

*SINTESIS, CARACTERIZACION Y PROPIEDADES DE
TETRA-TER-AMILOXIDO DE ESTAÑO(IV), Sn(OAm¹)₄*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN QUIMICA

P R E S E N T A

CELSO VELASQUEZ ORDOÑEZ

DIRECTOR:

DR. ANTONIO CAMPERO CELIS

Esta tesis fue realizada en el Departamento de Química, en el marco del proyecto "Especies activas en sólidos cristalinos", dirigido por el Dr. Antonio Campero Celis en la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Antonio Campero Celis.

Gracias por todo su apoyo, confianza y afecto por haberme encomendado este trabajo.

A la maestra Ana María Soto por haberme iniciado en la química inorgánica.

A María Luisa por su apoyo y comprensión.

A mis profesores de química:

Dr. Rodolfo Esquivel, Dr. Fernando Rojas, Dr. Salvador Tello, Dr. Isaac Kornhauser, Dr. Ricardo Gómez, Dra. Tessy López, Dr. Andrés Hernández, M.C. Miguel Angel García, Dr. Lorenzo Razo, Dra. Silvia Solís, Dra. Anik Vivier, Dra. María Villa, Dr. Maximiliano Asomoza.

A mis Amigos:

Victor Reyes , Aurora Velóz, Victor Hernández, Victor Rentería, Juanita Valdés, Marcos Esparza, Leonardo Salgado, Victor Uc, Dr. Enrique Canchola, Dr. Antonio Muñoz, Dr. Marco Mora.

AI CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGIA, CONACYT, POR HABERME PROPORCIONADO EL APOYO ECONOMICO.

Jurado asignado

Presidente: Dr. Antonio Campero Celis.

Secretario: Dra. Tessy María López Goerne

Vocal: Dr. Fernando Rojas González

Dedico esta tesis :

A mis padres Silvestre Velásquez y Alejandra Ordóñez.

A mi director de tesis, Dr. Antonio Campero.

A María Luisa Ojeda.

INDICE

Objetivos..... 1

CAPITULO I

INTRODUCCION..... 4

I. 1 Química del Proceso Sol-Gel..... 7

I. 1.1 Química en solución de los precursores inorgánicos..... 7

I.1.1.1 Hidrólisis de cationes metálicos..... 8

I.1.1.2 Diagrama “Carga - pH”..... 10

I.1.2 Condensación..... 13

I.1.2.1 Condensación vía olación..... 14

I.1.2.2 Condensación vía oxolación..... 18

I.1.3 Especies polianiónicas y gelación..... 20

I.1.4 Influencia del anión..... 23

I.2 Química en solución de precursores tipo alcóxidos metálicos..... 25

I.2.1 Hidrólisis y condensación del alcóxido metálico..... 27

I.2.2 Naturaleza del átomo metálico..... 30

I.3 Modificación química del alcóxido metálico..... 34

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL..... 43

II.1 Purificación de los reactivos..... 43

II.2 Caracterización..... 44

II.3 Síntesis de compuestos.....	45
II.3.1 Síntesis de tetra-ter-Amilóxido de estaño(IV), Sn(OAm')₄.....	45
II.3.2 Síntesis de SnO₂	47
II.3.3 Síntesis de Fosfato de estaño(IV) α-Sn(HPO₄)₂.H₂O.....	47
II.3.4 Preparación de muestras de α-Sn(HPO₄)₂.H₂O impurificadas (dopadas).....	48
II.3.5 Tiempo de gelificación.....	48
II.3.6 Análisis textural.....	49

CAPITULO III

RESULTADOS.....	50
III. 1 Alcóxido de estaño Sn(OAmt)₄.....	50
III. 2 SnO₂.....	54
III. 2.1 SnO₂ Amorfo.....	54
III 2.2 SnO₂ Cristalino.	54
III. 2.3 SnO₂ Análisis textural.....	54
III.3 α-Sn(HPO₄)₂.H₂O	57
III. 3.1 Sn(HPO₄)₂.H₂O Amorfo.....	57
III. 3.2 Sn(HPO₄)₂.H₂O Cristalino.....	62
III. 4 Sn(HPO₄)₂.H₂O con impurezas.....	68

