los valores informados por Di SALVO (14). El color y aspecto se utilizaron como factores auxiliares debido a que la estructura 1T-TaS<sub>2</sub> es cristalina de color amarillo metálico, la 2H-TaS<sub>2</sub> negro-azuloso también cristalina. El trisulfuro de tantalio es negro de aspecto fibroso y parece "telaraña".

Las distancias Ta-Ta del eje "c" en Å, el color y valores de temperatura de transición superconductor en grados Kelvin de las dos fases del disulfuro de tantalio de interés para la presente investigación, se encuentran en la tabla 2.1

Forma	Eje c ( Å )	Color	Tc K
1T	5.86	Amarillo Metálico	—
2H	6.04	Negro Azuloso	0.8

Tabla 2.1 Algunas Propiedades Físicas de TaS<sub>2</sub> ( 14 )

Se hicieron catorce reacciones, de las cuales explotaron dos. Se obtuvieron dos mezclas de fases que no fue posible transformar a una sola. En el resto, para la fase 1T se obtuvieron distancia Ta-Ta en el intervalo de 5.86 a 5.94 Å y para la 2H de 6.01 a 6.05 Å, Tabla 2.2.

1T	2H
M	—
5.91	M
*5.87	6.03
*5.87	6.03
5.86	6.01
E	—
E	—
5.87	6.03
*5.86	6.04
*5.86	6.04

1T	2H
*5.90	6.05
5.94	6.04
5.92	6.03
5.88	6.02

M= Mezcla de Fases

\* Segundo Intento.

E= Explotó.

Tabla 2.2 Distancias Ta-Ta en Å de las formas 1T y 2H de TaS<sub>2</sub> obtenidas.

Cuando al transformar la fase 1T a 2H se obtenían mezclas de fases, el TaS<sub>2</sub> obtenido se transformó nuevamente a la forma 1T en un tubo de cuarzo, calentando a 950°C durante siete días y después de templar, se cambió la muestra a un tubo pyrex y se reco

ció a 450°C durante una semana. Los datos informados fueron los obtenidos en el segundo intento(\*).

#### 2.4 DISCUSION

Los datos obtenidos en la tabla 2.2 muestran que fue posible obtener el  $2H-TaS_2$  para ser empleado como anfitrión en las reacciones de intercalación. Se observa que comparativamente con el valor reportado de 6.04 Å de distancia Ta-Ta para la fase  $2H(14)$  los resultados obtenidos son aceptables. Los patrones de difracción de RX muestran claramente cuando hay mezclas de fases, cuando no fue posible transformarlas a una sola mediante el tratamiento descrito, las muestras obtenidas no se utilizaron (M).

De las cuatro formas que presenta el disulfuro de tantalio, no existió la posibilidad de haber obtenido las otras dos fases, porque en ellas las distancias Ta-Ta son mayores a 6.1Å y los patrones de difracción son diferentes (55).

Algunas de las muestras que presentaron mezclas de fases, estaban contaminadas con  $TaS_3$  que se identificó por su aspecto y que se debió al exceso de azufre empleado para asegurarse la estequiometría 1:2. Cuando el azufre en exceso no se eliminó completamente al depositarse en las paredes frías del tubo de cuarzo, ocurrió lo anterior. El segundo intento completó la eliminación total del exceso de azufre, al templar la muestra, después de la transformación de la mezcla de fases a la forma 17.

Mediante observaciones empíricas se propone que el  $TaS_3$  formado durante la síntesis (debida al 2% de exceso de S), sirvió como agente de transporte de vapor, ya que a 950°C es volátil. Se sugiere un mecanismo de síntesis que involucra primero la formación de  $TaS_3$  que en las zonas de menor temperatura del tubo de

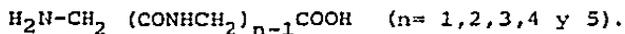
reacción se deposita como  $TaS_2$  y libera azufre que regresa a las zonas de mayor temperatura, para formar más  $TaS_3$  y continuar el ciclo.

## CAPITULO III

### OBTENCION DE POLIGLICINA INTERCALADA EN 2H-TaS<sub>2</sub>

#### 3.1 ANTECEDENTES

Se han intercalado polipéptidos de glicina en 2H-TaS<sub>2</sub> (12) de fórmula general:



El método con el que se obtuvieron mejores productos fué el de reflujo a la temperatura de 95°C, empleando soluciones saturadas del aminoácido correspondiente, el tiempo de reacción fué de uno a tres días. Los resultados obtenidos fueron los de la (tabla 3.1).

Polipéptidos	$\delta$ en Å	T <sub>c</sub>
glicina	3.67	3.4
diglicina	3.39	2.6
Triglicina	3.36	4.2
Tetraglicina	3.36	No detectada
Pentaglicina	3.37	No detectada

Tabla 3.1 Intercalados de Polipéptidos de Glicina en 2H-TaS<sub>2</sub>

$\delta$  en Å = Incremento de la brecha de van der Waals.

T<sub>c</sub> = Temperatura de Transición superconductor.

El incremento en la brecha de van der Waals ( $\delta$ ) se obtiene de restar 6.04 Å (distancia Ta-Ta en  $2H-TaS_2$ ) de la magnitud en Å de la distancia Ta-Ta del compuesto de intercalación.

El valor de  $T_c$  se refiere a la temperatura a la cual la muestra empieza a comportarse como superconductor. (una explicación más detallada de  $T_c$  experimental se encuentra en la Sección 5.4 del presente trabajo.)

En la misma tesis (12) se propone que se esperaría un valor de  $\delta$  para poliglicina en  $2H-TaS_2$  de 3.35Å o menor y se explican los intentos infructuosos de intercalar poliglicina en  $2H-TaS_2$  disolviendo el polímero en una solución saturada de LiBr, para después intercalarlo.

La única evidencia de intercalación de poliglicina en compuestos laminares en la literatura, es la síntesis de polipéptidos, en arcillas (58), para explicar el origen de la vida en un modelo que propone un proceso de formación abiótica primaria de monómeros peptídicos, seguida de una polimerización, favorecida por las arcillas.

La poliglicina se obtiene por calentamiento de glicinamida (42), también a partir de glicina o clorhidrato de glicinamida, en hidróxido de amonio en condiciones adecuadas de reacción. (43). (Figura 3.1).

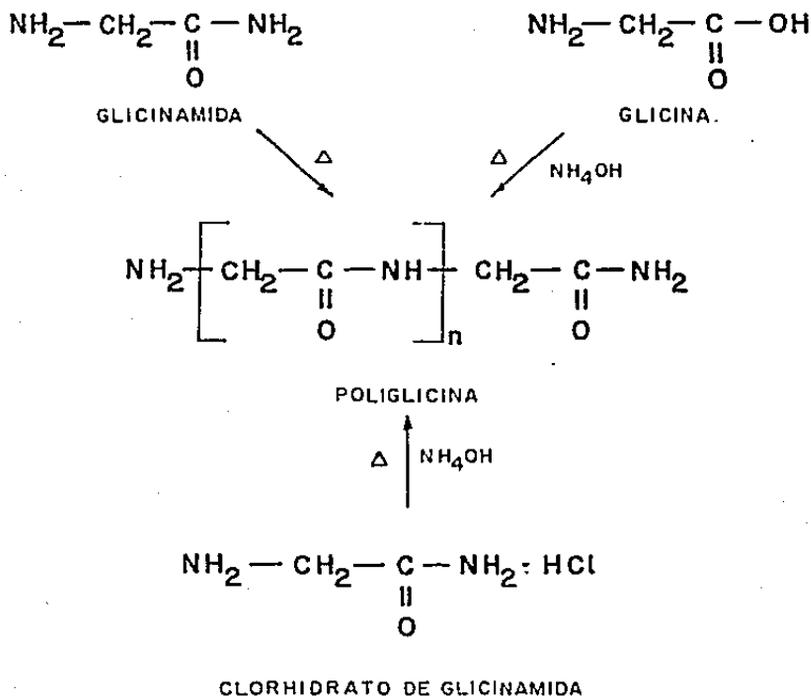


Figura 3.1 Reacciones de obtención de Poliglicina.

Para obtener glicinamida se requería prepararla a partir del clorhidrato del éster etílico de la glicina por el método descrito por Chambers R.W. y Carpententer F.H. (1), que consiste fundamentalmente en eliminar el HCl con trietilamina recién destilada, el éster libre se hace reaccionar con una solución saturada de

amoníaco gaseoso en metanol. Los excesos de reactivo se eliminan bajo presión reducida. La recristalización se efectúa con benceno. El proceso incluye varios pasos y un tiempo mínimo de obtención de cinco días. La glicinamida es higroscópica y tiende a polimerizar fácilmente. Su punto de fusión es 65-67°C (62). Su espectro de infrarrojo en pastilla de bromuro de potasio es característico ( 50 ). Las bandas que la definen son ( 6 ) : una absorción NH "Stretching" ancha entre 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$  un hombro entre 3150 y 3350 correspondiente a amida primaria, una absorción debida al C=O de amida primaria alrededor de 1650  $\text{cm}^{-1}$  un hombro a 1600  $\text{cm}^{-1}$  de deformación NH y una absorción pequeña de C-N alrededor de 1400  $\text{cm}^{-1}$ .

Oró J. y Guidry C.L. informan de la obtención de poliglicina, haciendo reaccionar glicina con hidróxido de amonio 2N a 140°C durante 19 horas en tubos cerrados de vidrio o de acero inoxidable ( 43 ) después del período de reacción se dejan enfriar a temperatura ambiente, se abren los tubos, se les agrega agua, se transvasan a una bolsa de celofán y, se dializan con agua durante cuatro días. La presencia de enlaces polipeptídicos se comprueba por espectro de infrarrojo con pastillas de bromuro de potasio que contengan 0.2% de polímero seco.

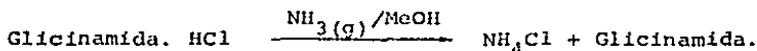
Las bandas que definen la presencia de poliglicina son ( 6 ) : una a 3300  $\text{cm}^{-1}$  y otra de 3080  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a la presencia de grupos NH enlazados; dos bandas intensas, una 1655  $\text{cm}^{-1}$  de C=O de enlace peptídico y otra de 1550  $\text{cm}^{-1}$  de NH de enlace peptídico.

Las condiciones de reacción para obtener poliglicina a partir del clorhidrato de glicinamida son similares a las de la glicina y cuando se emplea glicinamida es suficiente calentar, sin  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( 42 ).

### 3.2 SINTESIS DE GLICINAMIDA Y POLIGLICINA.

Se hicieron varios intentos para obtener glicinamida por el procedimiento descrito anteriormente (11). Los productos obtenidos se caracterizaron por espectroscopía infrarroja y punto de fusión. Los resultados mostraron cierto grado de polimerización que se explica en función del carácter higroscópico de la glicinamida, su tendencia a polimerizar fácilmente y los numerosos pasos durante la síntesis, en los que se dificulta mantener un ambiente anhidro.

Se propuso y se llevó a cabo un método para obtener glicinamida a partir de su clorhidrato, mediante el empleo de disolventes anhidros. Primero se trató con una solución anhidra de amoníaco gaseoso en metanol.



La adición de unas gotas de éter provocó la precipitación de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La glicinamida y la solución  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$ , se sometieron a liofilización, para eliminar  $\text{NH}_3$  y  $\text{MeOH}$ , el sólido se recristalizó con acetona anhidra. Por espectroscopía infrarroja se de mostró que la glicinamida no había polimerizado. Se obtuvo una banda ancha de 3300 a 3400  $\text{cm}^{-1}$  y un hombro a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , un absorción intensa a 1620 con un hombro a 1600  $\text{cm}^{-1}$ . El resto de las bandas también estuvieron presentes. El punto de fusión fue 64-66°C. Aún cuando los resultados fueron satisfactorios, el rendimiento de la reacción fué muy bajo.

