

# Escuela de Síntesis de Materiales: Procesos Sol-Gel

## Capítulo 1: Precursores

Temas 1.1 y 1.2

Roberto Candal  
3iA-EHyS-UNSAM



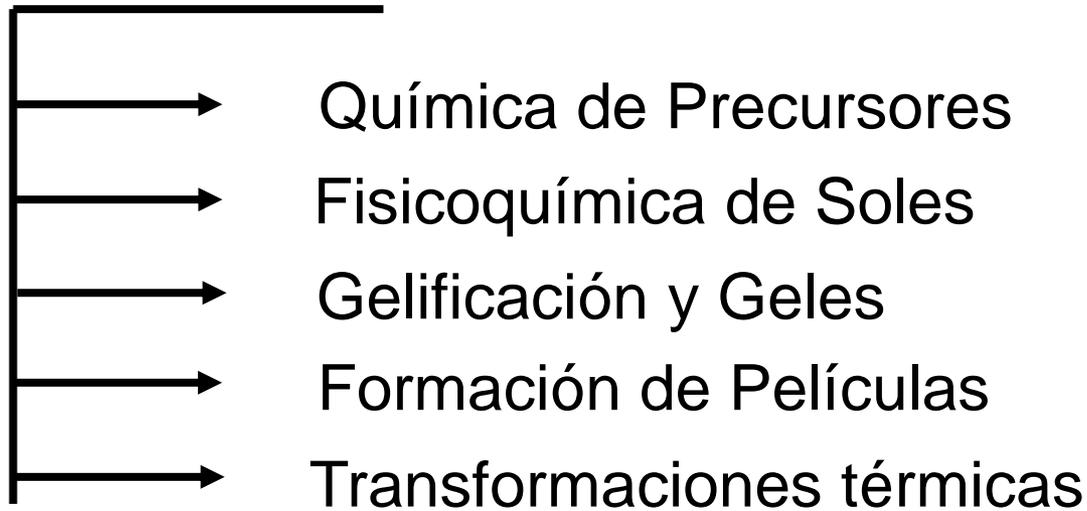
**S O L G E L**

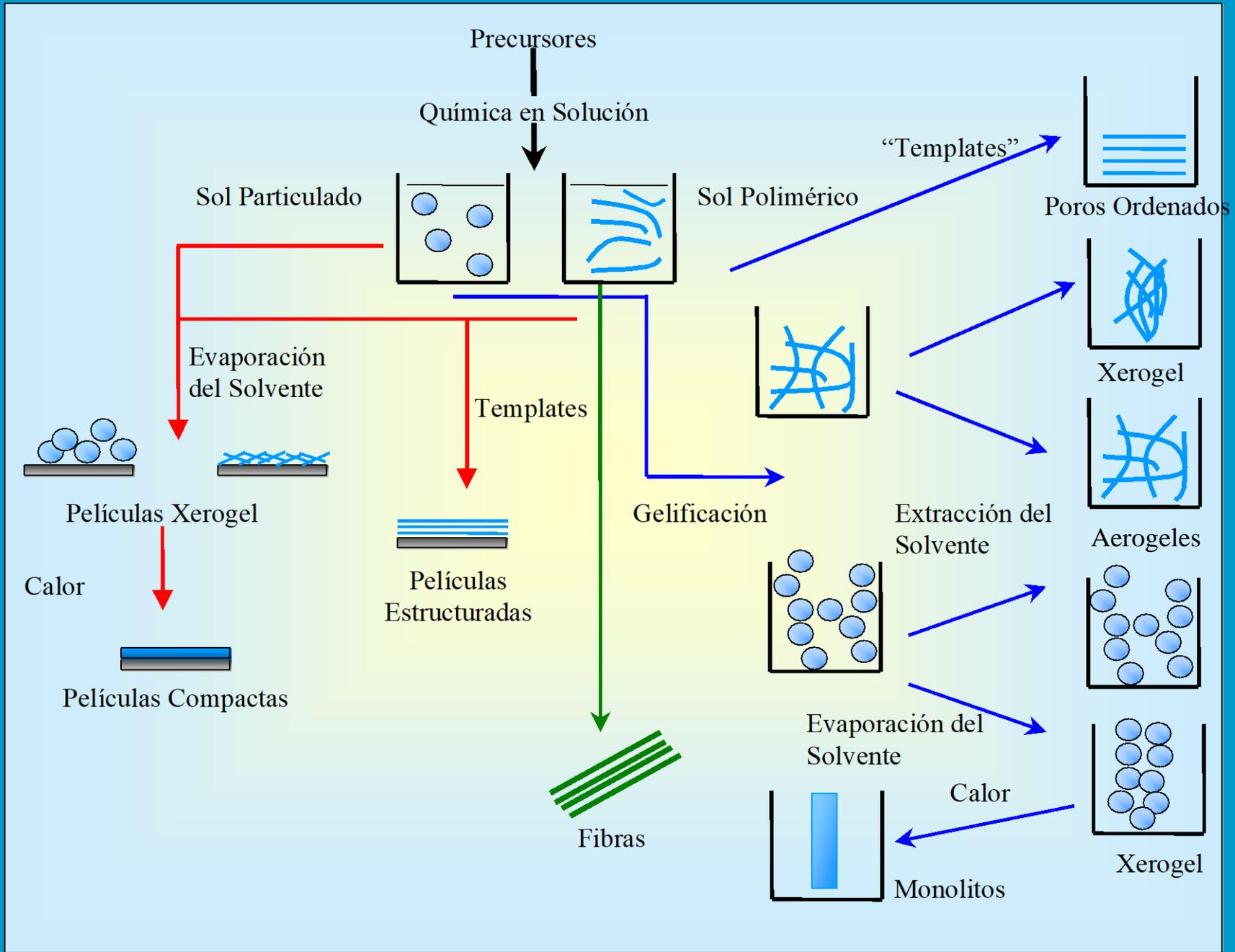
# Proceso Sol Gel

Qué es el proceso Sol-Gel?

Para que se lo utiliza?

Química involucrada en el proceso Sol-Gel





# La Química de las Soluciones Precursoras

**Precursor:** Reactivo que contiene la especie M presente en el Sol Inorgánico

*Sus transformaciones químicas son complejas. Compiten a nivel molecular reacciones que conducen a estructuras abiertas o a sólidos densos*

**Solución precursora:** Precursor + Solvente Adecuado

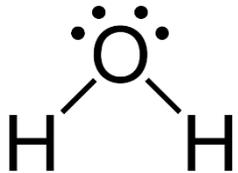
→ Sales:  $M_nA_m$  ( $SnCl_4$ )

→ Alcóxidos:  $M(OR)_m$        $Ti(i-OPr)_4 \equiv Ti(O-CH(CH_3)_2)_4$

→ Otros: organometálicos  $MR_m$

# Solventes

## **Agua:**



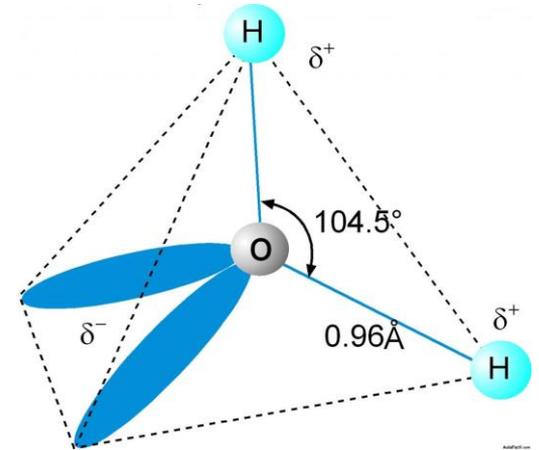
Molécula con  $\mu$  permanente (1,84)

Alta constante dieléctrica  $\epsilon_r = 78,5$

Formación de puente hidrógeno

Autoionización:  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

Cuando los óxidos se disuelven en  $\text{H}_2\text{O}$ , inmediatamente experimentan reacciones de protonación ácido/base



**No acuosos:** Si  $\epsilon_r > 40$  pueden disolver solutos polares

Pueden ser próticos o apróticos

Pueden ser anfotéricos (comportarse como ácidos o base)

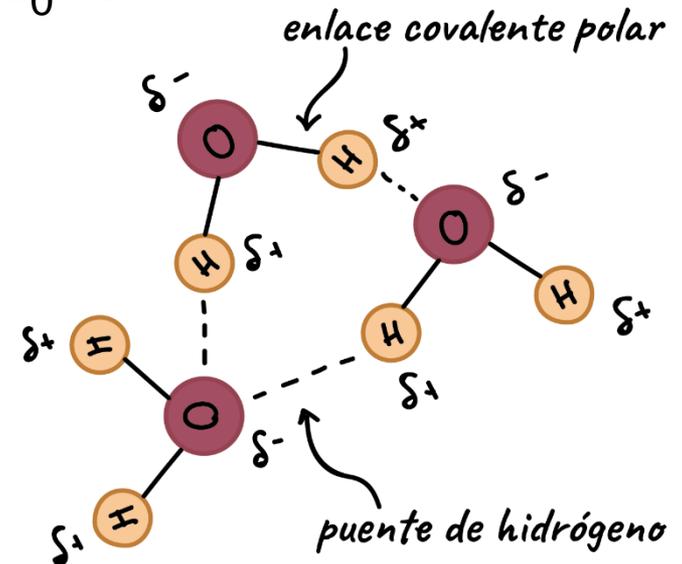
## Un ejemplo para comparar:

Agua:  $\mu = 1,84$  debye;  $\epsilon = 78,5$

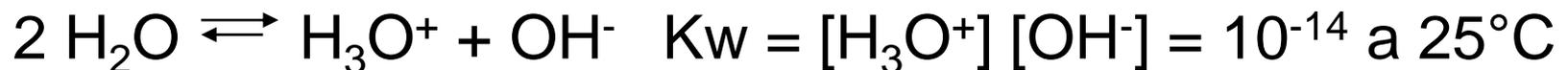
Etanol:  $\mu = 1,69$  debye;  $\epsilon = 24,3$

La elevada  $\epsilon$  del agua debilita la interacción electrostática entre iones:  $F = qq' / 4\pi\epsilon_0\epsilon r^2$

Las moléculas de agua se asocian por puentes hidrógeno  
Tiempo de vida:  $10^{-10}$  s, pero se forman constantemente



H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> se asocian con otras moléculas de H<sub>2</sub>O dando H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> y H<sub>7</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>

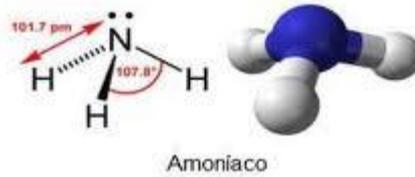
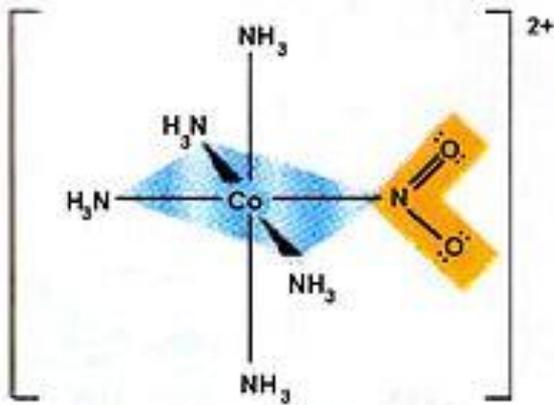


# Agua como solvente o reactivo?

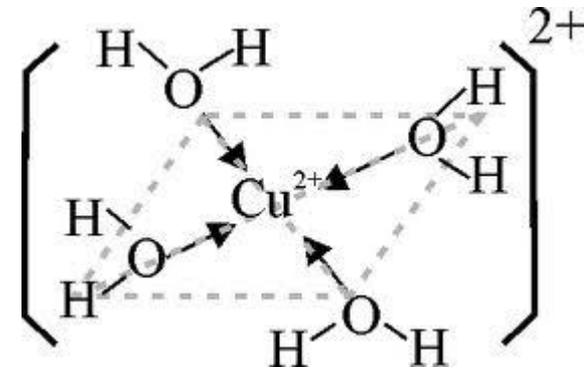
*Los cationes de carga elevada forman complejos verdaderos con el agua*

# Complejos de Coordinación

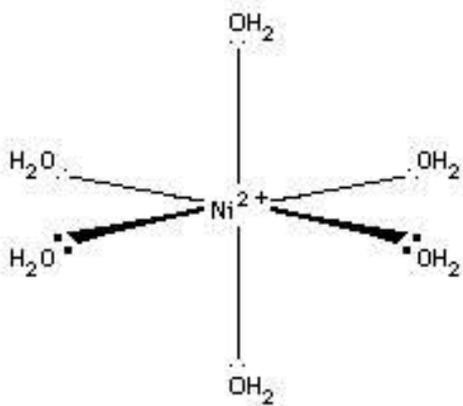
## Breve repaso



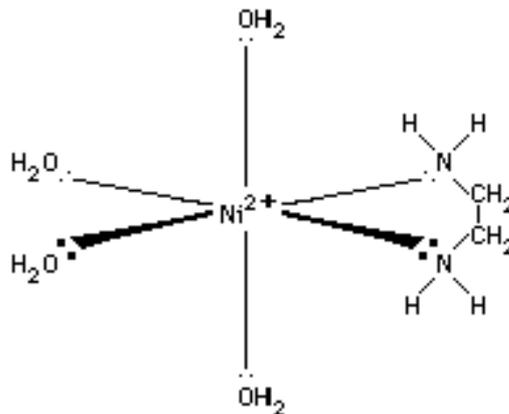
“ligante” típico



Complejo “simple”



Catión hexaaacuoníquel (II)



Quelato  
formado por  $Ni^{2+}$  y  
1,2-diaminoetano



Bloquea posiciones de  
coordinación de agua

# Agua como solvente o reactivo?

***Los cationes de carga elevada forman complejos verdaderos con el agua***

## **Primera esfera de coordinación:**

Los cationes alcalinos tienen una esfera de 6-8 moléculas de agua

Los cationes bi o trivalente de la primera serie de transición son hexacoordinados. En acuerdo con con la teoría de campo cristalino

El agua actúa como donador sigma. La unión tiene caracter covalente

## **Segunda esfera de coordinación**

Esta formada por unas 12 moléculas de agua

La distancia O-O en esta esfera (2,7 Å) es algo menor que en el agua pura (2,9 Å)

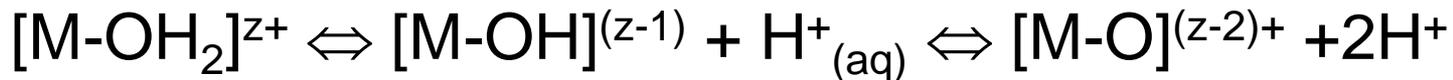
# Propiedades ácido base de iones en solución acuosa:

Hay transferencia de  $e^-$  del  $H_2O$  al  $M$ :  $M \leftarrow OH_2$

La transferencia es mayor cuanto más polarizante es el catión

Se debilita la unión O-H, aumentando la carga + sobre el H.

