

# CARACTERIZACION DE LOS PENTACIANONITROCIL-FERRATOS DE Mn, Cu Y Fe CON EI, EPR Y MAMMAS

H. Montiel-Sánchez<sup>1</sup>, G. Alvarez-Lucio<sup>2</sup>, R. Zamorano-Ulloa<sup>3</sup>, E. Reguera<sup>4</sup> y R. Valenzuela<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México, D.F

<sup>2</sup>Departamento de Ciencia de Materiales

<sup>3</sup>Departamento de Física, Escuela Superior de Física y Matemáticas, Instituto Politécnico Nacional, U. P. "Adolfo L. Mateos", Instituto Politécnico Nacional S/N, Zacatenco, México, D. F.

<sup>4</sup>Facultad de Física, Universidad de La Habana, San Lázaro y L, Ciudad de La Habana, Cuba

## RESUMEN

Los pentacianonitrosilferratos ( $M[Fe(CN)_5 NO] \cdot 2H_2O$  ( $M = Fe, Cu, Mn$ )) son compuestos con dipolos permanentes generados por la presencia del enlace NO-Fe. El estudio de estos compuestos es motivado por el acoplamiento a frecuencias de microondas, el cual genera una descomposición química total del material. Se analiza con Espectroscopia de Impedancias (EI) los posibles procesos de polarización derivados de los dipolos permanentes, en el intervalo de frecuencias 5 Hz -13 MHz en función de la temperatura (300-750 K). Además, se efectúa la caracterización de estos materiales con las técnicas MAMMAS (Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy) y EPR (Electron Paramagnetic Resonance), variando la temperatura en el intervalo de 300 K a 77 K.

## ABSTRACT

The pentacyanonitrosylferrates ( $M[Fe(CN)_5 NO] \cdot 2H_2O$  ( $M = Fe, Cu, Mn$ )) are compounds with permanent dipoles generated by the presence of the bonding NO-Fe. The study of these compounds is motivated by the joining to frequencies of microwaves, which generates a total chemical decomposition of the material. It is analyzed with Impedances Spectroscopy (IE) the possible derived polarization processes of the permanent dipoles, in the interval of frequencies 5 Hz -13 MHz of the temperature (300-750 K). Also, the characterization of these materials is made with the technical MAMMAS (Magnetically Modulated Microwave Absorption Spectroscopy) and EPR (Electron Paramagnetic Resonance), varying the temperature in the interval from 300 K to 77 K.

## 1. INTRODUCCION

Los pentacianonitrosilferratos pertenecen a la familia de los cianuros nitrosilos mixtos, ( $[M(NO)(CN)_5]^{n-}$ ), estos compuestos se forman mediante la donación del ion nitrosilo ( $NO^-$ ) a un átomo metálico con retrodonación  $\pi$  M-N, por lo que se forman enlaces  $\pi$  M-NO muy fuertes debido a la energía del ligando.

La presencia del puente M-NO en estos compuestos es muy importante dado que el enlace metal-ligando es consecuencia de una transferencia electrónica. Generalmente este puente es lineal (alineado a  $180^\circ$ ), siempre que no se generen simetrías axiales en el enlace que puedan inducir cambios leves del ángulo de coordinación [1].

El ion  $CN^-$  tiene la capacidad de formar complejos en soluciones acuosas con iones de metales de transición con configuraciones de bajo y alto espín, mediante enlaces  $\pi$  M-CN, aceptando la densidad electrónica del metal en sus orbitales  $\pi$ . Dado que el  $CN^-$  es nucleófilo, no presenta la retrodonación  $\pi$  para justificar la estabilidad de sus complejos con metales de transición [1,2], esto es consecuencia de la disminución de la repulsión electrón-electrón debida a la formación de orbitales moleculares complejos M-CN (efecto nefelauxético), y como

resultado se induce una alta distorsión tetragonal (efecto trans).

Los pentacianonitrosilferratos son complejos octaédricos (5 ligantes CN y un NO), en los cuales se presentan isómeros trans. Se presenta una deformación en los  $M[Fe(CN)_5 NO] \cdot 2H_2O$  ( $M = Fe, Cu, Mn$ ) debida a la naturaleza de los iones  $NO^-$  y  $CN^-$ , en consecuencia se genera un dipolo eléctrico permanente local en estos compuestos.