Se obtuvo poliglicina a partir de glicina por el procedimiento de Oró, descrito anteriormente y se caracterizó por espectroscopía infrarroja con pastilla de bromuro de potasio. Se hizo un análisis comparativo entre el espectro de poliglicina, obteniendo por Oró y el realizado experimentalmente.

Los resultados fueron satisfactorios, se tuvo especial cuidado en las bandas intensas descritas en la tabla 3.2

También se obtuvo exitosamente poliglicina a partir de clorhidrato de glicinamida en un ambiente amoniacal a 140°C durante 19 horas. Los resultados del espectro de infrarrojo de una pastilla de bromuro de potasio se encuentran en la tabla 3.2

Oró (*3)	*Glicina	*Glicinamida. HCl
3300	3350	3295
3100	3150	3100
1650	1680	1690
1555	1590	1555

\*Materia Prima

Tabla 3.2 Frecuencias de absorción IR más importantes de poliglicina en  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3 INTERCALACION

Debido a que la poliglicina sólo es soluble en una solución saturada de bromuro de litio y anteriormente se había demostrado que no era posible intercalarla directamente en  $2\text{H-TaS}_2$  ( 12 ) por el Método de Reflujo y a que no funde a temperaturas menores de 250°C. Se pensó en intercalar glicinamida en  $2\text{H-TaS}_2$  y por calentamiento formar la poliglicina in situ, o bien intercalar glicina o el clorhidrato de glicinamida en el dicalcogenuro laminar propuesto y formar el polímero sometiendo el intercalado la acción de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2N, como lo propone Oró ( \*2 y \*3 ).

La glicinamida pura no se intercaló directamente.

Se intercaló glicina en  $2\text{H-TaS}_2$  por el método de Reflujo propuesto por Chapela (12). Las condiciones de intercalación se establecieron tomando en cuenta los siguientes criterios. En los primeros intentos se emplearon 150mg. de  $2\text{H-TaS}_2$ , cantidad mínima necesaria para efectuar la difracción por RX en polvo y recuperar la muestra. Se emplearon 5ml. de solución saturada de glicina cantidad suficiente para mantener en contacto el polvo del disulfuro con el líquido mediante agitación constante. La temperatura se mantuvo a  $80^\circ\text{C}$  durante el día, para asegurarse que en la noche aún cuando aumentara el voltaje de la corriente eléctrica y consiguientemente la temperatura del sistema no llegara al punto de ebullición del agua, (Para favorecer la conservación de la cristalinidad del anfitrión se recomienda evitar la ebullición del disolvente en las reacciones de intercalación). Para comprobar que la reacción de intercalación se llevó a cabo, se hizo un patrón de difracción de RX cada 24 horas. Se observó que la intercalación en las condiciones descritas se efectuó después de siete días de reacción.

El clorhidrato de glicinamida se intercaló, disolviéndolo 300 mg. en la mínima cantidad de una solución anhidra de  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$ , por el método de Reflujo con agitación. Se seleccionó la temperatura de  $40^\circ\text{C}$  para favorecer la intercalación, conservando la cristalinidad y evitando la polimerización. El tiempo total de intercalación fue de siete días, lo cual se comprobó por RX que se determinaron cada 24 horas.

Se intentó también intercalar el clorhidrato de glicinamida por un sistema de doble intercalación consistente, en intercalar primero una sustancia que abra fácilmente las capas de  $2\text{H-TaS}_2$  seguida de otra intercalación con un huésped capaz de desplazar el

primer intercalado. Para el caso del clorhidrato de glicinamida se intercaló primero amoniaco que se sabe intercala fácilmente ( 13 ). Se utilizó metanol como disolvente. Se empleó el método de reflujo con agitación, a temperatura ambiente. La reacción se chequeó por RX a las 4, 8, 20, 28, 32 y 40 horas. El último, tiempo total de reacción. La segunda intercalación se llevó a cabo con una solución saturada del clorhidrato en  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$  a  $40^\circ\text{C}$  con un tiempo total de reacción de cuatro días. Los RX se efectuaron cada 24 horas. Los patrones de difracción del clorhidrato intercalado en una reacción sencilla o de doble intercalación fueron iguales.

Para determinar el efecto del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  presente durante las reacciones de intercalación, se disolvieron 100mg. de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en 10ml. de metanol anhidro y se sometieron con 150mg. de  $2\text{H-TaS}_2$  a reflujo a  $40^\circ\text{C}$  durante una semana. El patrón de RX demostró que el  $2\text{H-TaS}_2$  no había sufrido ningún cambio. Concluyendo que no afecta la reacción.

Los compuestos de intercalación se caracterizaron también por Análisis Termogravimétrico, para determinar la concentración del intercalado y la estabilidad térmica (mayor información en la sección 5.2). Los compuestos de intercalación liberan por calentamiento al "huésped" si es un compuesto orgánico o volátil ( 14 ). Se calculó que la relación de intercalado para una mol de disulfuro de tantalio fue de 0.67 moles para glicina, 0.11 moles para glicinamida.

El análisis termogravimétrico de los clorhidratos de glicinamida intercalados en  $2\text{H-TaS}_2$ , muestran claramente las transiciones de polimerización a  $140^\circ\text{C}$  y la desintercalación a  $200^\circ\text{C}$ .

A los clorhidratos de glicinamida intercalados en  $2H-TaS_2$  se les hizo Análisis Térmico Diferencial y se observaron tres transiciones: una a  $80^\circ C$  (asignada a punto de fusión), la segunda a  $140^\circ C$  (Polimerización) y la última a  $180^\circ C$  (desintercalación).

Se determinó temperatura de transición superconductor (T<sub>c</sub>) cuyo valor corresponde al inicio del comportamiento superconductor. El valor del ancho de la transición se refiere al valor en grados Kelvin que tarda la muestra en ser totalmente superconductora. (Mayor información en la sección 5.4 (Pág. 74).

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 3.3

Los datos obtenidos para el clorhidrato de glicinamida intercalado por los dos caminos, fueron iguales por lo que se informan una sola vez. Durante la polimerización se demostró que sólo se había intercalado glicinamida por lo que así está informado en la tabla 3.3.

#### 3.4 POLIMERIZACION IN SITU

Una muestra de  $2H-TaS_2$  intercalada con glicina se colocó en un tubo pyrex moldeado para cerrar al vacío, se le agregaron dos gotas de  $NH_4OH$  2N, se enfrió en nitrógeno líquido, se cerró después de hacer vacío con una bomba mecánica durante diez minutos. Se dejó calentar a temperatura ambiente y se colocó en un horno, calibrado a  $140^\circ C$ , durante 19 horas. Otro tubo preparado en las mismas condiciones, se metió en un horno, calibrado a  $80^\circ C$ , durante 40 horas. La idea fue obtener una polimerización, mas lenta y que dañara menos los cristales de  $2H-TaS_2$ . En la tabla 3.3

se informa de los resultados obtenidos. Se hicieron algunos otros intentos con mas  $\text{NH}_4\text{OH}$  y a  $80^\circ\text{C}$  por más tiempo de reacción, pero los tubos explotaron con mas  $\text{NH}_4\text{OH}$  y las muestras se tornaron blancas después de 48 horas a  $80^\circ\text{C}$ .

Los compuestos de intercalación formados por  $2\text{H-TaS}_2$  y clorhidrato de glicinamida se intentaron polimerizar en tubos de vidrio cerrado al vacio por el procedimiento propuesto por Oró (42) en un ambiente amoniacal y sin  $\text{Cl}$ , (muestras 4y5 de la tabla 3.3). Las señales de los patrones de difracción de RX fueron iguales, por lo que se demostró que el  $\text{NH}_4\text{OH}$  no era necesario para efectuar la polimerización (Figura 3.1), concluyendo que el intercalado del clorhidrato de la glicinamida, no contenía ácido clorhídrico. Es más, la muestra 5 presentó poca cristalinidad, por lo que ya no se determinó ATG ni  $T_c$ . Los resultados obtenidos al efectuar las polimerizaciones in situ, se encuentran en la tabla 3.3

COMPUESTO	T °C	DISTANCIA $T_0 - T_0$ Å	$\delta$ en Å	ATG%	$T_c$ K	ANCHO DE TRANSICION
<sup>1</sup> $\text{NH}_3 / \text{MeOH}$	$\approx 20$	9.04	3.00	15.5	2.6	1.04
<sup>2</sup> GLICINAMIDA	40	9.22	3.18	20	4.1	.77
<sup>3</sup> GLICINA	80	9.64	3.6	3.5	2.4	.62
<sup>4</sup> 2 + A	140	9.31	3.27	13	2.2	.27
<sup>5</sup> 2 + $\text{NH}_4\text{OH}$	140	9.31	3.27	—	—	—
<sup>6</sup> 3 + $\text{NH}_4\text{OH}$	140	9.31	3.27	10.5	2.6	.73
<sup>7</sup> 3 + $\text{NH}_4\text{OH}$	80	9.18	3.14	9	3.2	.9

Tabla 3.3 Resultados de la Caracterización de los Intercalados de  $2\text{H-TaS}_2$  con glicina, glicinamida y poliglicina

T °C = Temperatura de reacción  
 $T_0 - T_0$  Å Distancia  $T_0 - T_0$  del intercalado.

$S$  en  $\text{Å}$  = Incremento en la brecha de Van der Waals.

$T_c$  = Temperatura de Transición Superconductor en Grados K.

Ancho de la Tran  
sición. = Intervalo en grados Kelvin, en que la muestra se trans  
forma a superconductor totalmente.

### 3.5 DISCUSION

El patrón de difracción obtenido del intercalado de  $\text{NH}_3/\text{MeOH}$  en  $2\text{H-TaS}_2$  se comparó con el reportado por Chianelli R. ( 1; ), quien informa de un valor de  $S=2.98 \text{ Å}$ , el obtenido es de  $3.00 \text{ Å}$ . Las señales obtenidas fueron las mismas.

Se informa en la presente investigación de la intercalación de glicinamida, no reportada previamente en la literatura. Se ob  
serva que el valor de  $T_c$  obtenido es el mayor de la tabla. Aún cuando el punto de fusión de  $80^\circ\text{C}$  obtenido en el Análisis Térmico Diferencial, nos hace suponer cierto grado de polimerización, el intercalado en  $2\text{H-TaS}_2$  logrado es satisfactorio. Origina además la posibilidad de intercalación de otras amidas de cadenas más largas o con anillos bencénicos para ser estudiadas así o po  
limerizadas in situ como en el caso de la glicinamida a poligli  
cina.

La poliglicina obtenida en  $2\text{H-TaS}_2$  a partir de glicinamida mues  
tra un bajo valor de  $T_c$ , sin embargo el ancho de la transición  
es fino, lo cual nos informa de un gran arreglo cristalino logra  
do.

En la glicina intercalada en la presente investigación se obser  
va que los resultados son similares a los obtenidos previamente en la literatura. Sin embargo el valor de  $T_c$  obtenido de  $2.4\text{K}$  es menor que el esperado de  $3.4\text{K}$ , pudiera deberse a que el efec

to de disminuir la temperatura de obtención ( de 95 a 80°C ) y aumentar el tiempo de reacción (de un día a siete), no favoreció las propiedades superconductoras del producto obtenido. Sin embargo, en la polimerización in situ de glicina con  $\text{NH}_4\text{OH}$  al disminuir la temperatura de 140°C a 80°C y aumentar el tiempo de reacción de 19 a 40 horas los resultados fueron diferentes, el valor de  $T_c$  (3.2K) es mayor para la polimerización más lenta y a menor temperatura de reacción (muestra 7 tabla 3.3) que la de 140°C y 19 horas de reacción (muestra 6) con valor de  $T_c$  de 2.6K. Sin embargo el ancho de la transición es ligeramente mayor (.17K) a menor temperatura y mayor tiempo de polimerización.