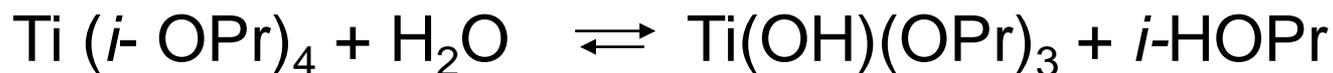
*Las moléculas de agua coordinada son ácidos más fuertes que en el solvente en sí mismo !!*



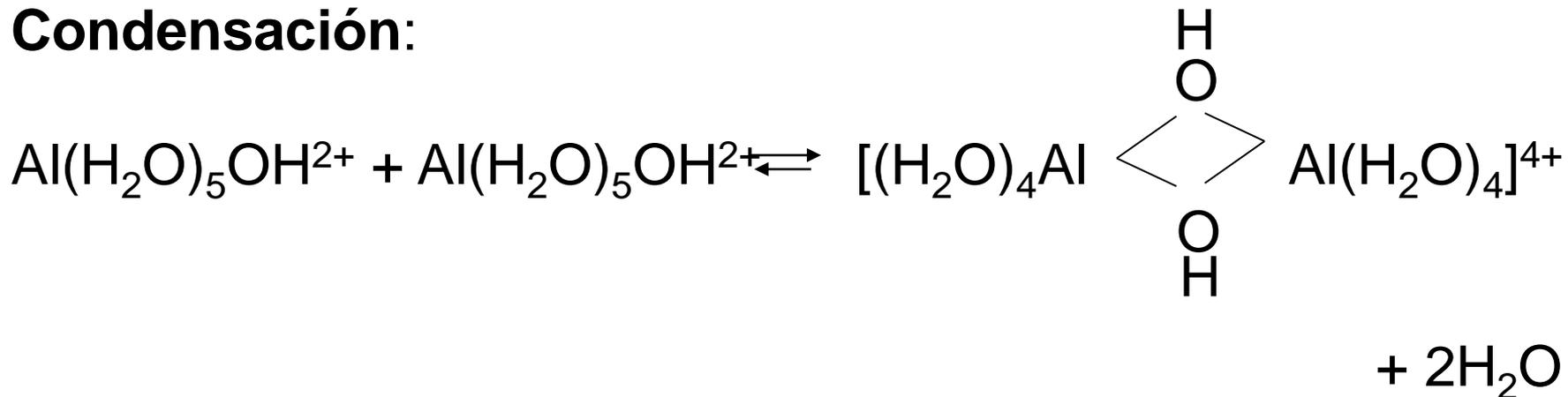
# Reacciones de los precursores

Reacciones que conducen a la formación de soles

## Hidrólisis:



## Condensación:



# Transformación de los precursores en solución: Fundamentos

## El modelo de la carga parcial (Henry , Livage, 1988)

La extensión con la que ocurren los procesos anteriores puede estimarse con el modelo de la carga parcial.

### ***Propiedades ácido/base de acuocomplejos:***

depende de la polarización del agua de coordinación

### ***Reactividad de complejos en reacciones nucleofílicas:***

depende de la polaridad de la unión.

### ***Predicción de reacciones:***

conocer la distribución de la densidad electrónica en los compuestos químicos dada por la carga parcial sobre los distintos átomos individuales.

***Todo esto está de alguna manera relacionado con la “electronegatividad”***

# Algo sobre electronegatividad...

**Electronegatividad:** es una medida de la habilidad de un átomo presente en una molécula para atraer electrones

El potencial químico de los electrones está dado por:

$$\mu_e = (\delta E / \delta n_e)$$

Llamemos  $n_e = N$  para facilitar la notación

$$E(N) \approx E(Z) + (N-Z)(\delta E / \delta N) + [(N-Z)^2/2!](\delta^2 E / \delta N^2)$$

*Si  $I$  = energía primera ionización:*

$$I \approx E(Z-1) - E(Z) = -(\delta E / \delta N) + (1/2)(\delta^2 E / \delta N^2)$$

*A = afinidad electrónica*

$$A \approx E(Z) - E(Z+1) = -(\delta E / \delta N) - (1/2)(\delta^2 E / \delta N^2)$$

$$1/2(I + A) \approx \text{?????}$$

$1/2(I + A) \approx -(\delta E / \delta N) = -\mu_e = \chi_a$  Se define como ***electronegatividad*** (Iczkowski-Margrave, 1961)

Esta definición introduce la ***electronegatividad*** como un ***potencial químico***:

“En cualquier sistema de átomos en estado de no-equilibrio, debe haber un flujo de densidad electrónica desde las regiones de alto potencial a las de bajo potencial”

En realidad es la electronegatividad absoluta, que se aplica a átomos aislados. Indica la dirección del flujo de electrones entre dos átomos, reflejando la reactividad de átomos libres

La **dureza** de un átomo (Pearson, 1963) se define como:

$$\eta_a = (1/2)(\delta\mu/\delta N) = (1/2) (\delta^2 E / \delta N^2) = (1/2)(I-A)$$

La dureza refleja la resistencia del potencial químico de los electrones a un cambio en el número de electrones alrededor del átomo.

Como  $E \propto q^2/r$ , la dureza es  $\propto r^{-3}$

***A medida que un sistema se confina en un espacio su dureza aumenta y su polarizabilidad disminuye***

# Definiciones y Fundamentos del Modelo:

• Cuando 2 elementos se combinan hay transferencia parcial de electrones por lo que cada uno adquiere una carga parcial positiva o negativa:  $\delta_i$ .

• La *electronegatividad absoluta* de un átomo puede definirse como:  $\chi^a = -\mu_e^a = 1/2(I+A)$

• La *dureza* se expresa como:

$$\eta_i^a = \frac{1}{2} \left( \frac{\delta\mu}{\delta N} \right) = \frac{1}{2} (I - A) = k \sqrt{\chi_i^a}$$

• En un **compuesto químico** la  $\chi$  depende de la carga parcial del átomo según:

$$\chi_i = \chi_i^a + \eta_i^a \delta_i$$

Lo cual proviene de:

$$\mu_e(i) = \mu_e^a(i) - \eta_i^a(\delta n_e)$$

$\eta_i^a(\delta n_e)$  *refleja la desviación del estado estándar por la variación de carga*

$$\eta_a = (1/2)(\delta\mu/\delta N)$$

## • Principio de Igualación de la Electronegatividad

- i) El átomo más electronegativo adquiere carga parcial negativa. Su electronegatividad disminuye.
- ii) El átomo menos electronegativo adquiere carga parcial positiva. Su electronegatividad aumenta.
- iii) La electronegatividad de cada átomo converge a un valor medio  $\chi$  indicando que se llegó al equilibrio y la transferencia de  $e^-$  se completó.

## Consecuencia de relacionar $\chi$ con $\mu_e$ :

- *Los valores relativos de  $\chi$  gobiernan la dirección de transferencia de  $e^-$*
- *La intensidad de la transferencia está gobernada por  $\eta$*

## Generalización del Modelo :

En estructuras atómicas complejas las transferencias electrónicas involucradas se frenan cuando cada átomo de la combinación obtuvo un valor medio de  $\chi$ , que resulta la  $\chi$  del grupo.

Para alcanzar ese equilibrio, por ejemplo, un  $H^+$  puede dejar la molécula si su carga parcial alcanza  $\delta(H^+) = 1$ , un anion  $X^-$  si su  $\delta(X^-) = -1$  o una molécula  $HX$  si su  $\delta(HX) = 0$

# Transformación de los precursores en solución: Algunos Detalles

## 1) Dependencia de la electronegatividad con la carga

- i) Cambios atómicos en tamaño y forma debido a efectos covalentes (potencial electrónico):  $\chi^a + \Delta\chi$
- ii) Potencial electrostático debido a transferencia de **e-** por las uniones:
  - Carga  $\delta_i$  sobre átomo i:  $(\eta^a_i + \Delta\eta) \delta_i$
  - Carga  $\delta_{ij}$  sobre átomos vecinos a distancia  $R_{ij}$ :

$$\sum_j \frac{\delta_{ij}}{R_{ij}}$$

**Resulta:**

$$\chi_i = \chi_i^a + \Delta\chi + (\eta_i^a + \Delta\eta)\delta_i + \sum_{j \neq i} \frac{\delta_j}{R_{ij}}$$

## 2) Cálculo de $\chi$ media

Las electronegatividades tipo Mulliken consideran el entorno atómico (*el átomo en combinación química*) y permiten aproximar:

$$\chi^* = \chi^a + \Delta\chi \quad \eta^* = \eta^a + \Delta\eta$$

Electronegatividad Allred-Rochow

$$\chi \propto z_{\text{eff}}/r^2 \quad \text{y} \quad \eta = k[\chi]^{1/2} \quad k=1,36$$

$\chi$  se aproxima como:  $\chi_i = \chi_i^* + \eta_i^* \delta_i$

En el equilibrio:  $\chi_i = \chi$

Además:

$$\delta_i = \frac{\chi - \chi_i^*}{\eta_i^*}, \quad \sum \delta_i = z$$

*Considera el estado de valencia, la forma y la polarización promedio*

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}}$$

$$\sum \delta_i = \sum \frac{x - x_i}{k\sqrt{x_i}} = z$$

$$\sum \frac{x - x_i}{\sqrt{x_i}} = \sum \left( \frac{x}{\sqrt{x_i}} - \frac{x_i}{\sqrt{x_i}} \right) = kz$$

$$\sum \frac{x}{\sqrt{x_i}} - \sum \sqrt{x_i} = kz \qquad x \sum \frac{1}{x_i} = kz + \sum x_i$$

$$x = \frac{\sum \sqrt{x_i} + kz}{\sum \frac{1}{\sqrt{x_i}}}$$

# Electronegatividades Allred-Rochow

H 2.10																	He 3.20
Li 0.97	Be 1.57											B 2.02	C 2.50	N 3.07	O 3.50	F 4.10	Ne 5.10
Na 1.01	Mg 1.29											Al 1.47	Si 1.74	P 2.11	S 2.48	Cl 2.83	Ar 5.10
K 0.91	Ca 1.04	Sc 1.23	Ti 1.32	V 1.56	Cr 1.59	Mn 1.63	Fe 1.72	Co 1.75	Ni 1.80	Cu 1.75	Zn 1.66	Ga 1.82	Ce 2.00	As 2.20	Se 2.50	Br 2.69	Kr 3.10
Rb 0.89	Sr 0.99	Y 1.19	Zr 1.29	Nb 1.45	Mo 1.56	Tc 1.67	Ru 1.78	Rh 1.84	Pd 1.85	Ag 1.68	Cd 1.60	In 1.49	Sn 1.89	Sb 1.98	Te 2.15	I 2.33	Xe 2.60
Cs 0.87	Ba 0.89	Lant	Hf 1.36	Ta 1.50	W 1.59	Re 1.88	Os 1.99	Ir 2.05	Pt 2.00	Au 2.02	Hg 1.80	Tl 1.60	Pb 1.92	Bi 2.03	Po 2.12	At 2.28	Rn 2.30
Fr 0.86	Ra 0.95	Uran															
		Lant	La 1.18	Ce 1.17	Pr 1.18	Nd 1.19	Pm 1.20	Sm 1.20	Eu 1.13	Gd 1.27	Tb 1.24	Dy 1.26	Ho 1.28	Er 1.30	Tm 1.30	Yb 1.24	Lu 1.36
		Uran	Ac 1.12	Th 1.24	Pa 1.22	U 1.24	Np 1.22	Pu 1.24	Am 1.25	Cm 1.20	Bk 1.20	Cf 1.20	Es 1.20	Fm 1.20	Md 1.20	No 1.20	Lw 1.20

### 3) Cálculo de $\chi$ para el agua a pH = 7

A pH = 7  $H^+$  y  $OH^-$  están muy diluídos y podemos tomar  $z = 0$

$$\chi_H^* = 2,1$$

$$\chi_O^* = 3,5$$

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36z}{\sum_i \frac{1}{\sqrt{\chi_i^*}}}$$

$$\chi_{H_2O} = \frac{2\sqrt{\chi_H^*} + \sqrt{\chi_O^*}}{\frac{2}{\sqrt{\chi_H^*}} + \frac{1}{\sqrt{\chi_O^*}}} = 2,491$$

## 4) Relación pH electronegatividad

El  $H^+$  solvatado en agua corresponde a  $H_9O_4^+$ .

