

Cadernos Lab. Xeolóxico de Laxe  
Coruña. 2000. Vol. 25, pp. 173-176

## Fosfitos de manganeso híbridos inorgánico- orgánicos con estructura laminar

### Inorganic-organic hybrid manganese phosphites with laminar structure

S. FERNÁNDEZ-ARMAS (2), J.L. PIZARRO (1), J.L. MESA (2), M.I. ARRIORTUA (1),  
T. ROJO(2).

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología

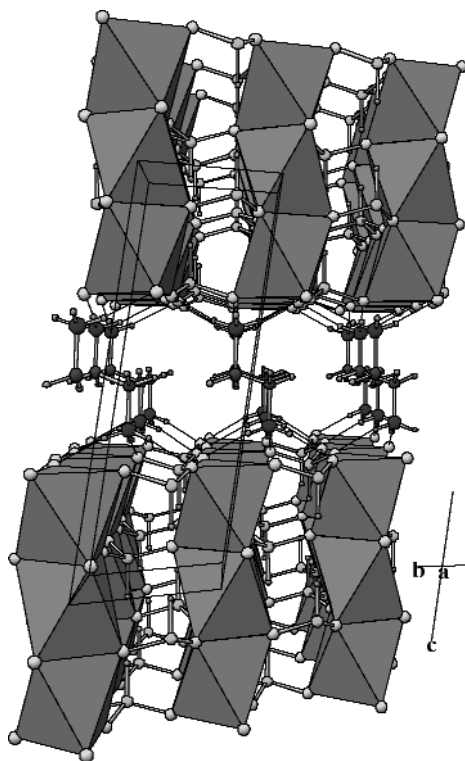
(2) Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Univ. del País Vasco/EHU, Apdo. 644,  
48080-Bilbao, España.

Durante los últimos años, nuestro equipo de investigación ha realizado la síntesis, estudio estructural y de las propiedades físicas de compuestos basados en el apilamiento de entidades octaédricas  $MO_6$  y tetraédricas  $TO_4$ . En este sentido, se han determinado las estructuras cristalinas de diversos fosfatos, arseniatos y fosfitos de metales de transición. Asimismo, se han caracterizado sus propiedades espectroscópicas y magnéticas, interpretándolas sobre la base de las estructuras cristalinas que muestran estos compuestos.

Hemos realizado el estudio estructural de una familia de fosfitos de manganeso híbridos orgánico-inorgánicos, conteniendo diaminas de longitud variable, con fórmula general  $(C_nN_2H_{2n+6})[Mn_3(HPO_3)_4]$  ( $n=2-8$ ). Todos los compuestos se han preparado bajo condiciones hidrotermales suaves: temperatura moderada (menos de  $200^\circ C$ ) y presión autógena generada por el equilibrio agua/vapor en un recipiente cerrado (aproximadamente 7.8bar a  $170^\circ C$ ). Se han utilizado como recinto de reacción recipientes de proilitetrafluoroetileno (*teflón*), protegidos exteriormente por una carcasa de acero que impide su deformación. La duración de las diferentes síntesis ha sido de cinco días. Los compuestos sintetizados se han obtenido en forma policristalina, salvo para  $n=2$  y  $3$ , en los que se obtuvieron cristales de buen calidad. La caracterización de las fases obtenidas se realizó mediante análisis químico, técnicas espectroscópicas (infrarrojo y Raman) y difracción de rayos X en muestra policristalina.