En el caso de la intercalación de glicina se propone establecer condiciones, que minimicen el tiempo de reacción de intercalación, probablemente aumentando la presión para poder incrementar la temperatura o empleando un disolvente de mayor punto de ebullición. La reacción de polimerización no se propondría efectuarla a menor temperatura porque estudios realizados por Oró ( 42 ) demuestran que la reacción requiere de un período de inducción en el que necesita de energía para iniciar la reacción. Lo que sí se podría intentar, es polimerizar la glicinamida a menor temperatura.

No se determinó la concentración de intercalado en los casos de poliglicina debido a que se desconoce el número de enlaces peptídicos presentes.

Las condiciones de temperatura y tiempo de reacción propuestas son el resultado de varias pruebas, pero no necesariamente son las óptimas. Para cada caso particular se podría hacer un análisis más profundo si se juzgase conveniente.

La presente investigación constituyó un primer intento de efectuar

tuar reacciones de polimerización in situ y observar su efecto en el fenómeno de superconductividad.

Se concluye que sí fue posible formar poliglicina in situ en  $2H-TaS_2$  a partir de glicinamida y glicina incrementando el valor de  $T_c$  de 0.8K para  $2H-TaS_2$  a 3.2K en el compuesto de intercalación poliglicina en  $2H-TaS_2$ .

## C A P I T U L O   I V

### PICOLINATOS Y PIRAZIN 2,3 DICARBOXILATOS DE M(II) EN 2H-TaS<sub>2</sub>

Los compuestos de coordinación intercalados en 2H-TaS<sub>2</sub> pueden formar diversos sistemas, que al variar los metales o el ligante, interactúan en forma diferente con las capas superconductoras de tal manera, que su estudio podría colaborar, desde el punto de vista químico, a comprender algunos factores que afectan al estado superconductor.

Para preparar los intercalados propuestos, se seleccionaron como ligantes los ácidos picolínico y pirazín 2,3 dicarboxílico ( AP2,3D ) y los metales en estado de oxidación (II) Cu, Ni, Pd y Pt.

Los intercalados de compuestos de coordinación se pueden preparar por dos caminos:

- Sintetizarlos e intercalarlos posteriormente.
- Intercalar los ligantes en 2H-TaS<sub>2</sub> y, formar los compuestos de coordinación in situ.

#### 4.1 ANTECEDENTES

La única evidencia que existe de intercalación de compuestos de coordinación entre capas laminares es la de metalocenos intercalados en TaS<sub>2</sub> ( 16 ), para ser empleados en catálisis selectiva.

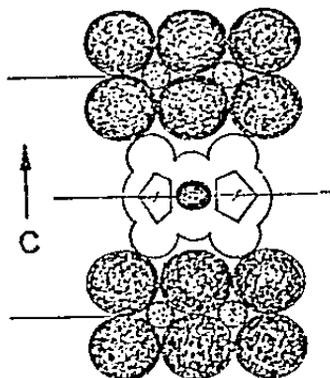


Figura 4.1 Doble emparedado entre metalocenos y  $TaS_2$

Forman una especie de doble emparedado  $[Co(Cp)_2]_{1/4}TaS_2$   
Fig. 4.1

Se han sintetizado y caracterizado por espectroscopía infrarroja (I.R) los compuestos de coordinación formados por los ligandos picolinato y pirazín 2,3 dicarboxilato de  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Pd(II)$  y  $Pt(II)$ . ( 3, 32, 43 y 57 ). Se ha propuesto una estructura octaédrica para el cobre, tetraédrica para níquel y cuadro plana para los demás.

Se encuentra reportada en la literatura ( 14 ) la intercalación de ácido picolínico en  $2H-TaS_2$ , con un incremento en la brecha de van der Waals de  $3.42 \text{ \AA}$  y una temperatura de transición superconductor de  $3.4 \text{ K}$ . No existe evidencia de haber sido intercalado el ácido pirazín 2,3 dicarboxílico.

#### 4.2 SINTESIS E INTERCALACION DIRECTA

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran las fórmulas generales de los picolinatos y pirazín 2,3 dicarboxilatos en una relación estequiométrica 2:1.

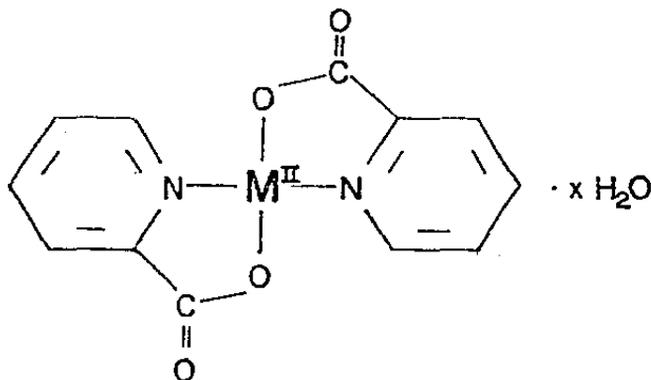


Figura 4.2 Picolinatos de  $M(II)$

El número de moléculas de agua ( $x$ ) en los picolinatos respectivos, es igual a dos para el Cu, cuatro para el Ni y cero para el Pd y Pt, ( 2 ).

$M = Cu, Ni, Pd$  y  $Pt$ .

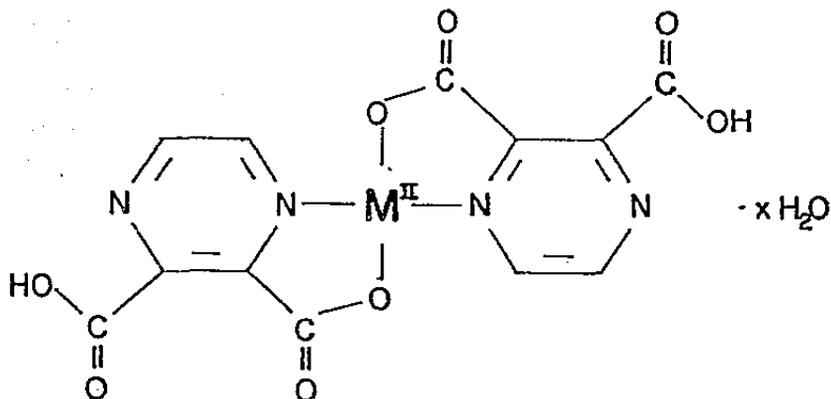


Figura 4.3 Bis(Pirazín 2,3 dicarboxilatos) de  $M(II)$

Para los bispirazín 2,3 dicarboxilatos de  $M(II)$ , (x) es igual a dos para Ni y cero para los demás (2).

Con el ácido pirazín 2,3 dicarboxílico se pueden formar compuestos de estequiometría 1:1 de tipo polimérico de fórmula general descrita en la figura 4.4

Se sintetizaron los compuestos de coordinación de estequiometría 2:1 con la técnica propuesta en la referencia (2) y se caracterizaron por I.R. (2 y 12). También se prepararon a temperatura ambiente, con el objeto de simular las condiciones de for

mación de los mismos, dentro de  $2\text{H-TaS}_2$ . Los compuestos poliméricos no se prepararon por su insolubilidad y altos puntos de fusión, condiciones desfavorables para ser intercalados directamente.

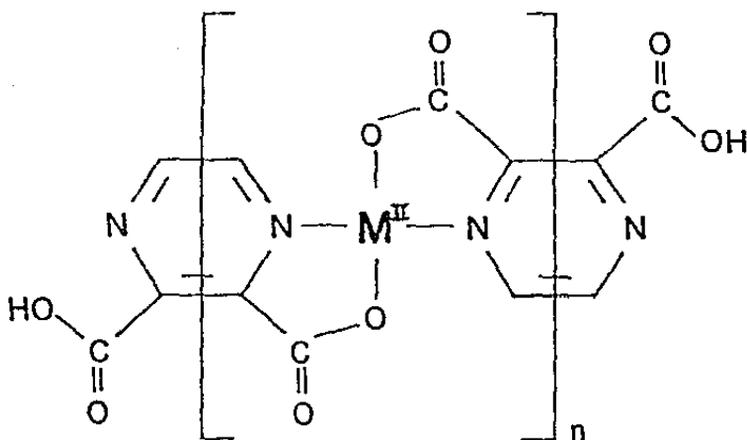


Figura 4.4. Pirazín 2,3 dicarboxilatos de  $\text{M}(\text{II})$ .

Para caracterizar los compuestos obtenidos se utilizó la zona de infrarrojo de  $1800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  y en particular las bandas  $\text{C} = \text{O}$ ,  $\text{C} - \text{O}$ ,  $\text{C} = \text{C}$  y  $\text{C} = \text{N}$  de los ácidos libres y enlazados Tablas 4.1 y 4.2.

Los compuestos de coordinación preparados solo son ligeramente solubles en DMSO (dimetilsulfóxido) y en agua caliente. Se intentó intercalar los compuestos de coordinación por el Método de Reflujo en  $2\text{H-TaS}_2$  a  $80^\circ\text{C}$ , con agitación empleando agua como

COMPUESTO	$\nu(C=O)$		$\nu(C=O \text{ DEL } COO^-)$	$\nu(C-O)$		$\nu(C-O \text{ DEL } COO^-)$	$\nu(C=C) + \nu(C=N)$				
	*	e		*	e		*	e	*	e	
ACIDO PICOLINICO	1710 <sub>s</sub>	1720 <sub>s</sub>		1280 <sub>sbr</sub>	1280 <sub>sbr</sub>		1610 <sub>s</sub>	1610 <sub>s</sub>	1530 <sub>m</sub>	1530 <sub>m</sub>	
			*	e		*	e				
PICOLINATO DE Cu(II)			1645	1648 <sub>s</sub>		1355 <sub>s</sub>	1355 <sub>s</sub>	1605 <sub>m</sub>	1610 <sub>m</sub>	1570 <sub>w</sub>	1575 <sub>w</sub>
PICOLINATO DE Ni(II)			1625 <sub>s</sub>	1625 <sub>s</sub>		1382 <sub>s</sub>	1382 <sub>s</sub>	1595 <sub>s</sub>	1595 <sub>s</sub>	1570 <sub>m</sub>	1570 <sub>m</sub>
PICOLINATO DE Pd(II)			1675 <sub>s</sub>	1675 <sub>s</sub>		1332 <sub>s</sub>	1332 <sub>s</sub>	1608 <sub>s</sub>	1608 <sub>s</sub>	1575 <sub>w</sub>	1575 <sub>w</sub>
PICOLINATO DE Pt(II)			1690 <sub>s</sub>	1690 <sub>s</sub>		1330 <sub>m</sub>	1330 <sub>m</sub>	1610 <sub>m</sub>	1610 <sub>m</sub>	1575 <sub>w</sub>	1575 <sub>w</sub>

\* REPORTADO (2,30)

e ENCONTRADO

s FUERTE

br ANCHO

m MEDIO

w DEBIL

TABLA 4.1 FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DE INFRAROJO (IR) (1800-1200  $cm^{-1}$ ) DE LOS PICOLINATOS DE M(II)