El  $H^+$  está deslocalizado entre los Hs del  $H_2O$  (pH ácido).

La ecuación de Nerst da el potencial químico de los  $H^+$ :

$$\mu(H^+) = \mu^\circ(H^+) - 0,06 \text{ pH}$$

A pH = 0 podemos tomar como especie de referencia  $H_9O_4^+$

A nivel microscópico:  $\mu_e = -\chi$ ,

Por lo que:  $\mu_H = -k \chi_H$  y  $\mu^\circ_H = -k \chi_{(H_9O_4^+)}$

Resulta:  $\chi_H = \chi_{(H_9O_4^+)} + (0,06/k) \text{ pH}$ ;  $\chi_{(H_9O_4^+)} = 2,631$

A pH = 7  $\longrightarrow$   $\chi_H = \chi_S = \chi_{H_2O} = 2,491$

$$k = \frac{0,06 \text{ pH}}{(\chi_{H_2O} - \chi_{H_9O_4^+})} = \frac{0,06 \times 7}{2,491 - 2,631} \cong -3$$

$$\chi_H = 2,631 - 0,02 \text{ pH}$$

# Sales metálicas en solución

Usualmente el solvente es agua (pero no siempre).  
Ocurre disociación:



Primero se solvata  
con las moléculas  
de agua

A veces hay que eliminarlo  
(impureza). Otras, dirige las  
transformaciones químicas

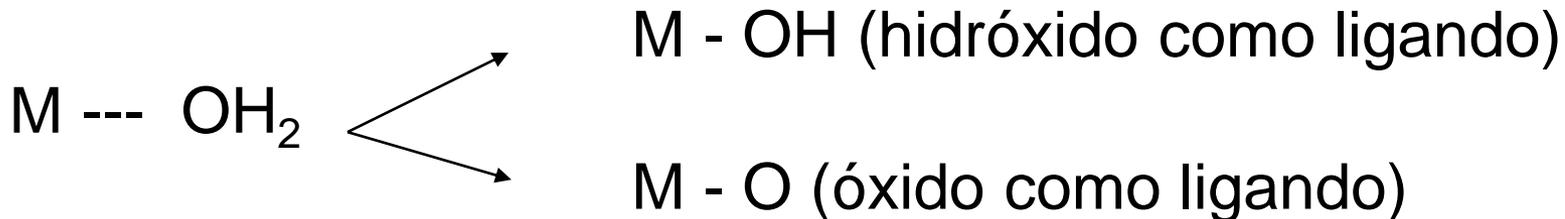
## Solvatación del $M^{m+}$

Primero es la fase de solvatación:  $N = 4-8$  (n° de coordinación)  
para  $H^+$   $N = 4$ ,  $Al^{3+}$   $N = 6$

Consecuencia de la naturaleza polar del agua.

## Hidrólisis

Es la desprotonación del catión metálico solvatado.  
Consiste en la pérdida de un protón de una o más de las moléculas de agua que rodean el metal.

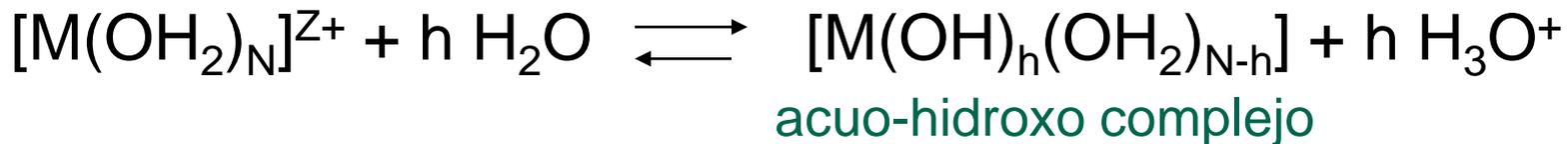


## Formación de OH<sup>-</sup> como ligando

Predomina cuando el metal es un ácido y el agua actúa como base de Lewis.

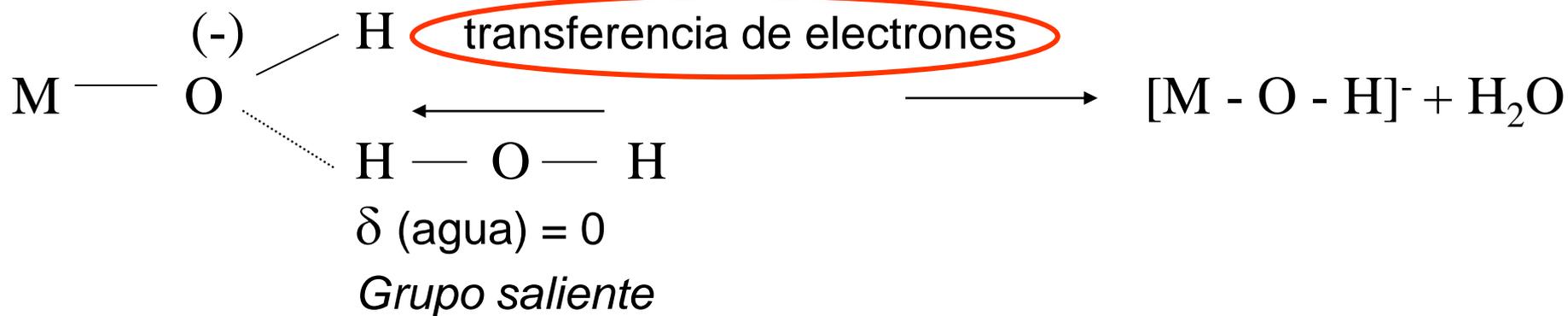
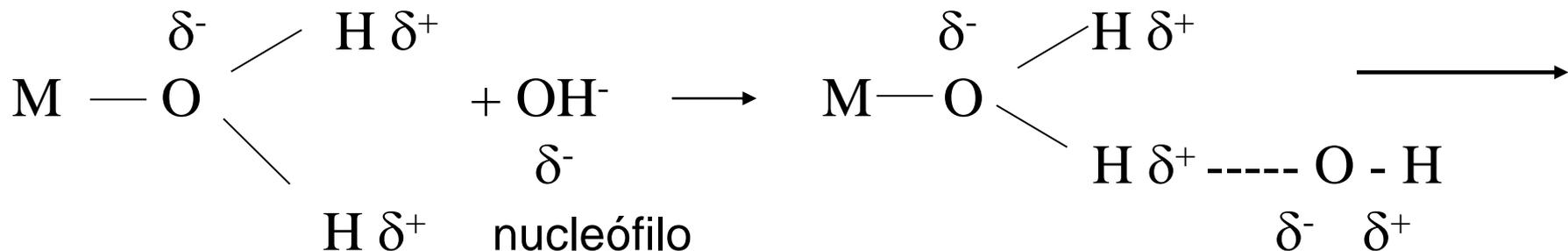


$k_{11}$  = constante de equilibrio para la primera desprotonación.  
La hidrólisis puede continuar:



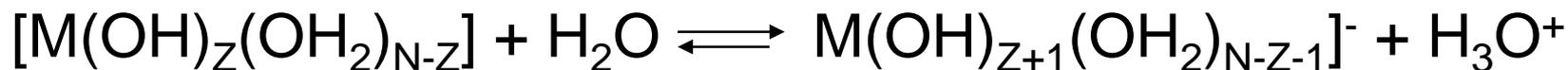
## Mecanismo:

Para metales con óxidos ácidos, cuando se agrega base a la solución:



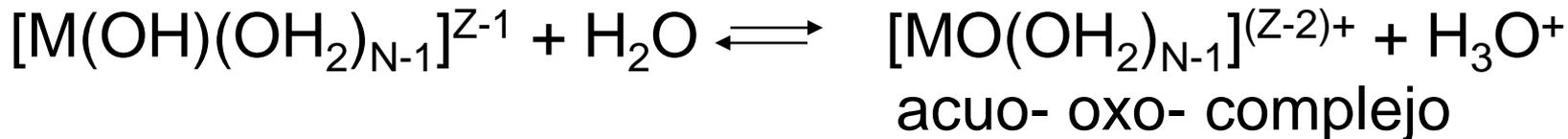
Como  $\delta(H) > 0$  hay transferencia de carga entre el  $OH^-$  entrante y el complejo metálico original. La carga parcial del  $H_2O$ , formada por el H atacado y el  $OH^-$  entrante, aumenta hasta  $\delta(H_2O) = 0$ . Se transforma en grupo saliente y deja la molécula.

Siempre que  $\delta (\text{O})_{\text{agua libre}} < \delta (\text{O})_{\text{complejo}} < 0$



## Formación de oxo ligandos

Desprotonación de un ligando OH:



Tambien existen oxo-hidroxo-acuo complejos:



## Usualmente:

Cationes de carga formal  $z \leq 4$  , forman acuo-hidroxo complejos  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  en medio ácido o neutro. En medio alcalino existen hidroxocomplejos:  $[M(OH)_x]^{(x-z)-}$

Cationes de carga formal  $z > 4$  forman oxo-hidroxo complejos



## Aplicación del modelo de la carga parcial

La electronegatividad de un complejo se puede calcular a partir de la electronegatividad de Allred- Rochou de los átomos que la forman:

Ejemplo: para  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(Z-h)+}$

$$\chi(C) = \frac{\sqrt{\chi_M^o} + N\sqrt{\chi_O^o} + (2N-h)\sqrt{\chi_H^o} + 1,36(Z-h)}{\frac{1}{\sqrt{\chi_M^o}} + \frac{N}{\sqrt{\chi_O^o}} + \frac{2N-h}{\sqrt{\chi_H^o}}}$$

Si la electronegatividad del complejo es igual a la del agua:

$$\chi(H^+) = \chi(H_2O) = 2,631 - 0,02pH = \chi(C)$$

Despejando se obtiene:

$$h = \left( \frac{1}{1 + 0,014pH} \right) \left( 1,36Z - N(0,236 - 0,038pH) - \frac{2,621 - 0,02pH - \chi_M^o}{\sqrt{\chi_M^o}} \right)$$