CAPITULO IV

DISCUSION E INTERPRETACION DE RESULTADOS.....	70
IV. 1 Sn(OAm')₄.....	70

IV. 2 Sn(HPO₄)₂.H₂O Amorfo.....	73
IV. 3 Sn(HPO₄)₂.H₂O Cristalino.....	73
IV.4 Sn(HPO₄)₂.H₂O Dopado con Cu²⁺, VO²⁺, Mn²⁺.....	76
IV. 5 Análisis textural.....	80
CONCLUSIONES.....	82
BIBLIOGRAFIA.....	83

OBJETIVOS

En este trabajo se discuten diversos aspectos relevantes de la fisicoquímica del proceso sol-gel aplicado a la obtención de materiales y compuestos de estaño.

En la introducción se describe el "Modelo de Cargas Parciales", para calcular la densidad de carga electrónica alrededor de átomos seleccionados de una molécula de interés, con el objeto de predecir los sitios en donde se efectuarán los ataques nucleofílicos, que inician las reacciones sucesivas de hidrólisis y de condensación sobre las moléculas del precursor. Generalmente, en los trabajos enfocados al proceso sol-gel, se restringen a la descripción del método de preparación del material, pasando casi inmediatamente a considerar la formación del gel y su transformación en el material final, el que generalmente se obtiene por un tratamiento térmico apropiado y finalmente al estudio de las propiedades del sólido. En este trabajo, la intención al intentar una discusión cuidadosa del "Modelo de Cargas Parciales" es, además de tomar en cuenta los puntos anteriores, hacer un esfuerzo por considerar los detalles fisicoquímicos que ocurren en el medio coloidal en donde se están llevando a cabo las reacciones de hidrólisis-condensación que generan los oligómeros, después polímeros y finalmente forman el gel. Este esfuerzo por comprender las etapas iniciales todavía en fase líquida puede llevarnos en principio a poder obtener materiales "a la medida", con propiedades específicas antes de iniciar la síntesis.

El trabajo está centrado en la síntesis y caracterización de los siguientes materiales y compuestos inorgánicos de estaño:

♦ Tetra-ter-amilóxido de estaño(IV), $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$. Este precursor es el punto de partida de todas las actividades, compuestos y materiales considerados en esta tesis. La síntesis de este precursor no es trivial y exige la utilización hábil de diversas técnicas de

manipulación en el laboratorio, principalmente las de vacío, ya que este alcóxido es extremadamente sensible a cualquier traza de humedad, descomponiéndose rápida y fácilmente antes de poder ser utilizado.

♦ **Modificación del precursor $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$.** En vista de la extremada fragilidad química del precursor ante la humedad, aún después de lograr su síntesis con buen éxito es todavía necesario modificarlo químicamente para obtener una forma más estable químicamente que facilite su manejo y utilización posteriores. En este trabajo se ha logrado este objetivo haciéndolo reaccionar con agentes quelatantes de la familia de las β -dicetonas, específicamente la acetilacetona (acac). Esta actúa como un ligante adicional para el $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$, incrementando el número de coordinación Z sobre el átomo central de estaño. La naturaleza química del precursor cambia, modificando sus propiedades físicas y químicas, específicamente en este caso aumentando substancialmente el tiempo necesario para la gelación. Este resultado es vital para actividades posteriores. En efecto, es de interés estudiar en un futuro la obtención de fibras y, sobre todo, de películas delgadas con espesores inferiores a una micra. Dichas películas, con muy variadas e importantes propiedades tecnológicas, se depositan por los métodos de centrifugación o inmersión sobre substratos constituídos por laminillas de vidrio o de metal.

♦ **Obtención del dióxido de estaño(IV), SnO_2 .** En presencia de cantidades estequiométricas de agua, el precursor $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ sufre reacciones de hidrólisis-condensación que forman el SnO_2 .