COMPUESTO	$\sqrt{(C = O)}$						$\sqrt{(C - O)}$		$\sqrt{(C=C)+(C=N)}$			
	*	e					*	e	*	e		
A P 2,3 D	1700 <sub>s</sub>	1710 <sub>s</sub>	$\sqrt{C-O}$ DEL COO-				1260 <sub>s,br</sub>	1280 <sub>s,br</sub>	$\sqrt{C-O}$ DEL COO-		1580	1580
	*	e		*	e			*	e			
BIS (P2,3D) Cu(II)	1725 <sub>s</sub>	1725 <sub>s</sub>		1635 <sub>s</sub>	1635 <sub>s</sub>			1360 <sub>ms</sub>	1360 <sub>ms</sub>	1580 <sub>m</sub>	1580 <sub>m</sub>	
BIS (P2,3D) Ni(II)	1686 <sub>ms</sub>	1695 <sub>m</sub>		1615 <sub>m,br</sub>	1630 <sub>w</sub>			1370 <sub>s</sub>	1370 <sub>s</sub>	1540 <sub>s,br</sub>	1550 <sub>s,br</sub>	
BIS (P2,3D) Pd(II)	1710 <sub>s</sub>	1710 <sub>s</sub>		1680 <sub>s</sub>	1680 <sub>s</sub>			1335 <sub>ms</sub>	1335 <sub>ms</sub>	1585 <sub>ms</sub>	1585 <sub>m</sub>	
BIS (P2,3D) Pt(II)	1715 <sub>ms</sub>	1715 <sub>ms</sub>		1680 <sub>s</sub>	1680 <sub>s</sub>			1315 <sub>m</sub>	1315 <sub>m</sub>	1590 <sub>w</sub>	1590 <sub>w</sub>	

\* REPORTADO (2,30)

e ENCONTRADO

S FUERTE

br ANCHO

m MEDIO

w DEBIL

TABLA 4.2 FRECUENCIAS DEL ESPECTRO DE INFRAROJO (IR). (1800-1200 $cm^{-1}$ ) DE LOS BIS (P2,3D) DE M(II).

disolvente (15 ml de solución saturada para 150 mg de  $2H-TaS_2$ ). Sin embargo después de 3 horas de reacción no había indicios de intercalación y con 20 horas de reacción, las muestras habían perdido su cristalinidad. Lo cual se comprobó por RX.

En las mismas condiciones se intentó infructuosamente la doble intercalación con muestras de  $2H-TaS_2$ , previamente intercaladas con  $NH_4OH$ .

#### 4.3 INTERCALACION DE LOS ACIDOS PICOLINICO Y PIRAZIN 2,3 DICARBOXILICO.

Durante la presente investigación la única reacción de intercalación que se efectuó por el Método de Fusión en tubo cerrado al vacío, fué para intentar intercalar el ácido picolínico. Se emplearon 150 mg de  $2H-TaS_2$  y una cantidad equimolecular del ácido, a  $140^\circ C$ . Se hicieron tres intentos, los tubos explotaron.

El ácido picolínico se intercaló por el Método de reflujo (Figura 4.5). Después de varias pruebas se logró establecer que las condiciones adecuadas de reacción eran solución casi saturada del ácido en cantidad suficiente para mantener una suspensión en agitación que permitiera un contacto adecuado entre los reactivos, la temperatura fue de  $80^\circ C$  y el tiempo total de reacción fue entre cinco y seis días. La reacción se controló por difracción de RX cada veinticuatro horas.

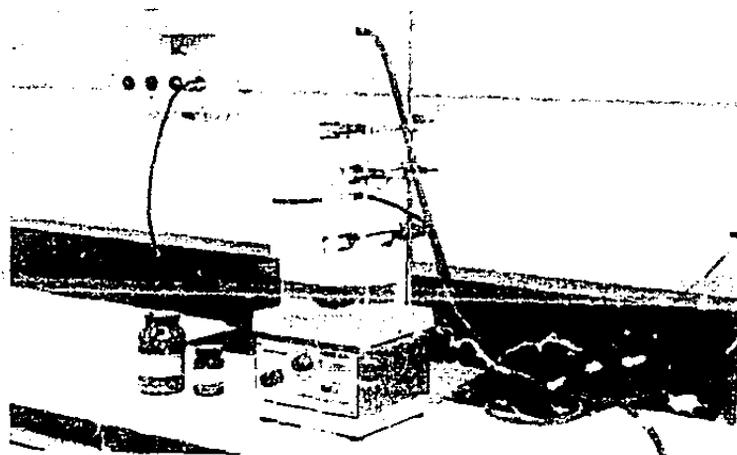


Figura 4.5 Reflujo para las Reacciones de Intercalación.

Se hicieron varios intentos infructuosos por intercalar el ácido pirazín 2,3 dicarboxílico (AP2, 3D) en condiciones similares. El tiempo máximo de reacción fue de tres semanas. Las temperaturas oscilaron de ambiente a 40°C.

Con la idea de intercalar el AP2,3D se probó la doble intercalación, primero con  $\text{NH}_4\text{OH}$  o  $\text{NaOH}$ , seguida de una reacción con una solución saturada del ácido. Se seleccionaron los hidróxidos de amonio y sodio por ser fáciles de intercalar (14), aún cuando las concentraciones de las soluciones empleadas no se encuentran reportadas en la literatura.

El procedimiento doble, se aplicó también a ácido picolínico para efectuar un análisis comparativo.

La intercalación de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se efectuó primero en solución concentrada a temperatura ambiente, en un tiempo de reacción de 22 horas. En solución diluida, el tiempo de reacción disminuyó notablemente a 20 minutos.

El  $\text{NaOH}$  también se intercaló a temperatura ambiente en solución 1N con un tiempo de reacción de 75 minutos y 0.1N de 40 minutos.

El ácido picolínico y el pirazín 2,3 dicarboxílico se intercalaron en muestras de  $2\text{H-TaS}_2$ , previamente intercaladas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluido, a temperatura ambiente y con 20 horas de reacción.

$2\text{H-TaS}_2$  intercalado con  $\text{NaOH}$ , se hizo reaccionar con solución saturada de ácido picolínico durante 20 horas, con agitación a temperatura ambiente. El patrón de difracción de RX realizado mostró que la intercalación se había efectuado. El AP2,3D se intentó intercalar en forma similar, después de 20 horas de reacción los RX realizados indicaban un paso intermedio de intercalación, se continuó el proceso durante tres días mas y se checó cada 24 horas. Como la reacción proseguía muy lentamente se calentó a  $65^\circ\text{C}$  durante una semana, verificando el proceso cada 24 horas. Al cabo de dicho tiempo, la muestra perdió su cristalinidad sin completar la intercalación. Se pensó que una de las razones por las que se dificultaba la intercalación del AP2,3D era debido a su bajo pH por lo que se planeó formar e intentar intercalar su sal de sodio, así como la del ácido picolínico. Para lo cual se hicieron mezclas de cantidades estequiométricas de  $\text{NaHCO}_3$  y el ácido correspondiente en solución acuosa. Se prepararon tres sistemas de reflujo con  $2\text{H-TaS}_2$  a  $80^\circ\text{C}$ , dos con cada uno de las soluciones mencionada y otra con bicar

bonato de sodio en agua. Después de 18 horas de reacción, se sacaron RX, los patrones de difracción; eran iguales entre sí y similares a las de los intercalados con NaOH diluido.

Las distancias  $T_a - T_a$  calculadas en los patrones de difracción de los compuestos de intercalación obtenidos y los valores del incremento en la brecha de van der Waals ( $\delta$ ), se comparan en la tabla 4.3 con los datos reportados previamente en las referencias entre paréntesis.

INTERCALADO		REPORTADA		ENCONTRADA	
		$T_a - T_a$	$\delta$	$T_a - T_a$	$\delta$
1	Acido Picolínico	(8) 9.46	3.42	9.43	3.39
2	Acido Pirazín 2,3 Dicarboxílico	—	—	6.04	—
3	NH <sub>4</sub> OH (conc)	—	—	9.05	3.01
4	NH <sub>4</sub> OH (dil)	(9) 9.02	2x2.98	9.02	2x2.98
5	Na OH (conc)	—	—	9.06	3.02
6	Na OH (dil)	(10) 11.86	2x2.82	11.78	2x2.87
INTERCALACION					
DOBLE					
7	4 + Acido Picolínico	—	—	9.53	3.49
8	4 + AP 2,3 D	—	—	9.3	3.26
9	6 + Acido Picolínico	—	—	9.52	3.48
10	6 + AP 2,3 D	—	—	—	—

TABLA 4.3 DISTANCIA  $T_a - T_a$  E INCREMENTO EN LA BRECHA DE VAN DER WAALS ( $\delta$ ) EN Å.

El valor de 6.04 (en Å) corresponde a la distancia interplanar Ta-Ta para la estructura 2H-TaS<sub>2</sub> (Tabla 2.1 pág. 26).

Los valores reportados para NH<sub>4</sub>OH y NaOH no indican la concentración de las soluciones empleadas. Se compararon con los que mejor se ajustaron que fueron las soluciones diluidas. El número 2x indica que los átomos de tantalio se encuentran en la misma dirección del eje "c", cada dos capas.

El ácido picolínico se logró intercalar por tres caminos diferentes, uno directo y los otros dos por intercalación doble con NH<sub>4</sub>OH y NaOH diluidos, los valores de  $\delta$  en angstroms fueron 3.39, 3.49 y 3.48 respectivamente, el informado es de 3.42.

El AP2,3D además de no intercalarse directamente no modificó la estructura cristalina de 2H-TaS<sub>2</sub>. Se logró intercalar por primera vez, en una matriz previamente intercalada con NH<sub>4</sub>OH diluido. Se informa de un incremento en la brecha de van der Waals de 3.25 Å. La doble intercalación probada primero con NaOH, provocó desarreglos cristalinos y no se intercaló.

El patrón de difracción de NaOH concentrado es diferente al diluido, se propone que la intercalación lograda fue una etapa intermedia (pág. 5).

#### 4.4 REACCIONES ENTRE SOLUCIONES DE Cu(II), Ni(II), Pd(II) y Pt(II), CON INTERCALADOS DE ACIDO PICOLINICO Y AP2,3D EN 2H-TaS<sub>2</sub>

Para intentar formar los compuestos de coordinación dentro de disulfuro de tantalio 2H, usando como ligantes ácido picolínico y AP2,3D con Cu, Ni, Pd y Pt en estado de oxidación dos, se prepararon de dos tipos de muestras para el ácido picolínico, la in

tercalada directamente y la de intercalación previa con  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluido, para poder efectuar un análisis comparativo con el intercalado doble de ácido pirazín 2,3 dicarboxílico.

Primero se prepararon los intercalados de los ligantes en  $2\text{H-TaS}_2$  como se describe en la sección 4.3. Se caracterizaron por difracción de RX en polvo, análisis termogravimétrico (ATG) y temperatura de transición superconductor ( $T_c$ ). Con la información obtenida, se calculó el incremento en la brecha de van der Waals ( $S$ ), el porcentaje de pérdida de peso, el número de moles de intercalado para 100mg de compuesto de intercalación ( $n$ ), el número de moles de intercalado en relación a una mol de  $\text{TaS}_2$  ( $x$ ) y el ancho de la transición. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 4.4. El primer renglón de la tabla se refiere a disulfuro de tantalio, sin intercalar, el valor de 0.8K es el informado en la tabla 2.1 (página 26).

INTERCALADO	S	ATG %	$n \times 10^{-2}$	X	$T_c$ K	ANCHO DE TRANSICION
—	—	—	—	0	0.8	—
AP	3.41	7.6	6.17	.16	2.2	.44
$\text{NH}_4\text{OH}$	3.02	2.0	5.7	1.75	2.2	.37
$\text{NH}_4\text{OH} - \text{AP}$	3.49	1.4	11.3	.32	4.4	2.77
$\text{NH}_4\text{OH AP 2,3D}$	3.26	7.9	4.7	.13	2.7	.78

TABLA 4.4 RESULTADOS DE MUESTRAS A TRATAR CON SOLUCIONES DE IONES METALICOS

AP = ácido picolínico.