Recientemente se ha encontrado que la presencia de los dipolos induce un acoplamiento de estos compuestos con ondas electromagnéticas en diferentes intervalos de frecuencias [3,4].

El metal de transición que se coordina con el ion  $[Fe(NO)(CN)_5]^{n-}$  determina las posibles propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas del material. Los pentacianonitrosilferratos poseen un metal de transición divalente en alto espín. Por lo que en estos compuestos existe una competencia entre la energía que absorbe el dipolo permanente y la energía de intercambio de los momentos magnéticos existentes.

En este trabajo se presenta un estudio magnético a frecuencias de microondas (EPR y MAMMAS), así como una caracterización de las propiedades

eléctricas en función de la frecuencia (EI) de los pentacianonitrosilferratos  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (NpFe),  $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (NpMn), y  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (NpCu), todos estos estudios se realizaron en función de la temperatura.

## 2. METODO EXPERIMENTAL

Los pentacianonitrosilferratos se obtienen a partir de una mezcla de solución acuosa del Nitroprusiato de Sodio (NpNa) y el sulfato o cloruro del metal de transición [5,6]; produciendo precipitados que se lavan con agua destilada, se filtran y secan bajo condiciones ambientales.

Para realizar las mediciones de EI el equipo empleado fue un Analizador de Impedancias HP419A, operando en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz, con voltaje constante de 1 Volt. Sobre pastillas de cada uno de los pentacianonitrosilferratos se colocaron electrodos de oro con pintura de plata. La variación de la temperatura se llevó a cabo en un horno eléctrico. El intervalo de temperaturas investigado fue de 300-523 K para NpFe y NpCu, y de 300-750 K para el NpMn.

Las mediciones EPR de los pentacianonitrosilferratos en polvo, fueron realizadas en banda X en un espectrómetro JEOL JES-RES 3X, operando a un campo de modulación de 100 kHz y equipado con un accesorio de baja temperatura para banda X. Los espectros EPR en banda X fueron obtenidos variando la temperatura de 300 K a 77 K, el barrido de campo magnético fue de 0-5000 Gauss para el NpCu y NpFe, y de 0-8000 Gauss para el NpMn.

La investigación en la absorción modulada de microondas fue realizada usando el espectrómetro EPR adecuadamente modificado [7,8], en banda X, a una potencia incidente de 2 mW. La respuesta MAMMAS fue registrada a un valor de campo magnético DC de 600 Gauss y AC de modulación de 4 Gauss a 100 KHz, las muestras fueron enfriadas lentamente ( $\sim 0.5$  K/min) a partir de 300 K.

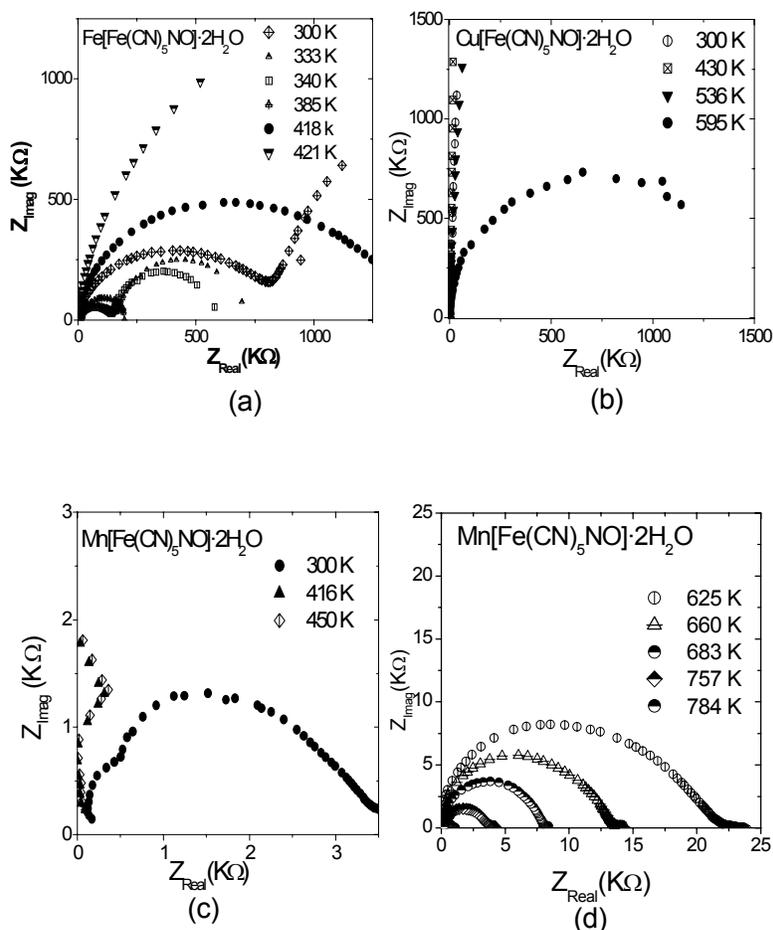
## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los análisis por difracción de rayos X de los materiales estudiados muestran una estructura similar a las reportadas en la literatura [5]. Esto es, el NpFe y NpMn presenta una estructura cúbica centrada en las caras, y el NpCu tiene una estructura de tipo tetragonal.