♦ **Obtención del compuesto laminar fosfato de estaño(IV), $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$.** Se hace reaccionar el alcóxido precursor $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ con ácido fosfórico H_3PO_4 (87%). El $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ posee una estructura de planos paralelos separados entre sí por una distancia de 7.9 Å. Aprovechando esta distancia entre los planos de la estructura, es posible desarrollar una química intersticial importante.

♦ Adición voluntaria de impurezas (dopado), sobre $\alpha\text{-Sn(HPO}_4\text{)}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Aunque las posibilidades de adición de impurezas intercaladas entre los planos de este fosfato son extremadamente variadas, el trabajo se ha restringido a la intercalación de los iones de transición Cu^{2+} , Mn^{2+} y VO^{2+} . Ya que estos materiales poseen propiedades eléctricas y catalíticas de interés.

CAPITULO I INTRODUCCION

La demanda y el interés contemporáneos por materiales avanzados que posean propiedades mecánicas superiores, así como térmicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, catalíticas, etc., continúa creciendo sin cesar. Los métodos de preparación de estos materiales, con propiedades fundamentales y tecnológicas sobresalientes han sido, hasta hace relativamente poco tiempo, basados en los que se emplean comúnmente en la química de estado sólido. Para poder seguir avanzando tan eficientemente como hasta ahora, pero controlando además a voluntad, las propiedades que se desean en estos materiales "a la medida", es necesario comprender a nivel fundamental las interacciones que se llevan a cabo a niveles atómico y molecular.

En la búsqueda del objetivo de obtener estos materiales modernos, el llamado método Sol-Gel ha sido uno de los que más se han destacado. Sus orígenes se remontan al siglo pasado; en 1846 Ebelman⁽¹⁾, sintetizó por primera vez el etil ortosilicato y notó que a temperatura ambiente éste se transformaba lentamente en un gel vitroso debido a una reacción de hidrólisis causada por la humedad atmosférica, pero los primeros usos de precursores apropiados para la obtención de cerámicas y vidrios tuvieron que esperar hasta apenas hace 4 décadas⁽²⁾

Los primeros precursores que fueron utilizados para obtener materiales arcillosos fueron los soles, es decir, dispersiones en medio fluido líquido de oligómeros de tamaño demasiado pequeño para ser vistos, pero detectables por efecto Tyndall, y que no alcanzan todavía un peso molecular lo suficientemente elevado como para gelar o precipitar en solución de óxidos hidratados⁽³⁾. Así mismo, Iler⁽⁴⁾ discutió la química de los soles y geles de sílice y sus aplicaciones en la síntesis de micas y arcillas por la técnica sol-gel.

Para la obtención de óxidos metálicos, las reacciones que se llevan a cabo por el proceso sol-gel son en fase fluida líquida, mientras

que en las técnicas convencionales a alta temperatura son partículas sólidas las que participan e incluyen generalmente los pasos de calentamiento y fusión de las partículas. Por lo tanto, la pureza y homogeneidad de los materiales de partida, así como las de los obtenidos finalmente serán mucho más elevadas en el caso sol-gel. Esto se hace evidente si notamos que la mezcla de los iones componentes en solución se lleva a cabo a una escala de ≈ 0.5 nm; mientras que la observada en partículas sólidas es de $\approx 5 \times 10^3$ nm. Así, se tiene una distancia de acercamiento del orden de 10^4 - 10^5 más pequeña en el caso sol-gel. Esto tiene como consecuencia otra ventaja adicional para este procedimiento: en él, las temperaturas para obtener materiales más homogéneos son mucho más bajas a las necesarias en técnicas convencionales.

La utilización de sales inorgánicas en solución para que por reacciones de hidrólisis-condensación se obtengan los materiales (óxidos metálicos) deseados, puede considerarse como la vía "inorgánica". Debido a que no es fácil encontrar sales inorgánicas que no reaccionen independientemente para dar precipitados, se comenzó a mediados de 1950 a emplear la vía "orgánica" o "alcoxi" con derivados metalorgánicos del tipo alcóxido, entre los cuales el tetraetoxisilano (TEOS) y el tetrabutoxido de titanio fueron los primeros en emplearse^(5,6).