AP 2,3D = ácido pirazín 2,3 dicarboxílico.

La técnica de obtención de los picolinatos y bispirazín 2,3 dicarboxilatos de M(II) propone un tiempo de reacción de alrede

dor de 30 minutos, según el metal y sugiere efectuar la reacción en caliente. La presente investigación se planeó a temperatura ambiente, para procurar no dañar la estructura cristalina del disulfuro. La mayoría de los tiempos de reacción variaron entre 30 minutos y 20 horas. Se emplearon soluciones saturadas de los iones metálicos correspondientes, 10 ml. para cobre y níquel y 3 ml. para paladio y platino. Con los 3ml. se aseguraba un exceso de reactivo, pero un mínimo de solución para tener una suspensión homogénea mediante agitación. En el caso de cobre y níquel que se contaba con suficiente reactivo, se prefirió emplear 10ml. de solución. Se utilizaron 150mg. de  $2H-TaS_2$  en cada reacción.

Para todos los metales, se hizo reaccionar directamente una muestra de  $2H-TaS_2$  sin intercalar con solución saturada del ión metálico correspondiente.

Las muestras se caracterizaron por difracción de RX en polvo, para comprobar si la muestra seguía siendo cristalina y si había ocurrido algún cambio en la distancia interplanar. Por absorción atómica, para determinar el % de contenido metálico. Por análisis termogravimétrico, para evaluar la estabilidad térmica e intentar proponer la concentración de intercalado. La temperatura de transición superconductor y el ancho de la transición. La información de cómo se hicieron las determinaciones y los calculos cálculos contenidos en las tablas, se encuentran descritos en el capítulo V,

Las primeras reacciones que se probaron fueron  $CuSO_4$  a 60 min. y 20 hrs. con  $2H-TaS_2$ . Muestras de  $2H-TaS_2$  intercaladas directamente con ácido picolínico se hicieron reaccionar a diferentes tiempos (sólo en esta serie se hizo una muestra a 24 hrs.).

Una muestra intercalada  $\text{NH}_4\text{OH}$  se trató con  $\text{CuSO}_4$ .

Compuestos de intercalación de ácido picolínico preparados por intercalación doble se hicieron reaccionar de 30 min. a 20 hrs. durante los mismos tiempos que los intercalados directos. Debido a que los patrones de difracción mostraron que los productos no eran cristalinos, sólo se hicieron el resto de las caracterizaciones a las muestras de 30 y 60 min., las de 150 y 240 min., así como, la de 20 hrs. se desecharon. Con los intercalados de ácido pirazín 2,3 dicarboxílico se hicieron reaccionar además de con las soluciones de  $\text{CuSO}_4$ , con soluciones de acetato de cobre, para evaluar el efecto del anión. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la tabla 4.5.

La terminología empleada en las tablas 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 es:

- AP = ácido picolínico
- APD = ácido pirazín 2,3 dicarboxílico
- \* = muestras intercaladas primero con  $\text{NH}_4\text{OH}$
- T = tiempo de reacción en ' minutos y h horas.
- RX = observaciones de RX
- %M = porcentaje de metal
- n = número de moles de metal en 100mg de muestra
- ATG% = pérdida de peso en %
- $T_c$  = temperatura de transición superconductor
- ACE = acetato de
- x = muestra no cristalina
- DI = desintercalación.

Los patrones de difracción obtenidos mostraron alguno de los siguientes comportamientos: no alteraron el patrón de difracción

de RX, quedando como el  $2H-TaS_2(2H)$ , el intercalado del ácido picolínico (AP) ó el de ácido pirazín 2,3 dicarboxílico (APD); o bien, dejaron de ser cristalinos (x).

INTERCALADO	T	RX	% M	$n \times 10^{-2}$	ATG%	Tc K	ANCHO DE TRANSICIÓN
$CuSO_4$	60'	—	1.7	2.67	—	NS	—
$CuSO_4$	20h	—	8.17	128	2.7	NS	—
AP $CuSO_4$	30'	AP	28	.44	6.4	4.7	1.29
AP $CuSO_4$	60'	AP	96	1.51	8	1.9	.28
AP $CuSO_4$	150'	AP	54	.85	9	—	—
AP $CuSO_4$	240'	AP	2.25	3.54	9.3	—	—
AP $CuSO_4$	20h	AP	53	8.34	9.52	3.05	1.45
AP $CuSO_4$	24h	AP	4.81	7.57	10.58	3.1	1.4
$CuSO_4$ *	30'	X	12.15	19.1	19	—	—
AP $CuSO_4$ *	30'	X	9.82	15.5	15	—	—
AP $CuSO_4$ *	60'	X	12.55	19.75	17	—	—
APD $CuSO_4$ *	30'	APD	3.7	5.82	15	4.4	.69
APD $CuACE$ *	30'	APD	4.31	6.78	16	—	—
APD $CuSO_4$ *	20h	X	10.44	16.43	11.3	—	—
APD $CuACE$ *	20h	X	14.67	23.8	10.5	—	—

TABLA 4.5 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CON  $Cu^{II}$

Las siguientes reacciones se hicieron con  $K_2 [PtCl_4]$  porque se esperaba que el platino pudiera dar una señal observable por difracción de RX. A partir de Pt(II) el número de pruebas se dis

minuyó, porque en primer lugar ya no se utilizó como materia prima el ácido picolínico de doble intercalación y se redujeron tiempos intermedios. Los resultados se encuentran en la tabla 4.6.

En el caso del níquel se utilizó el nitrato correspondiente y se observó que al disulfuro no lo afectaba estructuralmente y las muestras de ácido picolínico se tornaban poco cristalinas o mostraban signos de desintercalación, por eso una de las muestras se dejó reaccionar durante 48 hrs. Para ver si después de la desintercalación del ligante, se producía otra intercalación. No ocurrió así. Con el AP2,3D a 30 min. el patrón de difracción, mostró señales del intercalado original, pero ya poco cristalina. Sólo se hicieron tres pruebas de ATG una del dicalcogenuro sólo, otra con picolínico y otra con AP2,3D. No se determinó  $T_c$  porque las muestras no eran intercalaciones completas o no eran cristalinas. Los resultados se encuentran en la tabla 4.7.

Finalmente, se hicieron reacciones  $PdCl_2$ . Los patrones de difracción de RX mostraron tres señales aparte de las correspondientes a las de la muestra original, así en el caso de 2H-TaS<sub>2</sub>, después del tratamiento con la solución del ion metálico, se obtenían las señales de la estructura 2H y las mencionadas; para los ácidos, las del intercalado original (AP o APD) y tres señales. Se hicieron RX a  $PdCl_2$ , al picolinato y bispirazín 2,3 dicarboxilato de Pd(II), pero los patrones de difracción fueron diferentes. Mediante una investigación bibliográfica en la A.S.T.M. de RX ( ) se encontró que las señales correspondían a paladio metálico (Tabla 4.9).

No se hicieron muestras a otros tiempos porque las informaciones se repitieron varias veces para confirmar los resultados.

INTERCALADO	T	RX	% M	$n \times 10^{-2}$	ATG%	Tc K	ANCHO DE TRANSICION
P t	20h	2H	6.41	3.28	5.5	NS	—
AP P t	60'	AP	.20	.10	55	2.8	.91
AP P t	240'	AP	.41	.21	55	2.8	.88
AP P t	20h	AP	.37	.19	45	2.7	.77
APD P t *	30'	APD	.66	.34	6	3.1	1.1
APD P t *	20h	APD	1.25	.64	6	2.6	.63

TABLA 4.6 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO CON P I (II)

INTERCALADO	T	RX	% M	$n \times 10^{-3}$	ATG%	Tc K	ANCHO DE TRANSICION
N i	20h	2H	0.04	.68	0	—	—
AP N i	30'	X	.38	6.47	—	—	—
AP N i	20h	D I	.44	7.49	7	—	—
AP N i	48h	D I	.21	3.57	—	—	—
APD N i *	30'	APD	.09	1.5	—	—	—
APD N i *	20h	D I	.76	3.43	5	—	—

TABLA 4.7 RESULTADOS DE TRATAMIENTO CON NI(II)

INTERCALADO	T	RX	% M	$n \times 10^{-1}$	ATG%	Tc K	ANCHO DE TRANSICION
P d	20h	2H·Pd	31.9	3	8	NS	—
AP P d	20h	AP·Pd	30.9	2.9	11	2.4	.61
APD P d *	30'	APD Pd	16.27	1.5	7.5	2.5	.63
APD P d *	20h	APD Pd	17.45	1.6	16	2.7	.89

TABLA 4.8 RESULTADOS DE TRATAMIENTO CON Pd(II)

Los resultados globales del tratamiento con Pd(II) se encuentran en la tabla 4.8.

Informado ( )	Encontrado		
	2H	AP	APD
Pd°			
2.246	2.237	2.237	2.237
1.945	1.937	1.935	1.941
1.376	1.376	1.371	1.371

Tabla 4.0 Señales del Patrón de difracción de RX Pd° en distancia en Å.

Para evaluar la concentración de los intercalados formados se hicieron análisis termogravimétricos a ácido picolínico, AP2,3D, CuSO<sub>4</sub>, picolinato de cobre (II) y bispirazín 2,3 dicarboxilato de cobre (II). En las condiciones del termoanálisis los ácidos picolínico y pirazín 2,3 dicarboxílico se descomponen en un 100%. Los compuestos de coordinación dejan un residuo que aparentemente corresponde a CuO.

#### 4.5 DISCUSION

En las muestras preparadas con los intercalados de los ligantes y las soluciones de los iones metálicos, para intentar formar in situ los compuestos de coordinación, se observó sorprendentemente que sus patrones de difracción de RX no se alteraron y conservaron un orden cristalino, es decir, la interacción entre las capas laminares del disulfuro y los ácidos picolínico y pirazín 2,3 dicarboxílico no se afectó por la adición de los iones propuestos (tablas 4.5, 4.6 y 4.8, columna de RX), excepto en los intercalados de ácido picolínico preparados por intercalación doble que dejaron de ser cristalinos (tabla 4.5) y las muestras de níquel que provocaron la desintercalación del ligante o desarre

glos cristalinos del disulfuro (tabla 4.7 columna de RX). En el caso particular del paladio se observaron además las señales de paladio metálico. Los resultados de difracción de RX eliminaron de la posibilidad de presentar superconductividad, a los sistemas obtenidos de doble intercalación de ácido picolínico con iones metálicos y a todos los de níquel.

Se propone, para el caso del níquel, que debido a que los posibles compuestos de coordinación a formarse son tetraédricos, al reaccionar con el ligante intercalado provocaron su desintercalación, las capas del dicalcogenuro no fueron capaces de interactuar con la forma tetraédrica o forzar una estructura plana.

El número de moles de ácido picolínico intercalado en 100 mg. de muestra fue de  $6.17 \times 10^{-2}$  moles (tabla 4.4), por lo que una reacción estequiométrica con los metales (2:1) para formar los compuestos de coordinación requeriría de  $3.08 \times 10^{-2}$  moles de ión metálico. En el caso de Cu(II) (tabla 4.5) se observa que la concentración del metal aumenta con el tiempo oscilando, sin estabilizarse en los intervalos realizados. En cambio, se puede notar en las muestras de Pt(II) (tabla 4.6) su composición química queda mejor definida por un contenido metálico similar.

Los resultados obtenidos con Pd(II) (tabla 4.8) desde el punto de vista químico son muy interesantes. Se observa que a pesar de la oxidorreducción ocurrida, se encuentran muestras con un contenido metálico similar entre de las dos muestras de AP 2,3D y entre el disulfuro sin intercalar e intercalado con ácido picolínico.