a pH = 0

$$h = 1,36Z - 0,24N - \frac{2,621 - \chi_M^o}{\sqrt{\chi_M^o}}$$

a pH = 14

$$h = 1,14Z + 0,25N - \frac{0,836(2,341 - \chi_M^o)}{\sqrt{\chi_M^o}}$$

## Ejemplos

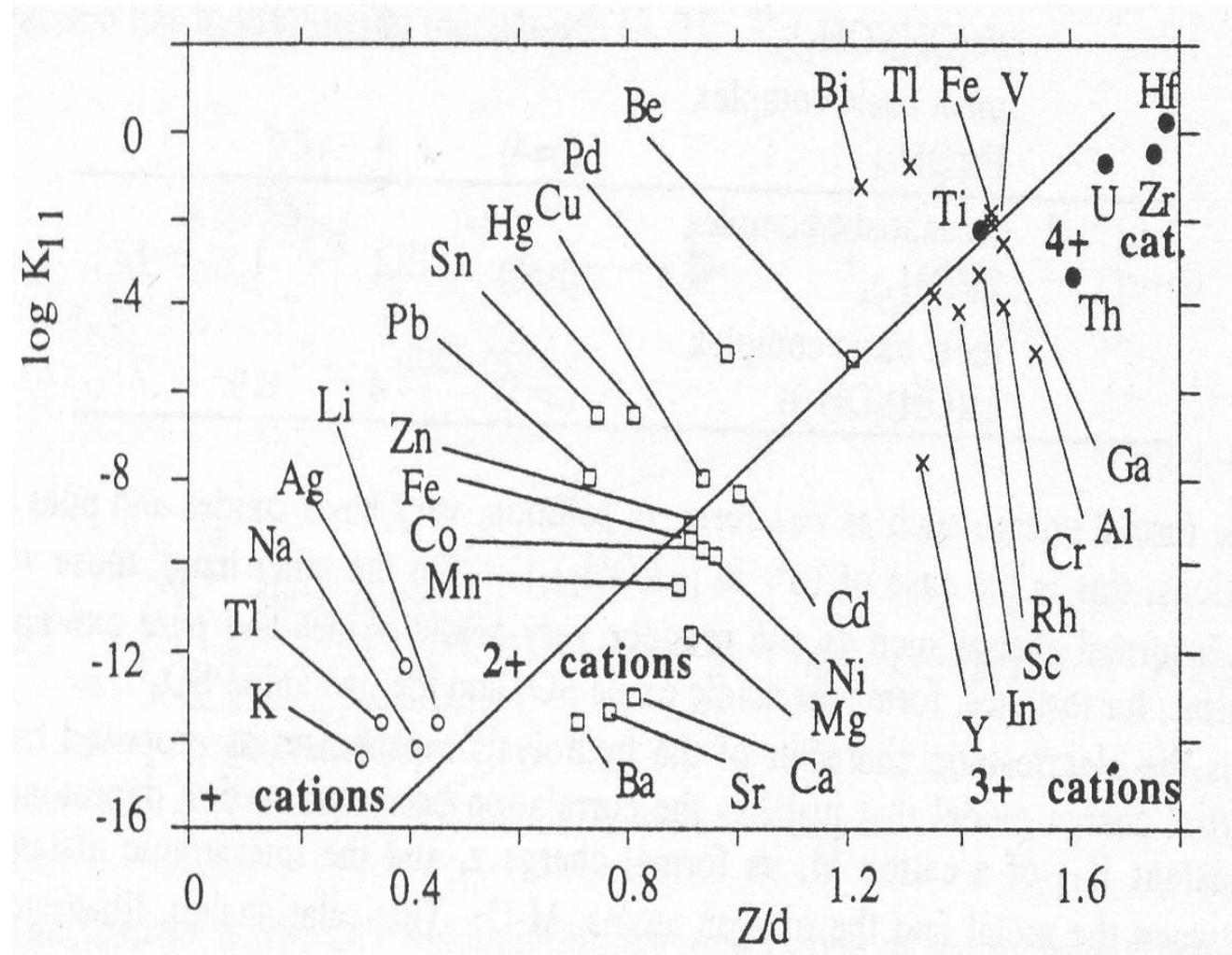
M	Z	Complejo	h	N	h calculada
Si	4	más ácido: Si(OH) <sub>3</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sup>+</sup>	3	4	3,8
		más básico: SiO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	6	4	5,1
Fe	3	más ácido: Fe(OH)(OH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	1	6	1,9
		más básico: Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4	4	4,5
Li	1	más ácido: Li(OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0	4	-1,2
		más básico: Li(OH)(OH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1	4	0,9

## ***Casos extremos***

- Cationes con carga formal muy baja ( $Z=1$ ) forman óxidos muy básicos y acuocaciones puros (ej:  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^{4+}$ ).
- Cationes con carga formal muy alta ( $Z=6$ ) forman óxidos muy ácidos y oxoaniones puros (ej:  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

El carácter electrostático del mecanismo de hidrólisis justifica la relación entre  $K_{11}$  y la carga y la distancia entre el M y el O: M-O.

$$\log K_{11} = A + 11,0 \frac{z}{d}$$



## Condensación de cationes en solución

Dos complejos mononucleares reaccionan entre sí originando un complejo con dos centros metálicos.

La reacción puede repetirse originando polímeros más grandes.

*La polimerización ocurre cuando hay al menos un (OH) unido al M del complejo.*

En la condensación se forman puentes hidroxilo (o puentes “ol”) u oxo (o puentes oxo).

## Condensación por olación

El primer paso de una condensación siempre incluye la construcción de un puente hidroxilo entre dos metales:

Mecanismo:

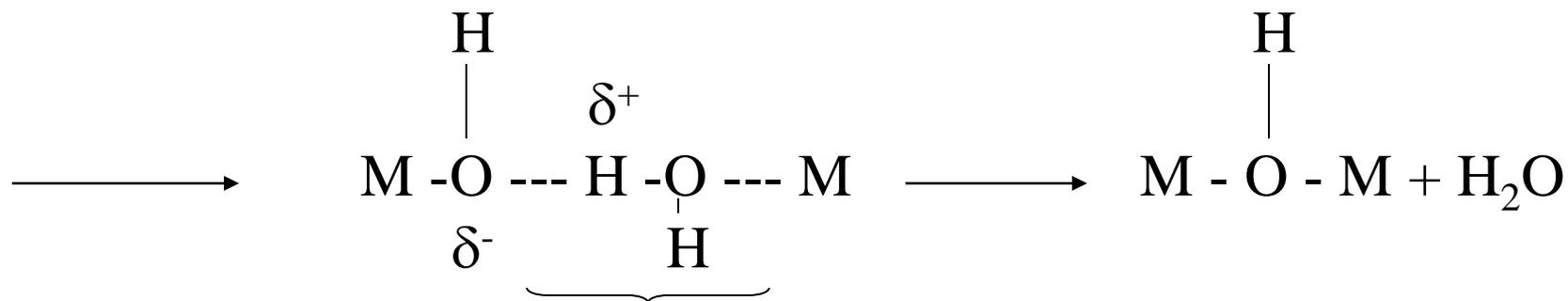
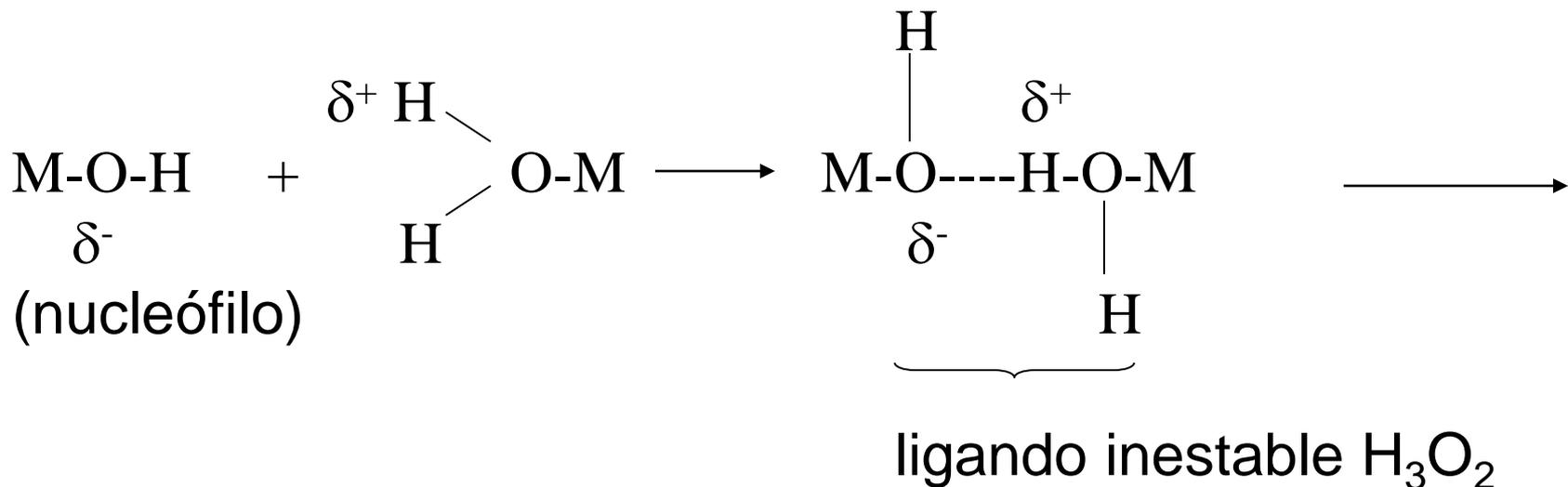
$S_N 1$  en cationes de baja carga:



$A_N$  en cationes de bajo número de coordinación  
(por ej. :  $Al(OH)_4^-$ )



$S_N2$  en elementos de transición:

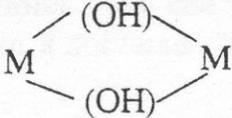
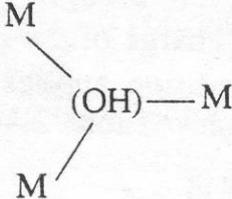
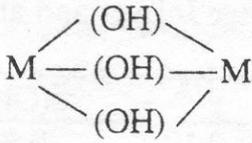


$\delta$  (agua) = 0  
grupo saliente

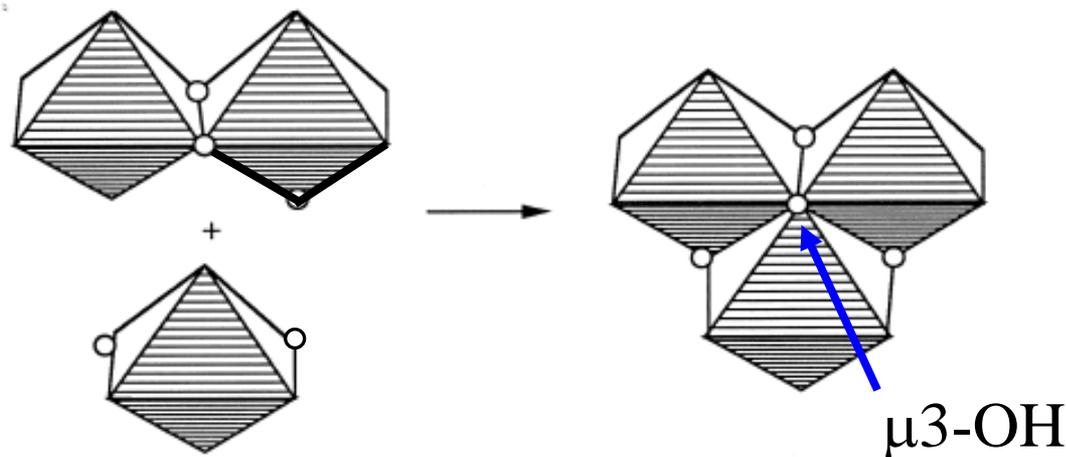
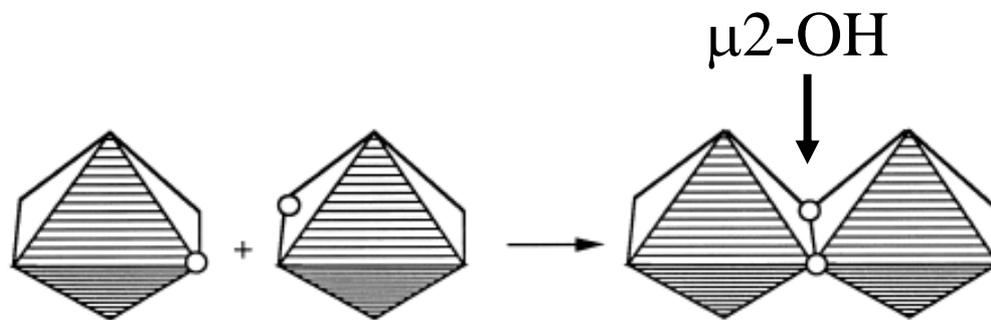
La condensación continua hasta:

- $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(Z-h)+}$  con  $h < z$  no soporta más condensación
- Hasta aparición de un precipitado.

En la tabla se ven los distintos tipos de puentes hidroxilo.

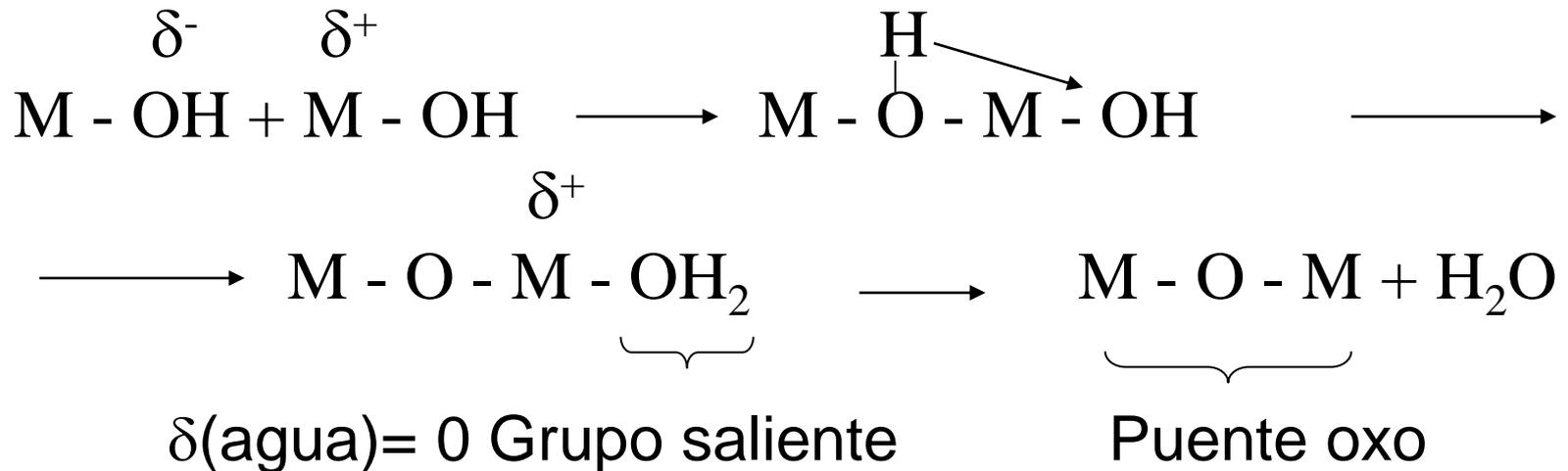
Type of "ol" bridges	General formula	examples
$\mu_2$ -OH	M-(OH)-M	$[M_2(OH)(OH_2)_x]^{z+}$ with $M^{2+} = \text{Be, Mn, Co, Ni, Zn, Cd or Pb}$
$2\mu_2$ -OH		$[Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16}]^{8+}$ $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(OH_2)_{12}]^{7+}$ $[M_4(OH)_6(NH_3)_{12}]^{6+}$ with $M^{3+} = \text{Cr, Co}$
$\mu_3$ -OH		$[M_4(OH)_4(OH_2)_4]^{4+}$ with $M^{2+} = \text{Pb, Co, Ni, Cd}$ $[Pb_6O(OH)_6(OH_2)_4]^{4+}$ $[M_3(OH)_4(OH_2)_N]^{2+}$ with $M^{2+} = \text{Sn, Pb}$ $[M_3(OH)_5(OH_2)_N]^{4+}$ with $M^{3+} = \text{Sc, Y, La, Ce}$
$3\mu_2$ -OH		$[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]^{3+}$

## Ejemplo: Condensación de Al(III):



## Condensación por oxolación

Como paso previo a la oxolación, hay formación de un puente hidroxilo por  $S_N2$



Este proceso puede ser catalizado tanto por ácidos como por bases.