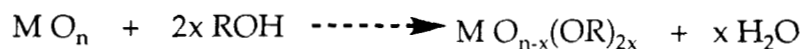
La fabricación de recubrimientos formados por óxidos metálicos utilizando el proceso sol-gel fué estudiada y desarrollada sistemáticamente en Alemania por los científicos de la empresa Schott Glaswerke, concentrándose inicialmente en recubrimientos de SiO_2 y de TiO_2 , solos o en combinación, sobre la superficie de láminas de vidrio⁽⁷⁾; las técnicas desarrolladas han dado origen a los vidrios IROX^{MR} tan frecuentemente empleados en la arquitectura moderna⁽⁷⁾.

En estos recubrimientos la homogeneidad del producto final se debe no sólo al mezclado a nivel molecular debido al empleo de soluciones, sino además, a la formación de nuevos enlaces covalentes

entre grupos -OR del alcóxido y grupos -OH presentes en abundancia sobre la superficie (del sustrato) de la lámina de vidrio. Esto constituye hasta el momento la más importante aplicación en gran escala comercial del proceso sol-gel. La literatura acerca de la obtención de películas de recubrimientos con funciones ópticas específicas es particularmente extensa. Entre estas funciones mencionaremos solamente las guías de onda planas^(8, 9), con propiedades laser^(10, 11) y fotocatalíticas⁽¹²⁻¹⁴⁾, sensibles ópticamente^(15, 16), etc.

Adicionalmente es posible, por la aplicación juiciosa de los conceptos de la fisicoquímica de coloides, usar soles de "óxidos", por ejemplo, soles de "sílice"⁽¹⁷⁾. La contribución de Matijevic⁽¹⁸⁾ a este respecto no puede pasar desapercibida; este autor ha estudiado cuidadosa y sistemáticamente la influencia de parámetros tales como la temperatura, la concentración, el pH, los aniones y agentes complejantes del medio, sobre la naturaleza y propiedades de las partículas de óxido hidratado que se obtienen⁽¹⁹⁾, destacando entre sus resultados la obtención de ferritas de Co⁽²⁰⁾, de Co/Ni⁽²¹⁾, así como de titanatos de Ba/Sr⁽²²⁾, por medio de especies coloidales.

Además del empleo de los óxidos en forma de soles, algunas veces, cuando los óxidos metálicos son solubles en alcohol forman alcóxidos y, resultan así útiles en el proceso sol-gel. Estas reacciones son reversibles y generalmente es posible aumentar la solubilidad de los óxidos por la eliminación de agua



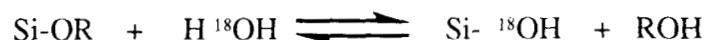
Con algunos óxidos metálicos no es posible usar alcóxidos, ya sea porque no existan éstos o por ser de síntesis difícil, siendo así necesario buscar precursores alternativos.

I.1. QUIMICA DEL PROCESO SOL-GEL

La química del proceso sol-gel, está basada fundamentalmente en reacciones de hidrólisis y de condensación que se llevan a cabo de manera consecutiva⁽²³⁾. Para la obtención de óxidos metálicos utilizando este procedimiento, podemos utilizar precursores sea inorgánicos (sales inorgánicas) u orgánicos (alcóxidos metálicos)

I.1.1. Química en solución de precursores inorgánicos

La hidrólisis de iones metálicos ha sido estudiada desde principios de este siglo, por Bjerrum⁽²⁴⁾, Sillen⁽²⁵⁾ y Baes⁽²⁶⁾ entre otros. Esta reacción consiste en un ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo metálico de la sal inorgánica, como se puede demostrar utilizando agua marcada con O¹⁸. La molécula de alcohol producida en la reacción no contiene este isótopo⁽²⁷⁾



Un avance en esta dirección fue proporcionado por el Modelo de Cargas Parciales⁽²⁸⁾ para tratar de cuantificar la relación entre la carga del catión y el pH de la solución. El modelo puede ser aplicado tanto a precursores inorgánicos como metal-orgánicos, y permite calcular la distribución de carga parcial de cualquier complejo y de ahí estimar su reactividad química.