La información obtenida con los análisis termogravimétricos sirvió para corroborar la similitud de los sistemas intercalados con platino y paladio, así como, las variaciones de las muestras de cobre.

Con el empleo de AP 2,3D como ligante, se esperaba, como se mencionó anteriormente, la posibilidad de formar dentro de las capas de disulfuro compuesto de coordinación poliméricos que podrían ser "huespedes" del disulfuro, de mayor orden cristalino al interactuar con las capas laminares y provocar algún cambio apreciable en el valor de Tc, sin embargo se observa que los resultados obtenidos son similares a los del ácido picolínico, que no forman compuestos poliméricos, posiblemente se obtuvieron sistemas similares con ambos ligantes.

Con la información obtenida no fue posible establecer la formación de compuestos de coordinación, pero sí concluir que desde el punto de vista químico, los sistemas obtenidos intercalados con Pt(II) y Pd(II), presentan más perspectivas para preparar materiales utilizables, para el estudio del fenómeno de superconductividad.

## C A P I T U L O V

### TECNICAS DE CARACTERIZACION DE LOS COMPUESTOS DE INTERCALACION.

Los Rayos X en polvo constituyen una técnica adecuada y precisa, para comprobar, en primer lugar, si la intercalación se ha efectuado y determinar el incremento en la brecha de van der Waals. También se utilizó para determinar el grado de cristalinidad.

Gamble demostró ( 13 ) que las reacciones de intercalación de compuestos orgánicos es reversible. Al calentar los intercalados al vacío o en atmósfera de nitrógeno, mostraban una pérdida de peso que corresponde a la concentración de la sustancia intercalada. El análisis Termogravimétrico se utilizó para cuantificar la concentración del intercalado.

Debido a que en el presente trabajo se utilizaron soluciones de iones de metales de transición, se determinó la concentración de metal por absorción atómica.

La determinación de temperatura de Transición Superconductor fue un factor determinante en el estudio del estado superconductor y las propiedades del sistema intercalado.

#### 5.1 ESPECTROMETRIA DE RX

Se utilizó la técnica de RX en polvo. El aparato empleado fue un Difractómetro D500 de Siemens. Figura 5.1

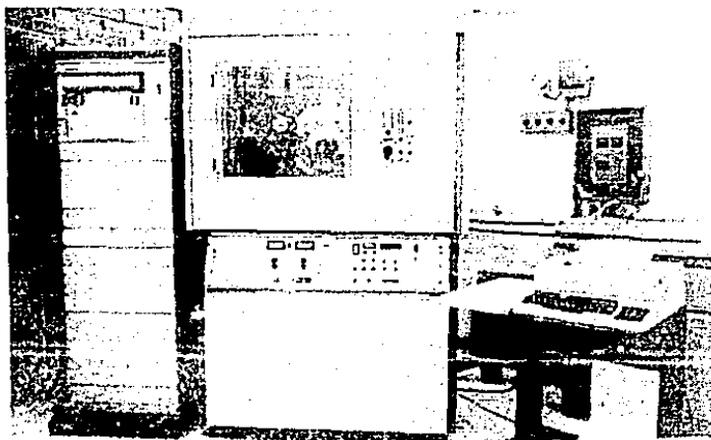


Figura 5.1 Espectrómetro de RX.

Las condiciones en que se hicieron los patrones de difracción fueron iguales para todas las muestras. Se usó un tubo de RX con ánodo de Cu de  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  a 30 Kv y 30 mA de corriente directa, con filtro de níquel. La velocidad de giro del goniómetro fue de  $2^\circ/\text{min.}$  en  $2\theta$ . La velocidad del papel de 2cm/min. La única variable que se modificó en algunos diagramas fué la atenuación, con el objeto de ajustar los máximos a un tamaño razonable. Las muestras se corrieron de 2 a 65 grados.

Debido a que se requería de una orientación preferencial del eje (c), además de recuperar la muestra empleada, se diseñaron por tamuestras de 5 x 5 cm. por 3 mm. de espesor, en los que con vi drio óptico de 0.15 mm. de espesor se hizo un rectángulo en el centro de 2 cm. de largo por 1 cm. de ancho.

Las muestras se prepararon haciendo presión ligera con una espátula y orientando los cristales en un sentido. Para facilitar el montaje se emplearon una o dos gotas del disolvente en que se había efectuado la reacción.

En los patrones de difracción se observó si la muestra era o no cristalina y si se había expandido la brecha de van der Waals.

La distancia Ta-Ta del eje (c) en la forma politrópica 2H del disulfuro de tantalio es de 6.04 Å. La distancia Ta-Ta en los sistemas intercalados se calculó aplicando la Ley de Bragg.

$$d = \frac{n \lambda}{2 \sin \theta}$$

Para calcular el valor de  $\delta$ , a los valores de las distancias Ta-Ta de los intercalados se les restó 6.04 Å.

Para algunos casos reportados previamente en las publicaciones de A.S.T.M. para RX (3), se compararon directamente las tarjetas con los patrones obtenidos. El  $\text{NH}_3$  en  $2\text{H-TaS}_2$  y el Pd metálico, son ejemplos característicos. Las figuras 5.2 y 5.3 muestran dos ejemplos de patrones de difracción. Uno es de  $2\text{H-TaS}_2$  y el otro muestra una intercalación.

## 5.2 ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG)

Evalúa la pérdida de peso de una muestra en función de la temperatura y peso.

La pérdida de peso en un intervalo de temperatura dado, determina la concentración del intercalado.

La estabilidad térmica también queda establecida por ATG.

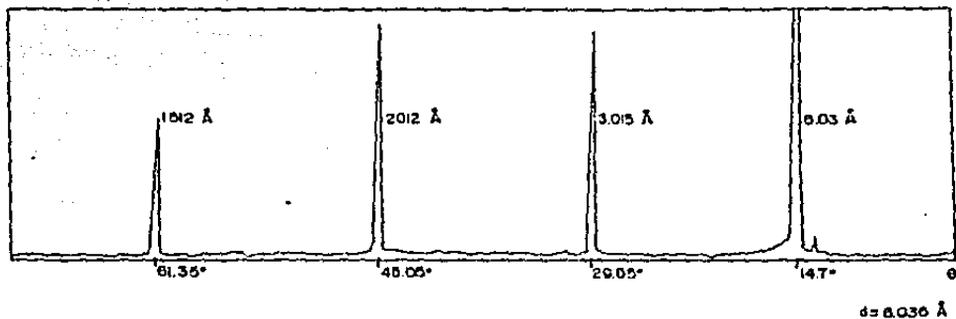


Figura 5.2 Patrón de Difracción de RX de 2H-TaS<sub>2</sub>.

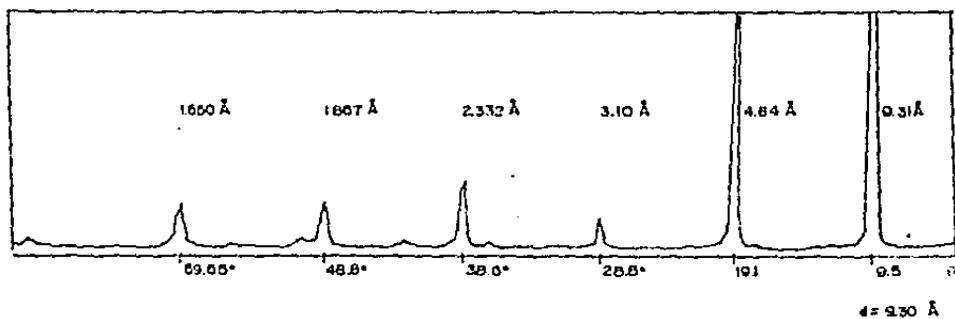


Figura 5.3 Patrón de Difracción de RX de 2H-TaS<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH/AP2, 3D.

Se empleó una termobalanza TGS-1 de Perkin Elmer Figura 5.4.

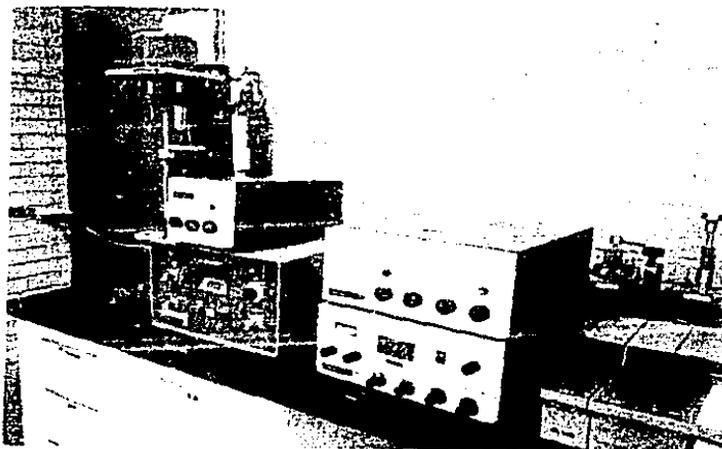


Figura 5.4 Termobalanza.

El aparato consta esencialmente de un horno, un regulador de temperatura, una microbalanza eléctrica, un controlador de atmósfera y una graficadora.

Se emplearon muestras entre 2 y 10 mg., se llevaron a 100% y todas se calentaron en atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 10°C/min. de 25 a 450°C. Las gráficas obtenidas registraron en el % de pérdida de peso en función de la temperatura. Se obtuvo la primera derivada para conocer la temperatura de las transiciones efectuadas. Con los datos obtenidos se determinó la relación molar:

(Intercalado)<sub>x</sub> TaS<sub>2</sub>.

En la primera derivada de la mayoría de las muestras se observa la temperatura a la cual se efectúa la desintercalación. En otras muestras la pérdida de peso es continua.

En las muestras que se trataron con soluciones de metales de transición, se consideró como peso inicial, el valor de 90°C, a menor temperatura se supone que la disminución de peso es debida a la pérdida de agua. Se seleccionó el valor mencionado dado que el ácido picolínico sublima entre 92 y 180°C en las condiciones del termoanálisis. El agua de cristalización de los compuestos de coordinación se pierde también a menos de 90°C.

En el caso particular de la glicinamida intercalada, la primera derivada muestra claramente las transiciones de polimerización y desintercalación. La figura 5.5 muestra una gráfica de ATG.

### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Se seleccionó el Método de Absorción Atómica para determinar la concentración de metal en los sistemas intercalados, por ser ideal para determinar bajas concentraciones, elimina interferencias y la preparación de la muestra es sencilla.

El fundamento del método es medir la absorción producida por el analito, debida a un rayo luminoso de longitud de onda característica del elemento por cuantificar, que pasa a través una flama que sirve como celda y que obedece la Ley de Lambert Beer.