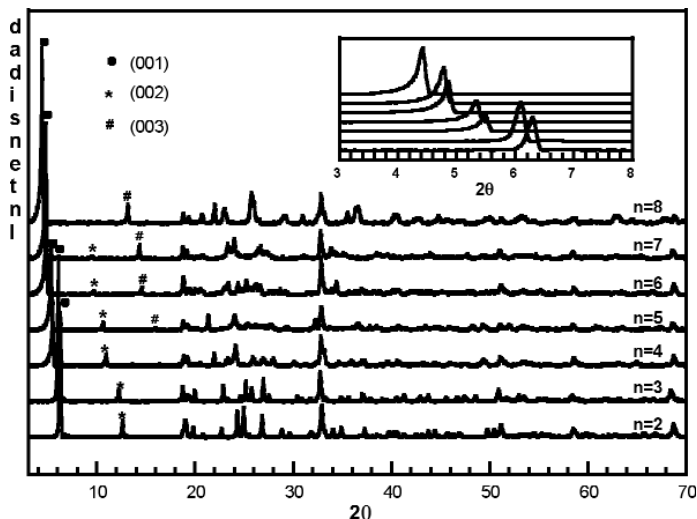
La obtención de monocristales de dos de los compuestos, conteniendo etilendiamina ( $n=2$ ) y diaminopropano ( $n=3$ ), permitió determinar sus estructuras cristalinas (S. Fernández-Armas et al., 2000). Estas fases presentan una estructura lami-

nar, formada por capas inorgánicas aniónicas de fórmula  $[Mn_3(HPO_3)_4]^{2-}$  paralelas al plano cristalográfico (001). Entre estas capas se sitúan los cationes orgánicos, dispuestos perpendicularmente a las láminas inorgánicas, dando cohesión al edificio cristalino tridimensional mediante la formación de enlaces de hidrógeno con dichas capas. Dentro de la capa inorgánica, los átomos de manganeso se disponen enlazados a los átomos de oxígeno de los grupos fosfito, en un entorno de coordinación octaédrico. Tres de estos octaedros comparten caras, dando lugar a la formación de entidades triméricas lineales de composición  $[Mn_3O_{12}]$ , separadas dentro de la capa por los grupos  $(HPO_3)$ .



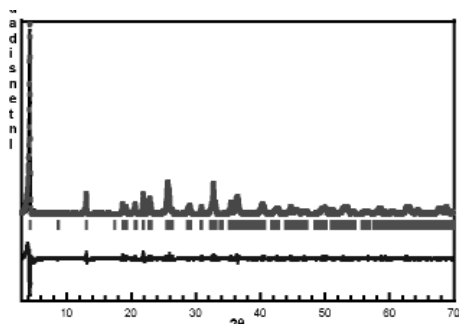
Los cationes orgánicos se disponen de manera que los enlaces C-N son perpendiculares a las capas inorgánicas, quedando los tres átomos de hidrógeno de los grupos  $-\text{NH}_3$  terminales orientados adecuadamente para la formación de enlaces de hidrógeno fuertes y casi lineales. La incorporación en la estructura cristalina de

estos compuestos de diaminas con número de carbonos comprendido entre 2 y 8, ocasiona un incremento en el espaciado basal,  $d_{001}$ . Este incremento puede ser evaluado analizando los diagramas de difracción en muestra policristalina de las diferentes fases.



El análisis del perfil completo del diagrama de difracción (J. Rodríguez-Carvajal, 1998) ha permitido determinar con precisión el espaciado basal  $d_{001}$  para cada compuestos de la familia. Si se representan gráficamente estos espaciados frente al número de carbonos de la molécula hidrocarbonada, se observa que el espaciado aumenta siguiendo dos incrementos distintos, según se pase de  $n$  par a  $n$  impar, o viceversa. Esto puede interpretarse como consecuencia de una distinta disposición de los átomos de carbono entre las fases que contienen aminas con número de átomos de carbono par e impar. Se discutirán las diferentes posibilidades de disposición

de las moléculas orgánicas en las estructuras de estos compuestos, proponiéndose un modelo de conformación que permite interpretar satisfactoriamente los datos experimentales obtenidos.



Nº de átomos de carbono	2	3	4	5	6	7	8
$d_{(001)}(\text{Å})$	14.05	14.47	16.15	16.65	18.31	18.58	20.32

## BIBLIOGRAFÍA

- FERNÁNDEZ-ARMAS, S., MESA, J.L., PIZARRO, J.L., LEZAMA, L., ARRIORTUA, M.I., OLAZCUAGA, R., ROJO, T. (2000) *Chem. Mater.*, en prensa.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL, J.: Program for Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns; (1998).