## 3.1 Espectroscopia de Impedancias

Las curvas obtenidas por EI de los pentacianonitrosilferratos de Fe, Mn y Cu se muestran en la Figura 1. A temperatura ambiente la respuesta eléctrica depende de la presencia del  $\text{M}^{2+}$  y del ligando M-NO en el compuesto  $\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Fe, Mn y Cu) [4, 9]. Esto sugiere que el metal transición en estado divalente presente en estos compuestos afecta a sus propiedades eléctricas y magnéticas por la presencia de electrones desapareados.

En la gráfica del NpFe a 300 K se forman dos semicírculos (Figura 1(a)) correspondientes a la frontera de grano y al grano, de acuerdo a las capacitancias calculadas que se registran en la Tabla I. En el intervalo de temperatura de 300-385 K se observa una disminución de la respuesta del grano y un aumento en la conductividad en las fronteras de grano. A 418 K se tiene únicamente la contribución de las fronteras de grano y para temperaturas mayores de 418 K la resistencia es tan alta que es imposible detectar el comportamiento eléctrico.



**Figura 1.** Curvas EI de (a)  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (c) y (d)  $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Los EI del NpMn a 300 K (Figura 1 (c)) presentan un solo semicírculo que muestra el traslape de la respuesta de los granos con las fronteras de grano. A temperaturas entre 416-477 K la resistencia del material se incrementa de tal forma que no es posible registrar el espectro, sin embargo para temperaturas de 450K a 784K se observa un solo semicírculo debido a las fronteras de grano.

El NpCu presenta un semicírculo a 595 K (Figura 1 (b)), correspondiente a la respuesta de las fronteras de grano, para temperaturas menores la resistencia es muy alta y no se detecta en el sistema.

**Tabla I.** Valores de capacitancias obtenidos con EI para el pentacianonitrosilferrato de  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Temperatura (K)	C <sub>1</sub> (Farads) Grano	C <sub>2</sub> (Farads) Fron. Grano
300	5.425e-11	-----
333	10.44e-9	4.084e-11
340	11.858e-9	4.138e-11
385	13.467e-9	4.143e-11
418	12.391e-9	2.944e-11
421	-----	2.835e-11

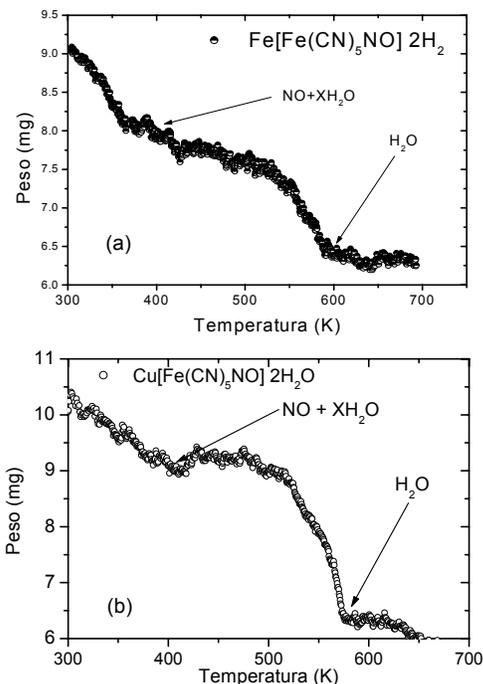
El cambio de la conducción en función de la temperatura de estos materiales, es determinada por la descomposición de los pentacianonitrosilferratos. En la primera etapa de la descomposición, se presenta la liberación total del ligando  $\text{NO}^-$  y la liberación parcial de agua, en la segunda etapa se libera el agua restante del compuesto.