En el caso particular de las muestras intercaladas en disulfuro de tantalio, el problema que se presentó fue la disolución de las muestras. La digestión ácida para formar compuestos solubles de tantalio fue complicada. Después de varios intentos se logró efectuarla con HF y HNO<sub>3</sub>. Sin embargo las determinacio

PART NO. 990525

RUN NO. <u>16</u> DATE _____ OPERATOR <u>C. Aguiar</u> SAMPLE <u>2.5 - 450°C</u> ATM. <u>N<sub>2</sub></u> FLOW RATE <u>6.55</u>	<b>T-Axis</b> PROG RATE. °C/min. <u>10</u> RANGE. mV/cm _____ HEAT. X. COOL. <u>ISO</u> OFFSET. cm _____ TIME. min/cm _____	<b>DSC</b> 200 µW/mV <b>DTA</b> 50 mK/mV RANGE. mV/cm _____ WEIGHT. mg _____ REFERENCE _____	<b>TMA</b> 1 µm/mV <b>DTG</b> 0.1 µm/(min mV) MODE _____ RANGE. mV/cm _____ SAMPLE SIZE _____ LOAD <u>8.2 mg</u> <u>7.6 mg</u>	<b>DMA</b> 0.05 Hz/mV 0.05 dB/mV FREQ. mV/cm _____ GAIPING. mV/cm _____ OSC AMP. mm _____ A/Z GAIN % _____ SAMPLE SIZE _____	<u>2.5 - 450°C</u> _____ _____ _____ _____
--	--	--	--	--	--

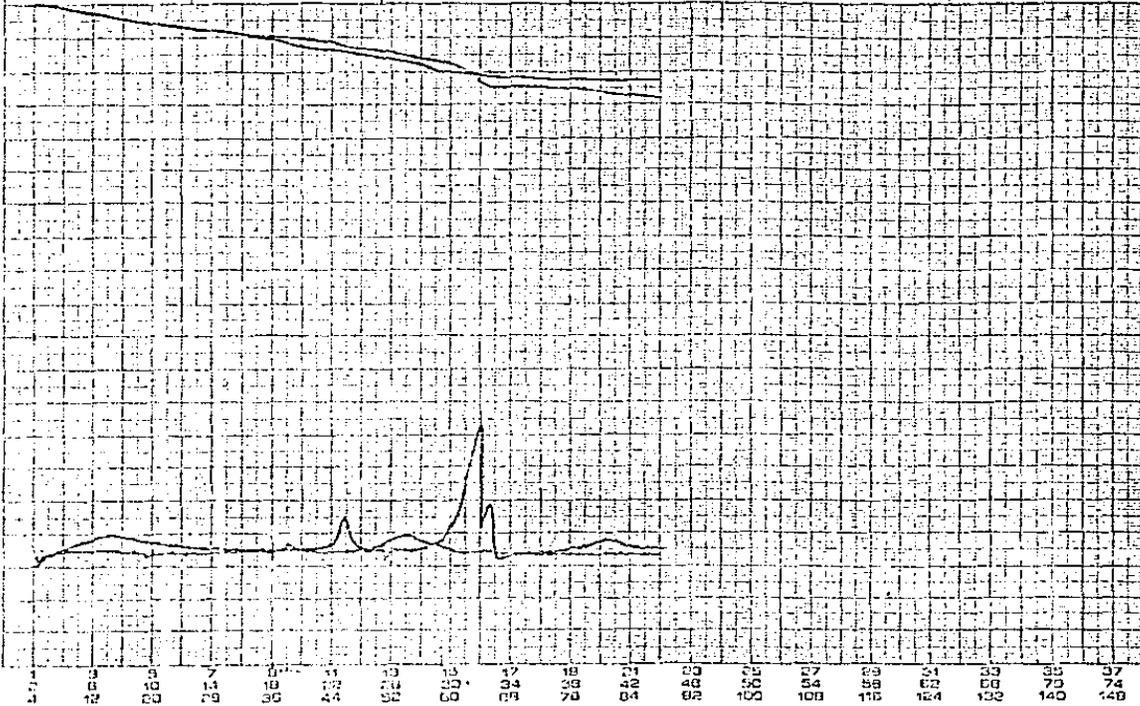


Figura 5.5 Analisis Termogravimetrico de las Muestras Intercaladas.

nes de Ta no tuvieron éxito a pesar de haber logrado la disolu  
ción completa.

La preparación de las muestras de Cu se llevó a cabo por dos  
procedimientos:

- Disolución HF/HNO<sub>3</sub> que disolvía completamente la muestra pe  
ro fue muy lento.
- Digestión con HNO<sub>3</sub> conc. que no disolvió totalmente la mues  
tra, pero el tratamiento fue suficiente para sacar al metal  
de transición del intercalado. Los resultados obtenidos por  
ambos métodos se encuentran en la tabla 5.1.

Intercalado	Tiempo	HNO <sub>3</sub> /HF	HNO <sub>3</sub>
-	0	12.7ppm	24.5ppm
-	60'	1.70	1.74
AP	60'	.94	.96
AP	150'	.54	.54
AP	240'	2.09	2.09
AP	20h	5.3	5.3

Tabla 5.1 Determinación de Cu con diferentes tratamientos en %.  
En las tablas del capítulo IV se encuentran reportadas las con  
centraciones de cobre con digestión de ácido nítrico exclusiva  
mente.

En el caso de Ni se obtuvieron muy buenos resultados disolvien  
do en HNO<sub>3</sub> concentrado.

Para los casos de Pd y Pt se utilizó digestión con agua regia.

Las determinaciones de los metales se hicieron en todos los blancos:  $2H-TaS_2$ ,  $2H-TaS_2/AP$  y  $2H-TaS_2/NH_4OH/AP$  2,3 D.

El aparato empleado para efectuar los análisis es de marca Perkin Elmer Modelo 603, Figura 5.6.

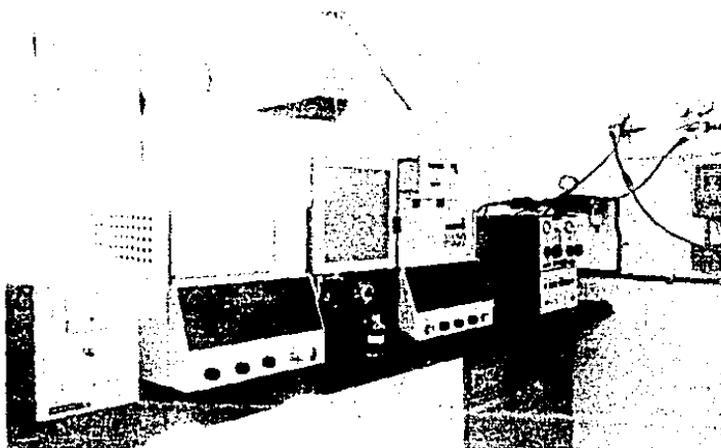


Figura 5.6 Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

#### 5.4 TEMPERATURA DE TRANSICION SUPERCONDUCTORA

El equipo empleado para determinar la temperatura de transición superconductor se diseñó en el Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM) ( 7 ). Figura 5.7

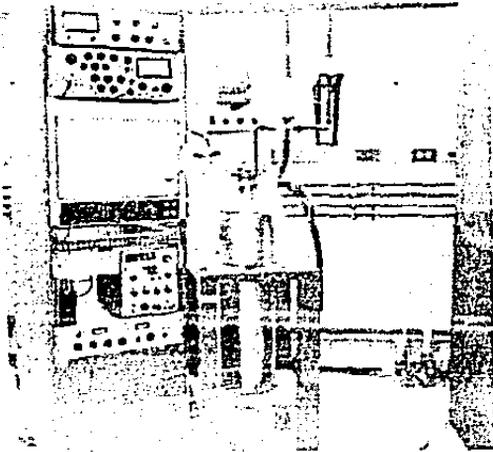


Figura 5.7 Equipo para determinar  $T_c$ .

La conductividad eléctrica, el calor específico o la susceptibilidad magnética se pueden emplear para determinar la transición al estado superconductor.

El equipo empleado para la presente investigación utilizó el cambio en la susceptibilidad magnética para determinar la temperatura de transición superconductor.

Para observar el cambio en la susceptibilidad magnética utiliza dos bobinas cilíndricas, una dentro de otra. Si se coloca la muestra dentro de la bobina interior y se hace pasar una corriente eléctrica por la exterior y se enfría hasta que ocurra la transición superconductor, debido al efecto Meissner, la muestra expulsa la inducción magnética de su interior, por

lo que el flujo de inducción magnética en la bobina interior cambia y así el coeficiente de inductancia mutua. La intensidad del cambio depende de la cantidad de muestra y no de su tipo.

El coeficiente de inductancia mutua de dos bobinas concéntricas tiene un valor que depende del número de vueltas de cada una de las bobinas, la corriente que pasa por cada una de ellas y el flujo de inducción magnética de cada una de ellas, debida a la corriente que pasa por la otra.

No es necesario cuantificar el cambio de coeficiente de inductancia sino la temperatura a la cual ocurre el cambio, que será precisamente la temperatura de transición superconductor.

Dentro de la bobina interior para medir y controlar la temperatura se encuentran: Papel resistivo como calentador, dos resistores Allen Bradley de  $47 \Omega$  ( a temperatura ambiente) como termómetros y pelusa de cobre para uniformizar la temperatura dentro de las bobinas y de la muestra.

Para transformar los valores de resistencia obtenidos a temperatura se hace uso de una curva de calibración.

La muestra y las bobinas se colocan dentro de un Dewar que contiene He líquido aislado con una doble camisa de vacío y nitrógeno líquido.

Las temperaturas de transición que se pueden determinar en el aparato son de 1.5 a 15K. El uso de otro resistor acondiciona su uso para otro intervalo de temperaturas.

Los valores de  $T_c$  corresponden al valor en grados Kelvin cuando

la muestra empieza a ser superconductor al disminuir la temperatura.

Las transiciones que se obtienen al determinar el valor de  $T_c$ , son como las de la figura 5.8. La temperatura informada se toma en el punto A. El ancho de la transición se refiere al valor en grados Kelvin que la muestra tarda en ser totalmente superconductor  $\overline{AB}$ . M es igual a coeficiente de inductancia  $\mu$  tua.

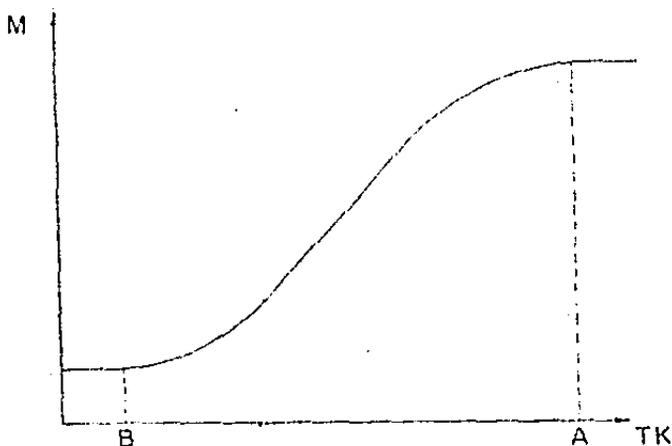


Figura 5.8 Ancho de la Transición Superconductor  $\overline{AB}$ .

El ancho de la transición se puede considerar como una medida del orden cristalino. Cuando las muestras están muy ordenadas, por ejemplo, en los metales, las transiciones son muy agudas. En el caso de compuestos de intercalación se esperan valores de  $\overline{AB}$  de .8 a 2.5 grados Kelvin aproximadamente.

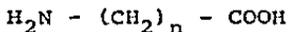
## C A P I T U L O VI

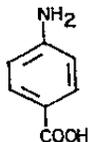
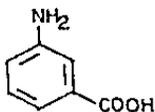
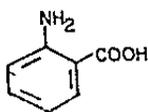
### D I S C U S I O N G E N E R A L

Durante la presente investigación fue posible establecer las condiciones de reacción y sintetizar el disulfuro de tantalio en su forma politrópica 2H.

Se intercalaron glicina y glicinamida en el disulfuro obtenido, sirvieron ambos intercalados para formar poliglicina in situ. Los resultados de la tabla 3.3 muestran que el mayor valor de temperatura de transición superconductorora obtenida en ese grupo corresponde a glicinamida (4.1K), cuya intercalación se informa por primera vez. El cambio de temperatura de transición mas agudo (ancho de la transición), corresponde a la poliglicina formada a partir de glicinamida lo que da idea del orden cristalino obtenido en el compuesto intercalado. Sin embargo el máximo valor de  $T_c$  se obtuvo con poliglicina en 2H-TaS<sub>2</sub>, formada a partir de glicina y NH<sub>4</sub>OH a 80°C durante dos días. Se propone que el número de enlaces peptídicos formados durante la polimerización, que dependen de las condiciones de reacción, incluyan en los valores obtenidos. Se sugiere desintercalarse la poliglicina con soluciones saturadas de LiBr e intentar determinar el grado de polimerización, determinación que se podría hacer también en las muestras de poliglicina obtenidas en diferentes condiciones.