# Condensación y carga parcial

Para una *sustitución nucleofílica* se necesita:

- Un donador de carga electrónica: nucleófilo (el átomo o grupo molecular con la  $\delta^-$  más negativa).
- Un aceptor de  $e^-$ : electrófilo (es el M con  $\delta^+$ ); experimentalmente,  $\delta (M) > 0,3$
- Un grupo saliente (el ligando del metal que posee la  $\delta^+$  más positiva).

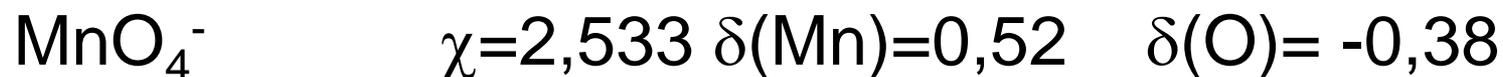
## **Consecuentemente:**

acuoso especies:  $[M(H_2O)_N]^{Z+}$  no tienen nucleófilo

oxo especies puras:  $[MO_N]^{(2N-Z)-}$  no tiene grupo saliente (fuerte unión  $\pi$  M - O)

**No dan condensación.**

## Ejemplos:



En los complejos los (OH),  $\delta(\text{OH}) < 0$ , actúan como nucleófilos.

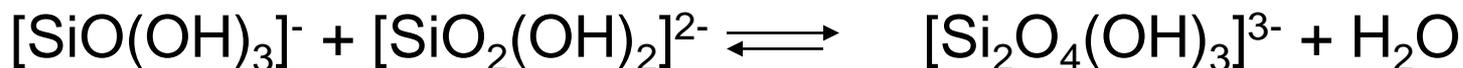


Por ejemplo para el Si:

<b>h</b>	<b>Complejo</b>	$\chi$	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{Si})$
6	$[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$	2,10	-0,55	0,20
5	$[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$	2,37	-0,30	0,35
4	$[\text{Si}(\text{OH})_4]^0$	2,8	-0,12	0,47
3	$[\text{Si}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]^+$	2,74	0,03	0,56

h=6 solo existe a pH=12

Condensación limitada a dímeros



$\chi=2,183$ ;  $\delta(\text{OH})=-0,22$  y  $\delta(\text{Si})=0,25 < 3$

para h=5:



$\chi=2,346$   $\delta(\text{OH})=-0,33$   $\delta(\text{Si})=0,34 > 0,3$

La condensación continúa.

## Complejación por aniones.

Los aniones constituyentes de las sales suelen ser bases de Lewis como el  $\text{H}_2\text{O}$ .

Compiten con agua, hidroxos y oxos en la formación de complejos.

Si son nucleófilos fuertes ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) los *Complejos* suelen ser estables y quedan retenidos como ligandos.

Aunque complejen en forma transitoria, pueden determinar la estructura del complejo.

## Complejación y modelo carga parcial



El C conteniendo X se forma solo si  $\delta(X) > -1$  (menos negativa)

Equivalentemente:

$$\chi(X^-) < \chi([M(OH_2)_{N-1}]^{Z+})$$

Sino,  $X^-$  no permanece en el complejo.

Para un grupo molecular HX:



El producto se forma si:

$$\delta(HX) < 0 \quad (\text{más negativa})$$

equivalentemente:

$$\chi(HX) > \chi([M(OH)(H_2O)_{N-2}]^{(Z-1)+})$$

HX se va si no puede mantener el exceso de carga negativa que la une a M.

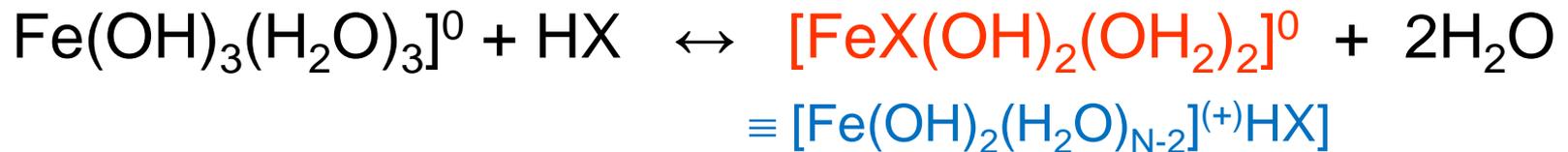
*Si  $\delta(X) = -1$ , es un buen grupo saliente y no forma complejo*

## Ejemplo con Fe(III)



$\text{X}^-$  es un ligando bidentado. Se separa del complejo si

$$\chi(\text{X}^-) > \chi([\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_2]^+) \equiv \chi_{\text{X}} = 2,68$$



HX se elimina del complejo si  $\chi(\text{HX}) < \chi([\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)_3]^0) \equiv 2,53$

*Este podría ser el caso del acetato,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , que es un quelante bidentado. Si presencia puede frenar la hidrólisis del Fe(III) e incluso modificar la naturaleza de la fase sólida*

$X^-$	$CH_3COO^-$	$H_2PO_4^-$	$HCO_3^-$	$HSO_4^-$	$NO_3^-$	$ClO_4^-$
$\chi (X^-)$	2,24	2,49	2,49	2,64	2,76	2,86
$\chi (HX)$	2,49	2,71	2,79	2,88	3,08	3,10
$\delta (X)$	-0,14	-0,64	-0,71	-0,94	-1,10	-1,26
$\delta (HX)$	+0,07	-0,38	-0,45	-0,65	-0,80	-0,94

$\chi (X^-) < 2,68$   
 $\chi (HX) > 2,53$

} Condiciones para la  
 formación del complejo

Solo los aniones “verdes” forman complejos estables

*Siempre referido al  $[FeX(OH)_2(OH_2)_2]^0$  !!*

## Efectos de la complejación con aniones.

El procedimiento anterior puede extenderse a especies polinucleares.

Experimentalmente se sabe que aniones como  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , favorecen la formación de complejos metálicos poliméricos y, como consecuencia, materiales amorfos.

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , favorecen complejos metálicos pequeños originando materiales más cristalinos.

Estos complejos son los “ladrillos” con los que se construyen los sólidos  $\implies$  los aniones son los responsables de la estructura sol-gel.

## Inconvenientes de los aniones:

Los aniones pueden quedar como impurezas. Por ejemplo, los nitratos suelen cristalizar durante el procesamiento, rompiendo la homogeneidad del material (problema serio en la preparación de membranas cerámicas).

### *Purificación:*

- 1) Incorporación de una solución inmisible con agua, de amina de cadena larga (retiene el ácido).
- 2) Lavado extensivo del precipitado gelatinoso (dispersión con  $\text{HNO}_3$ )
- 3) Tratamiento térmico. Especialmente bueno para  $\text{NO}_3^-$ . Se eliminan a  $300^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ .

# Formación de fase sólida

**Límite de solubilidad:** existe un límite de solubilidad entre los complejos solubles y su correspondiente fase sólida.

Ejemplo: transformación de complejos polinucleares hidroxilados en fases sólidas:

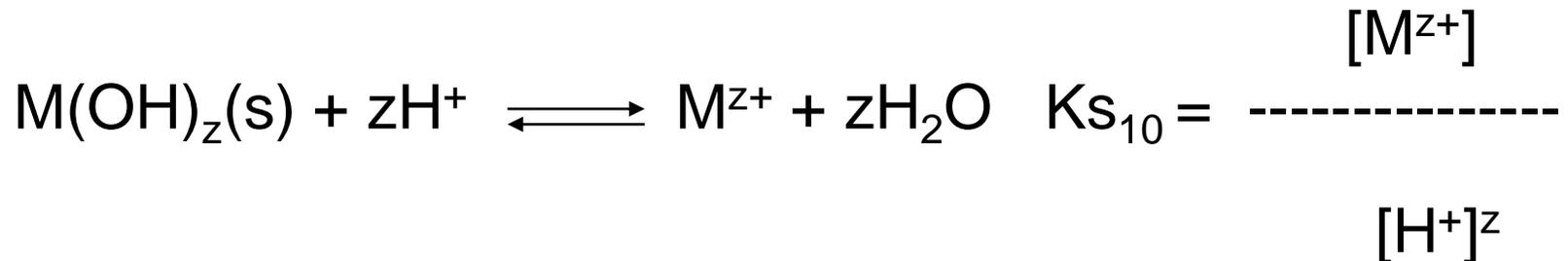
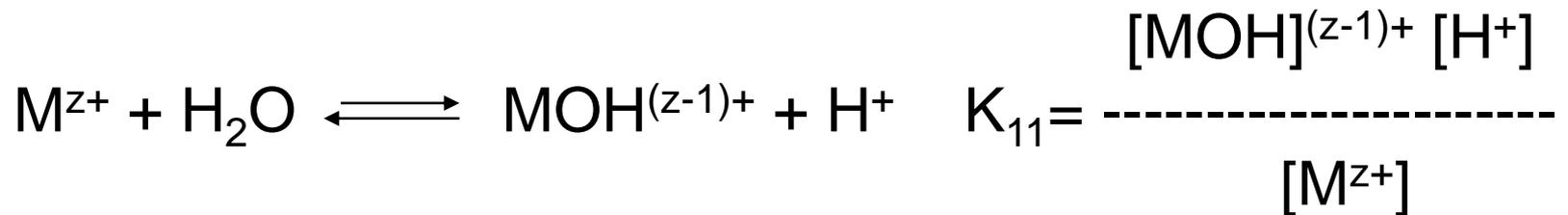


$$K_{sxy} = \frac{[M_x(OH)_y^{(xz-y)+}]}{[H^+]^{(xz-y)}}$$

El pH juega un papel muy importante, pero no es el único. La presencia de aniones y la temperatura son importantes

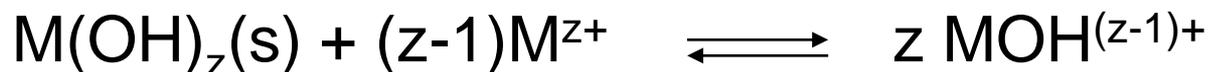
La precipitación es mayoritariamente debida a las interacciones electrostáticas entre moléculas. Está bien ilustrado por la correlación entre la cte de 1ra hidrólisis y la cte de solubilidad:

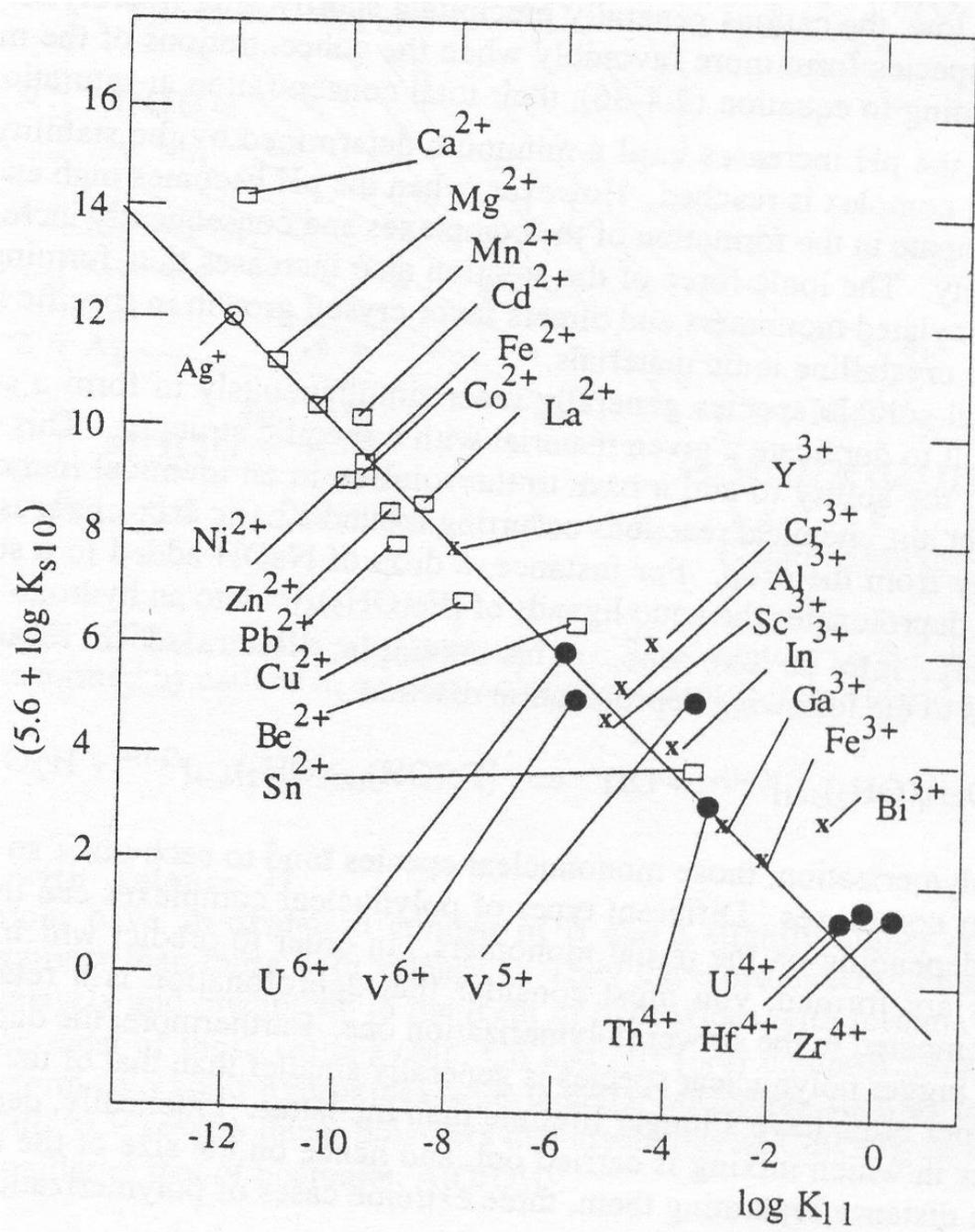
## Correlación $K_{11}$ , $K_{s10}$

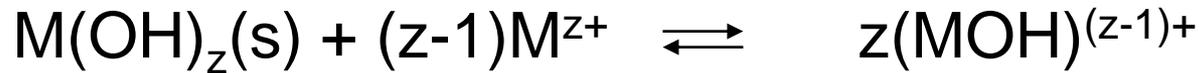


Experimentalmente

$$K = (K_{11})^z K_{s10} \approx 10^{-5,6}$$







$$K = \frac{[(\text{MOH})^{(z-1)+}]^z}{[\text{M}^{z+}]^{(z-1)}} \approx 10^{-5,6}$$

Mientras haya sólido, para aumentar la relación  $\text{MOH}^{(z-1)+}$  a  $\text{M}^{z+}$ , hay que bajar la concentración de  $\text{M}^{z+}$

Esto muestra que los cationes precipitan a poco de hidrolizar.

***La concentración total de especies en solución disminuye al aumentar el pH. Hasta que a partir de cierto valor los aniones intervienen en la formación de complejos y la solubilidad aumenta de nuevo. Estos complejos favorecen el crecimiento cristalino.***

# Irreproducibilidad en formación de precipitados.

Ej: alcalinización de una solución por agregado de base.

1) Desprotonación acuó complejos  $\longrightarrow$  hidroxocomplejos

2) Polimerización  $\longrightarrow$  complejos polinucleares

(dependiendo de los monómeros iniciales se forman distintos complejos polinucleares)

Dependiendo de la velocidad de agregado, tamaño de gota y distancia entre gotas, hay 3 casos extremos.

> velocidad



1) No se forman complejos poliméricos.

2) Se forman especies polinucleares, pero en baja proporción y permanecen en solución.

3) Se forman grandes cantidades de complejos polinucleares que se aglomeran en sólidos.

*Aniones: muy importantes,  $SO_4^{2-}$  da precipitado más fácilmente que  $NO_3^-$  o  $ClO_4^-$*

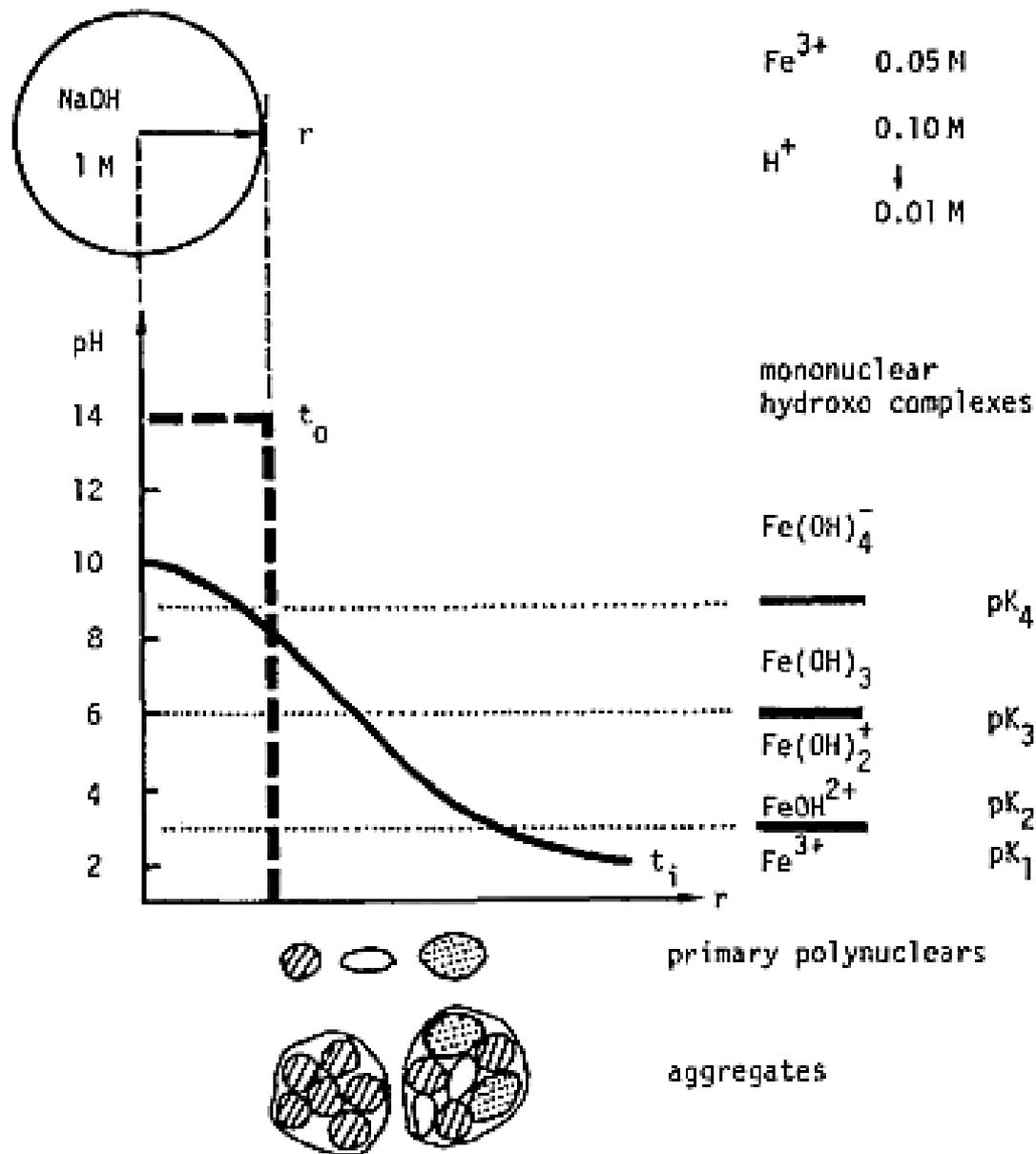


FIGURE 2 Fast reactions on the time scale of mixing a drop of NaOH solution with bulk iron(III) solution. Consecutive reactions (products) are deprotonation [ $Fe(OH)_4^-$ ], ololation [ $Fe_p(OH)_q^{z+}$ ] and aggregation of ololation products.

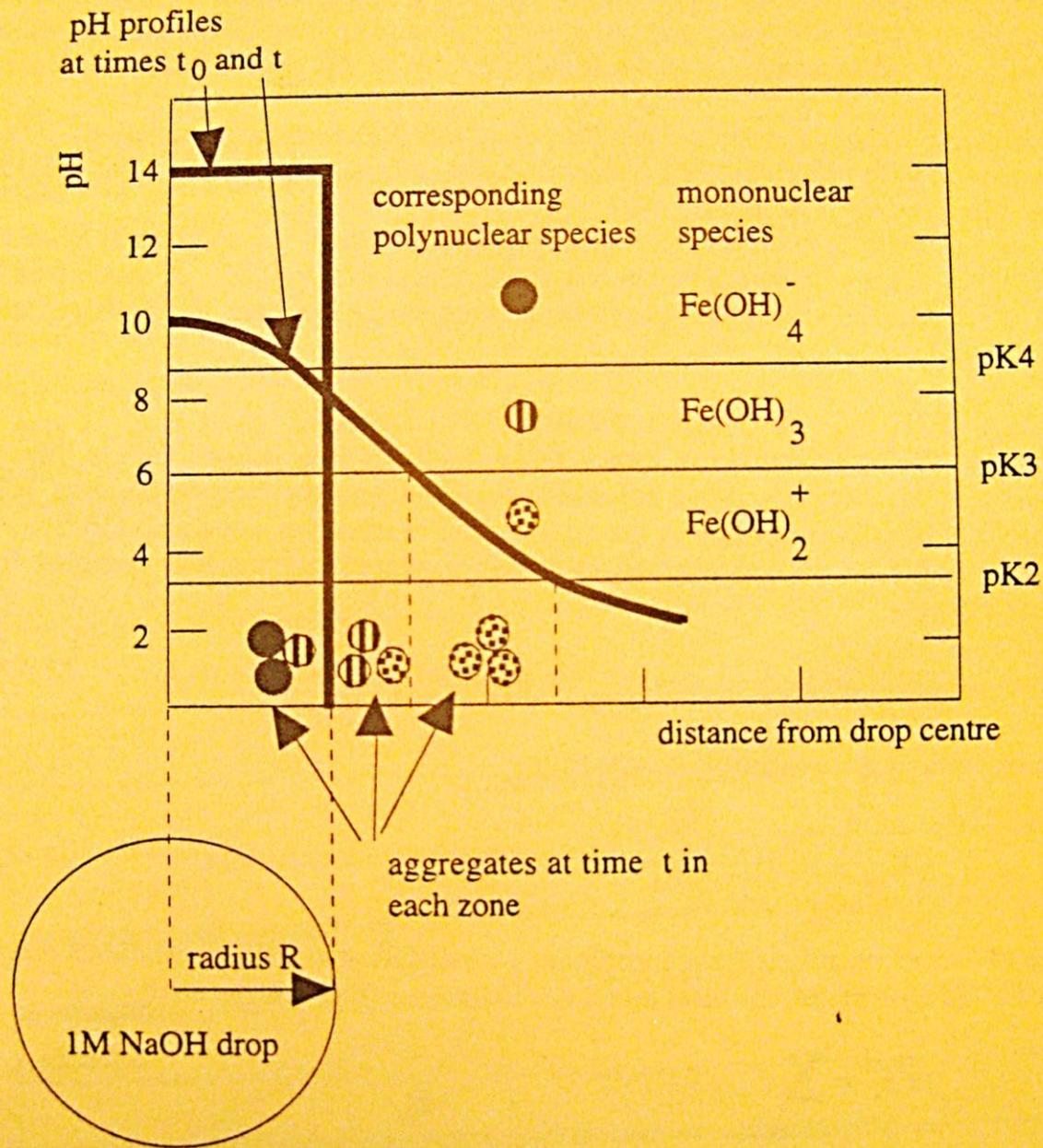


Figure 2.4-7 - Reactions occurring at increasing distance from an NaOH drop when added to an Fe(III) aqueous solution. Adapted from Schneider [21].

# Ejemplo: Precipitación de Al(III)

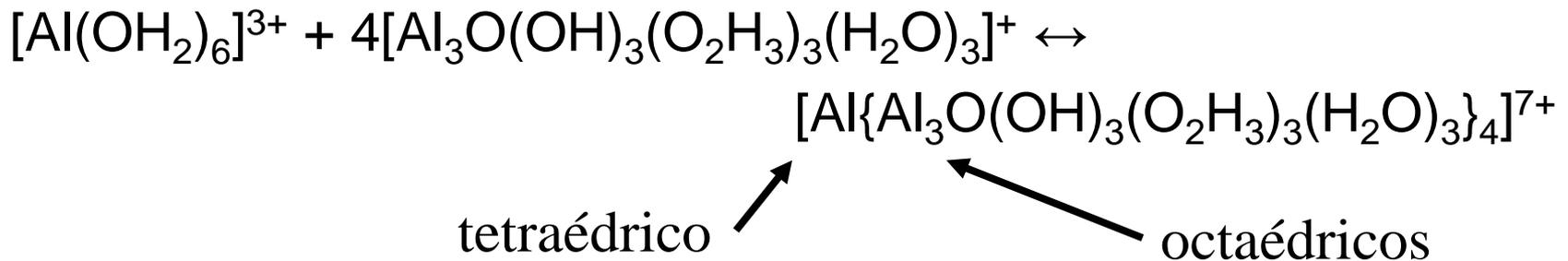
Ya analizamos la formación de trímeros. El  $\mu_3\text{-OH}$  es muy ácido y cede fácilmente un  $\text{H}^+$ .