Los análisis termogravimétricos confirman la pérdida de  $\text{NO}^-$  y agua, Figura 2.

Algunos reportes en la literatura [6,9] mencionan que la descomposición química del NpFe a 420 K induce la formación de enlaces  $\text{Fe}^{II} + \text{CN}-\text{Fe}^{2+}$  generando un compuesto similar al azul de prusia ( $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

Esto sugiere que la respuesta eléctrica en los granos es consecuencia directa del enlace  $M-\text{NO}$ , dado que induce la conducción en los granos debida a la transferencia electrónica intrínseca del enlace y que desaparece esta respuesta por efecto de la temperatura al registrarse la pérdida de este ligando.

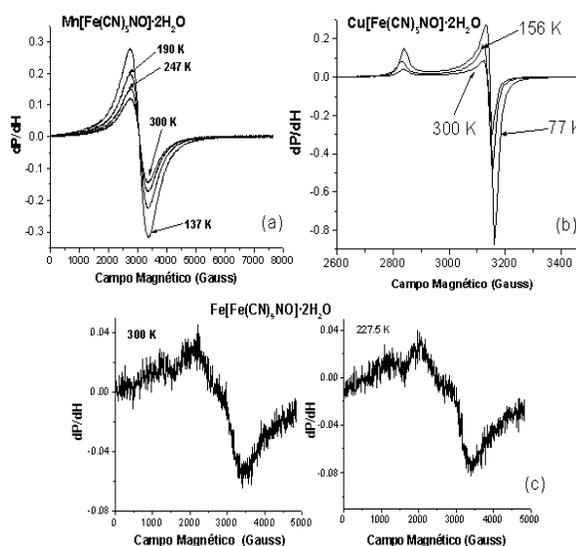
Después de la descomposición química de estos materiales, la conductividad electrónica ocurre principalmente en las fronteras de grano dado que existe una alta resistividad en el grano, resultado de la naturaleza química del ligando  $M-\text{CN}$  y del ion  $\text{CN}^-$ .



**Figura 2.** Termogramas de (a)  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2. Resonancia Paramagnética Electrónica y Absorción de Microondas Magnéticamente Modulada

La Figura 3 muestra las señales EPR del NpMn, NpCu y NpFe como función de la temperatura. La señal EPR en el NpMn, Figura 3(a), consiste en un singlete ancho centrado a  $g = 1.9868$ , acompañado de un ligero ensanchamiento a medida que disminuye la temperatura; lo cual sugiere el establecimiento de una fuerte interacción de intercambio  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ , debida a la alta concentración de espines de Mn.



**Figura 3.** Espectros EPR de (a)  $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y (c)  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El NpCu (Figura 4(b)) muestra una señal típica EPR anisotrópica axial, clásica de compuestos de  $\text{Cu}^{2+}$  [10,11], con  $g_{\parallel} = 2.2493$  y  $g_{\perp} = 2.0096$ . Este comportamiento es debido a la orientación axial de las moléculas del NpCu en una estructura tetragonal a lo largo del eje C de la celda, formándose granos axiales con orientación aleatoria. Al disminuir la temperatura el espectro anisotrópico axial debido al  $\text{Cu}^{2+}$  se conserva, aumentando su intensidad y mejorando su definición.

Los espectros EPR de los compuestos de NpMn y NpCu en el intervalo de 300 K a 77 K, reflejan un comportamiento de acuerdo con el factor de Boltzmann [10,11] de las poblaciones de los niveles energéticos, es decir, la población de los niveles energéticamente más bajos aumenta cuando la temperatura disminuye.