Para futuras investigaciones se podrían intercalar y polimerizar en las condiciones óptimas establecidas, aminoácidos de cadenas más largas o con anillos bencénicos, (o bien las amidas correspondientes) de las siguientes sustancias.





No fue posible intercalar por el método de reflujo directamente, ni por doble reacción, en las condiciones descritas, los picolinatos y bispirazin 2,3 dicarboxilatos de los iones de los metales propuestos.

Se informa por primera vez de la intercalación del ácido pirazín 2,3 dicarboxílico mediante dos reacciones sucesivas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  y el ácido. El compuesto de intercalación obtenido tiene una relación molar (AP2,3D)  $\cdot 13 \text{ TaS}_2$ , su temperatura de transición superconductor es de 2.7K, con un ancho de transición de .78K, y el incremento en la brecha de van der Waals es de 3.26 (Tabla 4.4).

Se propone que las dificultades para intercalarlo se debieron a su acidez, factor que se disminuyó con el ambiente básico del  $\text{NH}_4\text{OH}$  intercalado previamente. El ácido picolínico intercalado directamente en la presente investigación tiene un valor de  $T_c$  de 2.2K, el reportado anteriormente es de 3.4K, las concentraciones molares son iguales en ambos casos ( $X = 0.16$ ) el tiempo de reacción fue de siete días y uno respectivamente, para el preparado y el reportado. Se pudiera deber a que el orden cristalino se vio menos afectado con menos tiempo de reacción. El ácido picolínico intercalado por vía doble presenta un valor de  $T_c$  de 4.4K que se explica en función de la concentración mayor de intercalado obtenida de  $X = 0.32$ . Nótese que el ancho de la transición es de 2.77K. (Tabla 4.4). El camino de obtención provo

có la disminución del orden cristalino, pero el efecto de concentración logrado favoreció la temperatura de transición.

Con la información obtenida de los compuestos de intercalación formados entre los ligantes intercalados en  $2H-TaS_2$  y las soluciones de los iones  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Pd(II)$  y  $Pt(II)$ , no fue posible establecer la formación de los compuestos de coordinación. Los patrones de difracción de RX muestran interacción entre el ligante y las capas del disulfuro, pero no se puede precisar la función de los iones en las muestras.

Los compuestos de níquel obtenidos no son superconductores, como ya se mencionó, los posibles compuestos de coordinación formados destruyeron el orden cristalino del disulfuro y se desintercalaron.

Como era de esperarse, el  $2H-TaS_2$  tratado directamente con las soluciones de los iones no presentó superconductividad.

Los sistemas intercalados con  $Cu(II)$ , obtenidos a 30 minutos de reacción, tienen valores de temperaturas de transición superconductora (tabla 4.5) de 4.7K para el ácido picolínico y de 4.4K para AP2,3D, por lo que se podría preparar y evaluar otras muestras en ese intervalo de tiempo.

Las muestras obtenidas con platino son las mejor definidas en cuanto a su composición, las concentraciones de Pt son bajas pero similares y los valores de  $T_c$  también son parecidos. La propiedad general de mayor interés en ellas es que el ancho de sus transiciones, se pueden catalogar como agudas. (Tabla 4.6).

Para el caso de las muestras intercaladas con paladio se observan valores de  $T_c$  bajos entre 2.4 y 2.7K, pero el ancho de sus tran

siciones (de .61 a .88K) es todavía más agudo que en las muestras de Platino.

Para un futuro trabajo se propone continuar la investigación principalmente con paladio y platino, se sugiere también emplear plata, porque en base a la investigación bibliográfica previa, para seleccionar los iones metálicos empleados, se informa que puede formar compuestos interesantes, de valencias mezcladas de Ag(I) y Ag(II).

Se propone preparar otros superconductores laminares, como NbSe<sub>2</sub>, porque en general los compuestos de selenio son los que presentan mayores valores de T<sub>c</sub>, para ser utilizados como anfitriones de compuestos de intercalación en futuras investigaciones. También se piensa mas adelante obtener monocristales para efectuar reacciones de intercalación.

Otra idea que ha surgido, debido a las observaciones empíricas de la presente investigación, es el estudio de la influencia del pH en las reacciones de intercalación.

Los compuestos superconductores de intercalación preparados, presentaron valores de T<sub>c</sub> dentro de los intervalos esperados, su caracterización química requiere de más pruebas, pero constituye un análisis inicial en el campo de polímeros y compuestos de coordinación en dicalcogenuros de metales de transición laminares. La investigación realizada constituye un avance general. La preparación de nuevos materiales superconductores continúa siendo un reto actual de grandes perspectivas.

REFERENCIAS

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

1. Acrivos J. V., Liang W. Y., Wilson J. A. y Yoffe A. D., J. of Phys. C 3, 17, (1977).
2. Arellano J., Tesis, Lic. en Quím., Universidad Autónoma de Puebla, (1982)
3. A. S. T. M., " Power Diffraction File ", volumen de Inorgánica, 5-0681, (1969-1980).
4. Bach B., J. of Chem Soc. Chem. Comm., 6, 301, (1972)
5. Bardeen J., Cooper L. N. y Schrieffer J. R., Phys. Rev., 106, 162, (1957).
6. Bardeen J. y Schrieffer J. R., " Progres in Low Temperature Physics ", Ed. C. J. Gorter, Vol. 3, Amsterdam, Holanda (1961).
7. Barrera A., Tesis Lic. en Física, U.N.A.M. (1981).
8. Belamy L. J., " The Infrared Spectra of Complex Molecules ", J. Wiley, 175-221, (1956).
9. Biltz W. y Köcher A, Z. anorg. u. allgem Chem. 238, 81, (1938).
10. Cohen M. L., Phys Rev., 134 511 (1964).
11. Chambers R. W. y Carpenter F. W., Biochem J., 77, 1522, (1955).
12. Chapela V. M., Ph. D. Imperial College, London University, (1979).
13. Chianelli R. et al, Inorg. Chem., 14, 1691, (1975).
14. Di Salvo F. J., Ph. D. Stanford University, (1971)

15. Dines M. B., *Science*, 188, 1210, (1975).
16. Fowles G. W., *J. Chem. Soc.*, 4, 1108, (1968).
17. Gamble F. R., Mc. Connell H. M., *Phys. Rev.* 26A, 4, 162, (1968).
18. Gamble F.R. Osiecki, J. H., Di Salvo F. J., Geballe T. H., *Science*, 174, 493, (1971).
19. Gamble F. R. Silbernagel B.G., *J. Chem. Phys.*; 63, 2544, (1975).
20. Geballe T. H. Menth A., Di Salvo F. J., *Phy. Reulett*, 27, 6, 314-G., (1971).
21. Gennes P. G., " Superconductivity of Metals and Alloys ", Ed. Benjamin, (1966).
22. Ginzburg V. L., *Contemp Phys.*, 9, 4, 355-374, (1968).
23. Ginzburg V. L., *Annual Rev. Mat. Science*, 2, 633-696, (1972)
24. Glover III R. E. Sherrill M. D., *Phys. Rev. Lett*, 5, 6, 248, (1960).
25. Grin R. E., " Clay Mineralogy ", Mc. Graw Hill, 275-278, (1968).
26. Halbert T. R., Johnstone D. C., Scalon J. C., *Physica B + C* 99, 128, (1980).
27. Harold S., " Chemical Transport Reactions ", Academic Press, N. Y., (1964).
28. Hulm J. K., Mattias B. T., *Phys. Today*, 34, (1981).

29. Jelliken F., *Less Common Metals*, 4, 9, (1962).
30. Kanamarov F., Shimada M., *Solid State Chem.* I, 1 (1973).
31. Kikkawa S., *Chem Soc. Jpn.*, 52, 963 (1979).
32. Kleinstein A., *J. Inorg. Chem.*, 33, 405, (1971).
33. Little W., *Scientific American*, 212, 21, (1965).
34. Lynton E. A., "Superconductivity", Ed. Methuen, 3a. Ed. (1969).
35. Matthias B. T., Geballe T. H. y Compton V. B., *Rev. Mod. Phys.* 35, 1 (1963).
36. Matthias B. T., *Scientific American*, 12, 415, (1957).
37. Maxwell E., *Phys, Rev.*, 78, 477 (1950).
38. Meyer S. F., Howard R. E., Acrivos J. V., *J. Chem. Phys.*, 62, 441 (1975).
39. Nitsche R., *J. Phys, Chem., Solids (supp)*, 1, 28, (1967).
40. Omloo W. P. T. A., Jellinek F., *J. Less Common Metals*, 20, 121, (1970).
41. Onnes H. K., *Akad Van Wetenschappen*, 14, 113, 818, (1911).
42. Oró J., Guidry C. L., *Nature*, 186, 156, (1960).
43. Oró J., Guidry C.L. *Arch. Bio. Chem. Biophys.*, 93, 166 (1961).

44. Osiecki J. H., Di Salvo F. J., J. of Chem. Phys., 55, 3525, (1971).
45. Richardson R. V., " Systematic Materials Analysis", Vol. IV, Material Science Series. Academic Press., 343-405, (1978).
46. Rouxel J., " Layered Materials and Intercalates ", Bruggen V., Eds. Amsterdam, Holanda, pp3-11, (1980).
47. Rudolf W., Chemia 19, 489, (1965).
48. Rudolf W. y Sich H. Y., Angew Chem 71, 724, (1959).
49. Sacconi L., G 177, Chim. Ital., 83, 84, (1953).
50. Sadtler Stanford Spectra, " Evaluated Infrared Reference Spectrum ", 8351 (1976).
51. Saito Y., Makino M., Yamazoe S., Denki Kag., 45, No. 12, 746, (1977).
52. Solin S. A., Physica B + C, 99, 443, (1980).
53. Schollborn R., Sernetz F., Mater Res. Bull, 9, 1597, (1974).
54. Schoenberg J. R., " Superconductivity ", Cambridge U. P., Ed. (1952).
55. Schönberg N., Acta Metallurgy, 2, 427, (1954).
56. Schrieffer J. R., " Theory of Superconductivity ", N.Y., (1964).
57. Tenhunen A., Acta Chem., 26, 1291, (1977).

58. Theng B. K., " The Chemistry of Clay Organic Reactions ", Adam Hilger, London, 275, (1974).
59. Timmerhans W., O'Sullivan J., " Conf. Proc. of Low Temperature Physics Conference ", Hammel eds., Vol. II, N.Y., p.3, (1974).
60. Thompson A. H., Nature, 251, 492, (1974).
61. Ubbelohde A. R., " Intercalation Compounds of Graphite ", Proc. Franco American Conf., La Napoule France, (1977).
62. Vanderberg - Voorhoeve J. M., " Physics and Chemistry of Layered Materials ", P. A. Lee eds., vol. 4, Holanda, (1977).
63. Weast R. C., " Handbook of Chemistry and Physics ", 49 Ed. The Chemical Rubber Co. p c-341, (1968).
64. Weiss A. y Ruthardt R., Naturfor Sch. Ser. B., 24, 256, 355 y 1066, (1969).
65. Whittingham M. S., Pros. in solid State Chem., 12, 41, (1978).
66. Whittingham M. S. y Chianelli R., 57, 569, 1691, (1980).
67. Wilson J. A. y Yoffe A. D., Adv in Phys., 18, 193, (1969).
68. Wycoff R. W. G., " Crystal Structures ", 2a. Ed., Interscience Publishers, Vol. I, II y III, (1963).