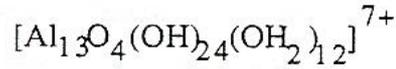
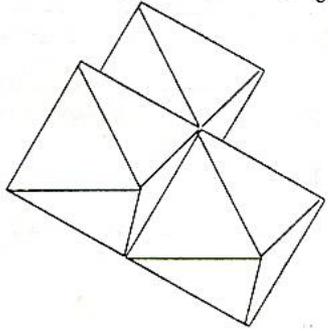
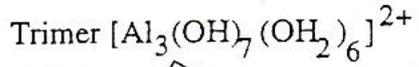


En presencia de base:

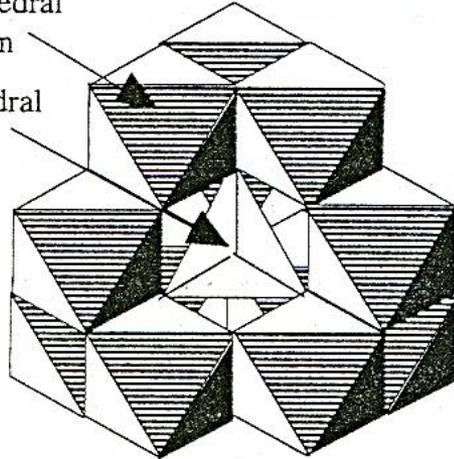


Esta especie reacciona con un monómero ácido:

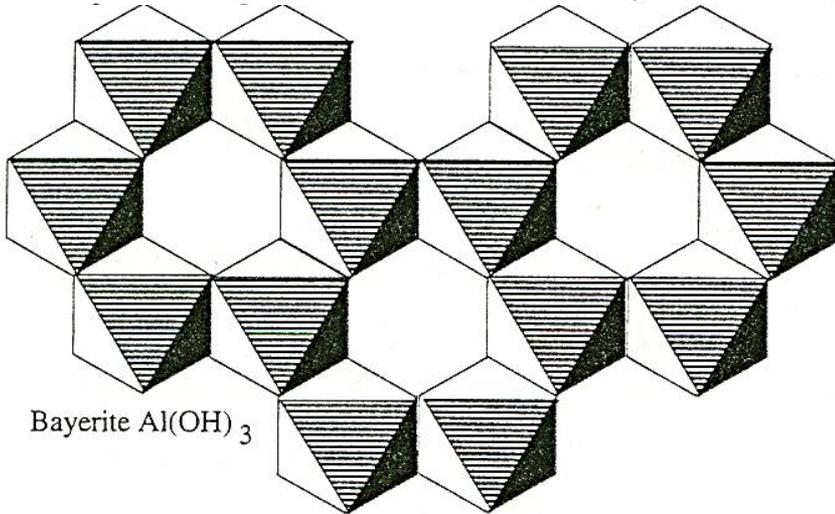




Al in octahedral coordination  
Al in tetrahedral coordination

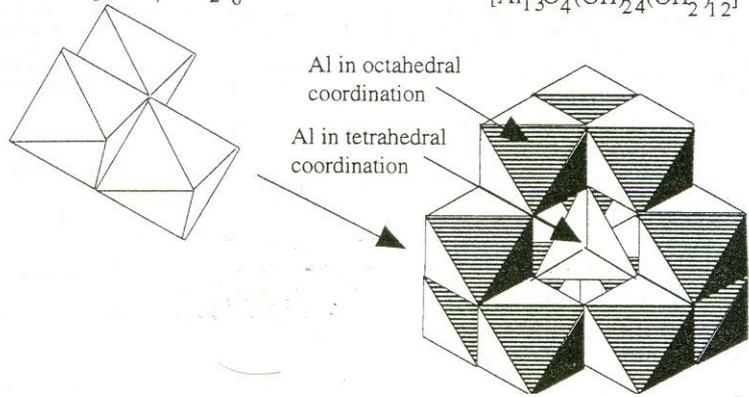
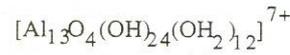
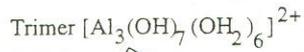


$T < 80^\circ C$

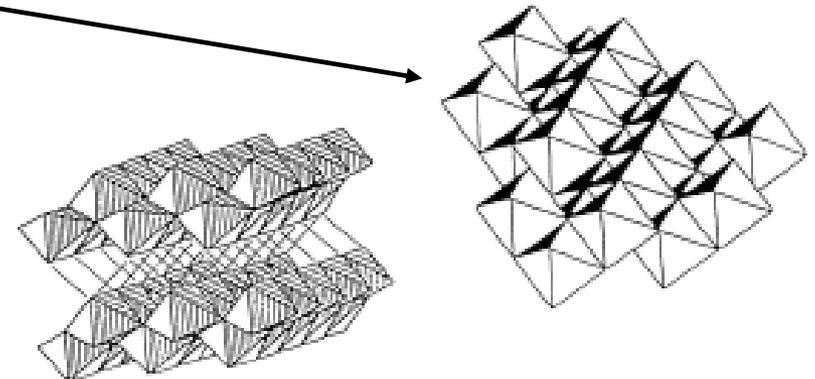
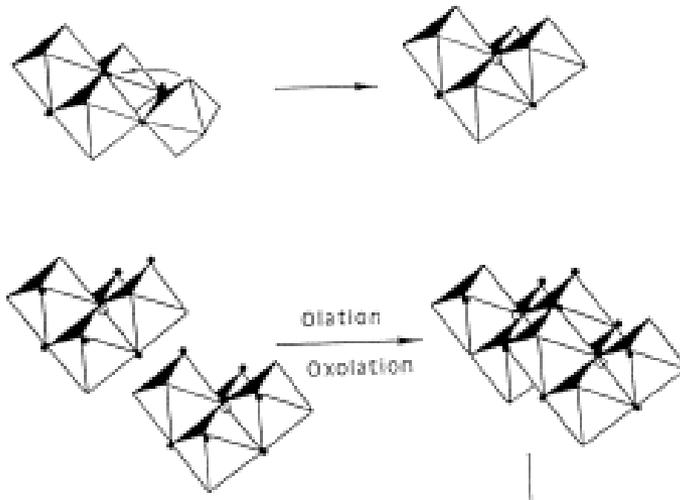


Bayerite  $Al(OH)_3$

Si la  $T < 80^\circ C$  el sitio tetraédrico desaparece, dando lugar a un arreglo octaédrico de de anillos hexagonales. Esta estructura es similar a la bayerita ( $Al(OH)_3$ )



Si  $T > 80 \text{ } ^\circ\text{C}$  se forma un polícatión estable de 13 Al. Por envejecimiento se forma un gel en capas de estructura similar a la bohemita:  $\gamma\text{AlOOH}$



boehmite  $\gamma\text{-AlOOH}$

# Agua bajo condiciones hidrotermales

**Energía libre para la hidrólisis:**



$$\Delta H^0 = (75,2 - 9,6z) \text{ kJ mol}^{-1} ; \quad \Delta S^0 = (-148,4 + 73,1z) \text{ J mol}^{-1}$$

La reacción es espontánea ( $\Delta G^0 < 0$ ) para  $z > 4$   
Es decir, a temperatura ambiente los cationes tetravalentes no existen como acuocomplejos puros

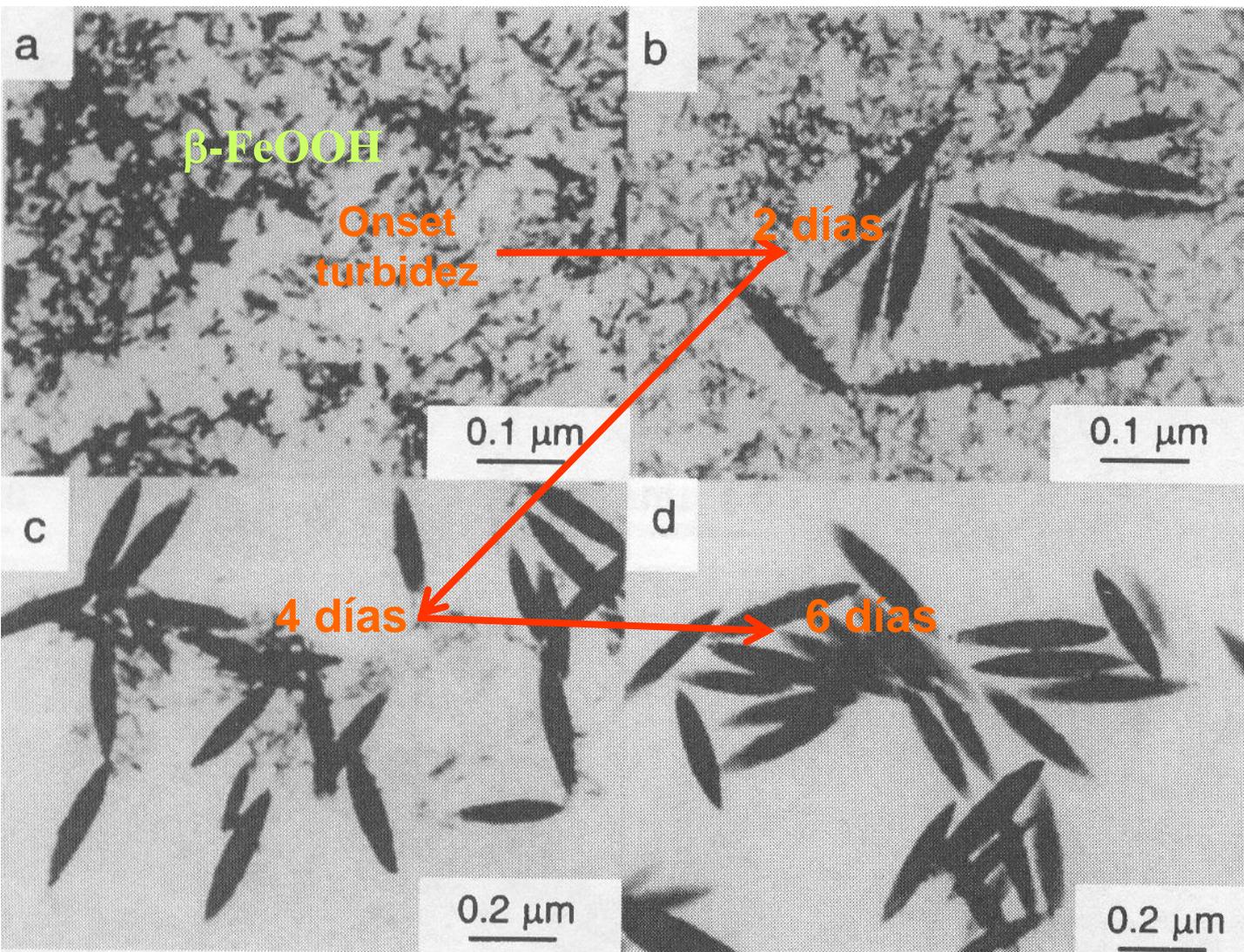
*Para cationes de carga  $< 4$ ,  $\Delta G^0 < 0$  si  $T > 298 \text{ K}$*

En estos casos calentando la solución se produce la hidrólisis: ***hidrólisis forzada o termohidrólisis***

El proceso ocurre lentamente.

Nucleación y crecimiento ocurren en forma desacoplada

Se obtienen partículas de tamaño similar



Partículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtenidas por termohidrólisis de  $\text{FeCl}_3$  en presencia de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

## Condiciones Hidrotermales:

Corresponden a temperaturas y presiones mayores a 100 °C y 1 bar respectivamente.