El espectro de resonancia paramagnética electrónica del compuesto  $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  presenta una señal muy débil con  $g = 2.0083$ , lo cual sugiere que existe una pequeña población de  $\text{Fe}^{3+}$  en bajo espín ( $S = 1/2$ ). Esta señal presenta un hombro pequeño en la región de  $g = 3.2484$  debido presumiblemente a  $\text{Fe}^{3+}$  en alto espín ( $S = 5/2$ ). La presencia del  $\text{Fe}^{3+}$  en el NpFe es debida al envejecimiento del material.

La Figura 4 presenta los espectros MAMMAS medidos en los sistemas de NpMn y NpCu, al disminuir la temperatura.

Figura 4. Espectros MAMMAS de

- (a)  $\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y
- (b)  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

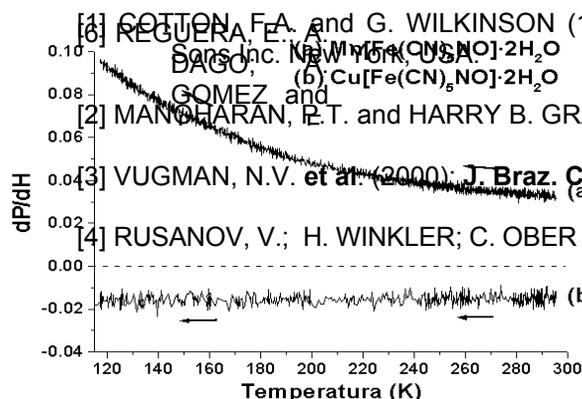
Cabe mencionar que la técnica MAMMAS ha sido empleada con éxito para detectar la transición de fase superconductor [7,8,12], y recientemente se emplea para estudiar transiciones de orden magnético [13,14].

A temperatura ambiente (300 K) presenta un nivel inicial de absorción

[5] REGUERA, E.; J. F. BERTÁN; J. MIRANDA and A. DAGO (1996): **Polyhedron** 15(18), 3139.

#### REFERENCIAS

[1] COTTON, F.A. and G. WILKINSON (1983): "Advanced Inorganic Chemistry" (John Wiley & Sons Inc. New York, USA).  
 [2] MANDHARAN, E.T. and HARRY B. GRAY (1966): **Inorg. Chem.** 5(5), 823.  
 [3] VUGMAN, N.V. et al. (2000): **J. Braz. Chem. Soc.** 11(3), 257.  
 [4] RUSANOV, V.; H. WINKLER; C. OBER and A.X. TRAUTWEIN (1999): **Eur. Phys. J. B** 12, 191.



modulada diferente de cero para el NpMn y NpCu, este nivel inicial es positivo y negativo respectivamente. En el NpMn la absorción modulada va aumentando en forma exponencial creciente hacia niveles positivos conforme disminuye la temperatura, mientras que para el NpCu va disminuyendo ligeramente en forma lineal hacia niveles negativos de absorción. Esto sugiere que el NpMn presenta un ordenamiento magnético al disminuir la temperatura debido a la presencia de espines de  $\text{Mn}^{2+}$ . Debido a su pequeña respuesta MAMMAS se encuentra que el NpCu no presenta ordenamiento magnético.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados de EI permiten establecer que el ligando M-NO induce una polarización por la transferencia electrónica intrínseca del enlace metal-ligando. Las propiedades eléctricas de los pentacianonitrosilferratos son muy sensibles a la temperatura, ya que se descomponen fácilmente en materiales similares al azul de prusia.

Las espectros EPR permiten establecer que el metal de transición divalente de alto espín que se coordina con el ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{1-}$  induce comportamientos magnéticos, debido a la presencia de espines desapareados, como es el caso del NpMn en donde se registra una fuerte energía de intercambio. Los EPR del NpCu permiten establecer un comportamiento paramagnético.

La técnica MAMMAS promete ser una herramienta útil en estudios de comportamientos con orden magnético.

#### AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dra. Pilar Gutiérrez, por sus valiosos comentarios en la discusión del presente trabajo.