La constante dieléctrica disminuye con T y aumenta con P. Las soluciones hidrotermales se caracterizan por su baja constante dieléctrica (*formación pares iónicos o complejos de baja carga*)

La viscosidad del agua disminuye: conduce a mayor movilidad de especies

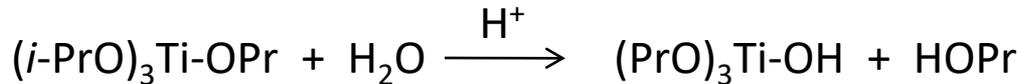
Aumenta la disociación del agua: disminuye la acidez relativa en agua. Por ejemplo el  $\text{Cl}^-$  es más básico

***Se obtienen productos más cristalinos***

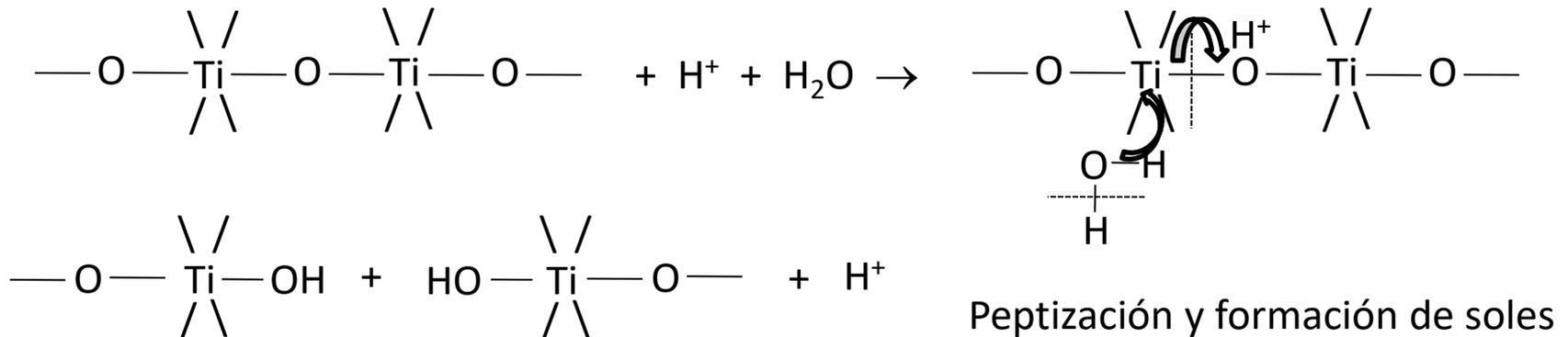
## Por ejemplo:

por tratamiento hidrotérmal se puede orientar hacia anatasa o rutilo

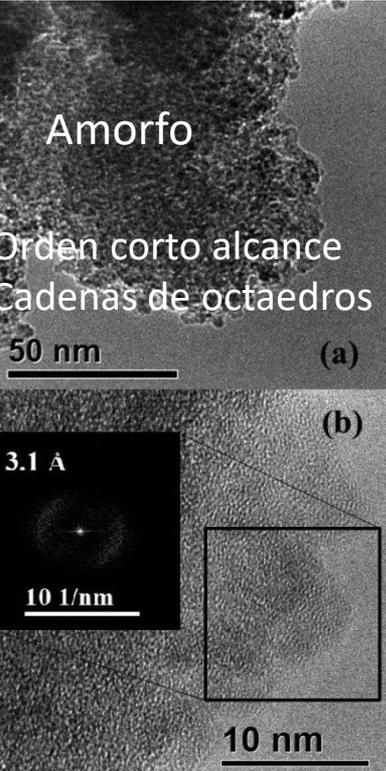
Precipitación por hidrólisis seguida de condensación:



La Peptización produce la ruptura de algunas uniones y la formación de otras, conduciendo a partículas más pequeñas e influyendo sobre la estructura cristalina



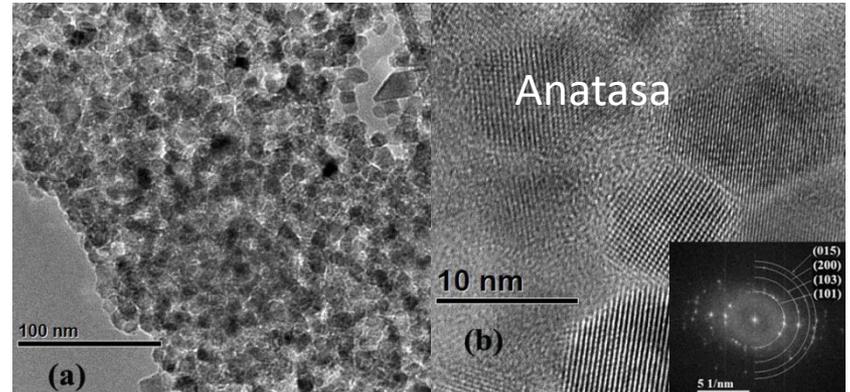
Factores tales como pH, concentración y tipo de ácido tienen un rol determinante



1,5 M HAcO, 200°C, 6 h



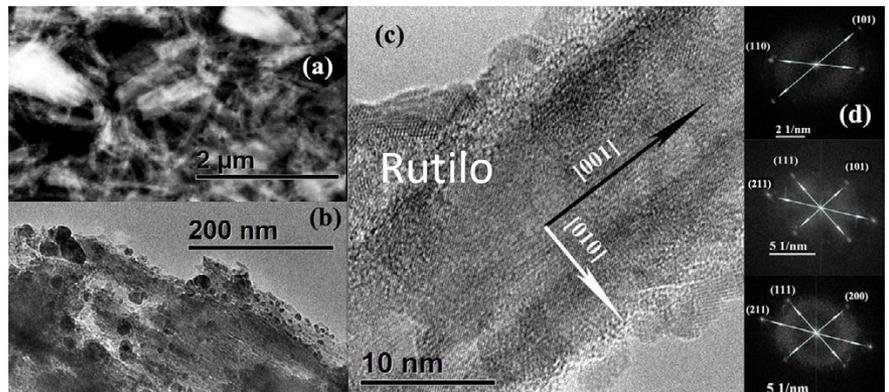
Recristalización sin redisolución



4 M HCl, 200°C, 8 h

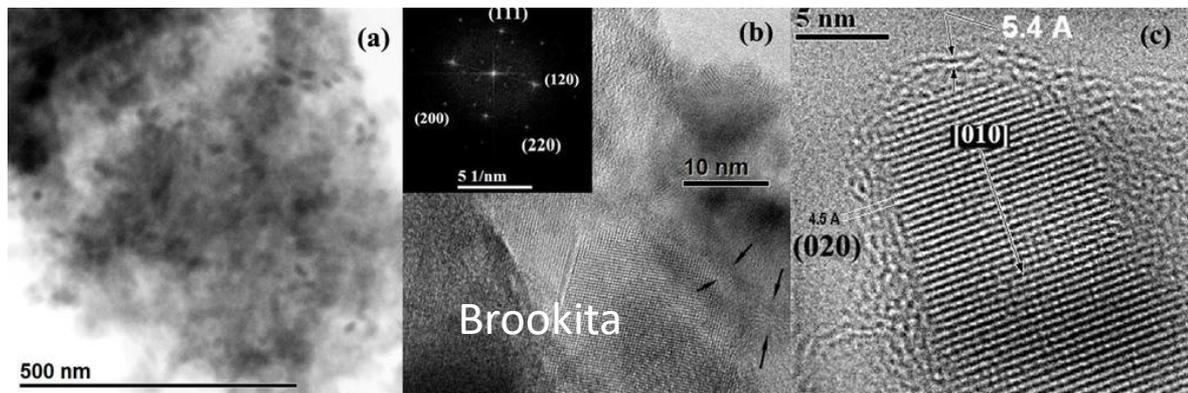


Disolución amorfo, recristalización  
Simétrico  
 $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$



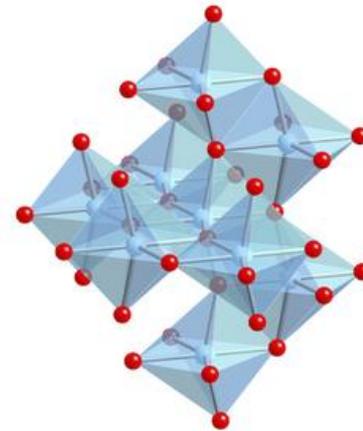
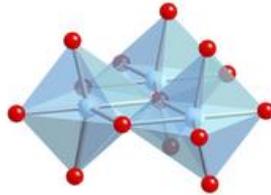
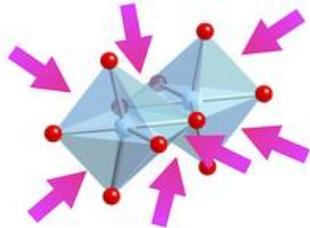
3 M HCl, 175°C, 7 h

Disolución amorfo, recristalización  
Asimétrico  
 $[\text{Ti}(\text{OH})_2\text{Cl}(\text{OH}_2)_3]^+$ ,

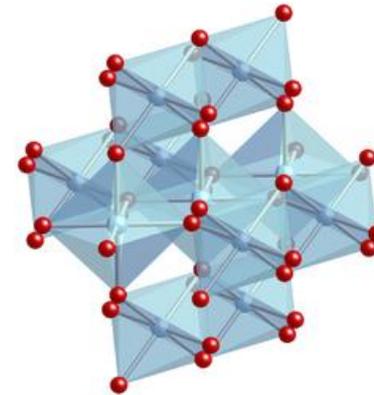
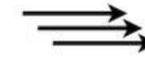
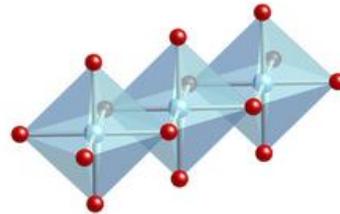
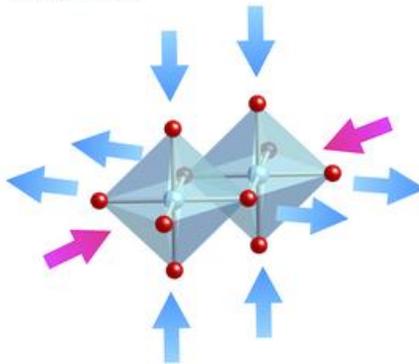


# Anatasa o Rutilo ?

Anatase

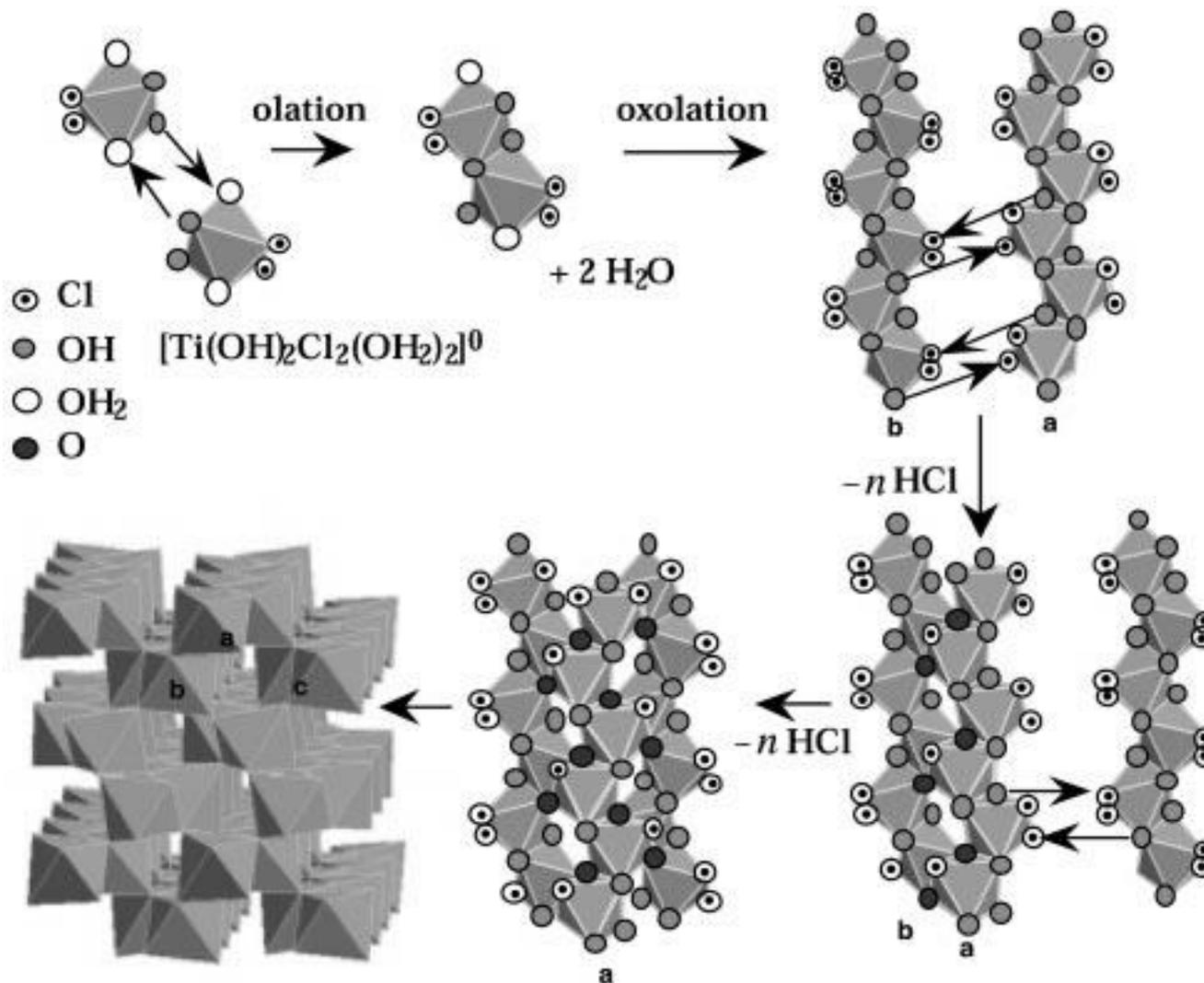


Rutile



 : *cis*-coordination sites

 : *trans*-coordination sites



Fin de los capítulos 1.1 y 1.2  
(Precursores)