Basándose en ideas sobre el principio de igualación de la electronegatividad χ de Sanderson⁽²⁹⁾, la transferencia de carga se suspende cuando las χ_i de todos los átomos constituyentes se igualan a la electronegatividad media $\bar{\chi}_m$

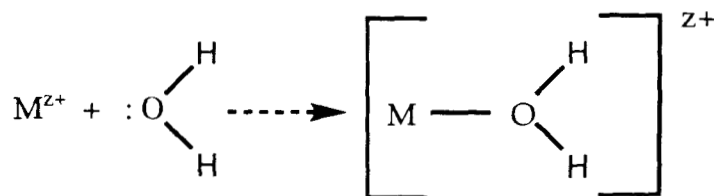
$$\bar{\chi}_m = \frac{\sum_i P_i \sqrt{\chi_i^{\circ}} + kz}{\sum_i (P_i / \sqrt{\chi_i^{\circ}})}$$

donde χ_i° es la electronegatividad del átomo neutro, k es una constante que depende de la escala de electronegatividad y que vale 1.36 para la escala de Pauling, p_i es la estequiometría del átomo i-ésimo en el complejo y z es la carga total de la especie iónica. Por otro lado, la carga parcial δ_i (positiva o negativa) puede expresarse por

$$\delta_i = (\chi - \chi_i) / k \sqrt{\chi_i^{\circ}}$$

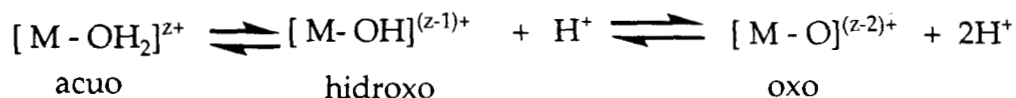
por lo que la carga parcial δ_i puede calcularse conociendo la electronegatividad de todos los átomos neutros, la composición estequiométrica para las especies iónicas y su carga z.

I.1.1.1. Hidrólisis de cationes metálicos.- Cuando se disuelven cationes metálicos M^{z+} en agua, éstos son solvatados por las moléculas de agua del entorno como sigue:



En el caso de iones de metales de transición, esta solvatación conduce a la formación de un enlace parcialmente covalente, por la transferencia parcial de la carga electrónica del orbital molecular lleno de tipo $3a_1$, de la molécula de agua, hacia los orbitales d vacíos del ion transicional.

La carga parcial positiva sobre los átomos de hidrógeno se incrementa y la molécula de agua se hace más ácida. Dependiendo de la magnitud de la transferencia electrónica se establecen los siguientes equilibrios que se definen como hidrólisis:



Esta ecuación define los tres tipos de ligandos que pueden presentarse en medios acuosos no complejantes: acuó, hidroxó y oxo.

Si N es el número de moléculas de agua covalentemente unidas al catión M^{z+} , esto es, el número de coordinación, podemos escribir la fórmula de cualquier precursor como $[MO_NH_{2N}]^{(z-h)+}$, donde h es, por definición, la relación molar de hidrólisis. Si $h=0$, el precursor es un "acuó-ion" $[M(OH_2)_N]^{z+}$, mientras que si $h=2$, se trata de un "oxo-ion" $[MO_N]^{(2N-z)}$. Finalmente, si $0 < h < 2N$, el precursor puede ser un complejo oxo-hidroxó, $[MO_x(OH)_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ ($h > N$), un complejo acuó-hidroxó $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$ ($h < N$) o un complejo hidroxó $[M(OH)_N]^{(N-z)-}$ ($h = N$).

I.1.1.2. El diagrama "carga-pH". La naturaleza exacta del complejo depende de la carga z , el número de coordinación N , la electronegatividad χ_m del metal y del pH de la solución acuosa. La relación de los diferentes parámetros se puede observar en la Figura 1.

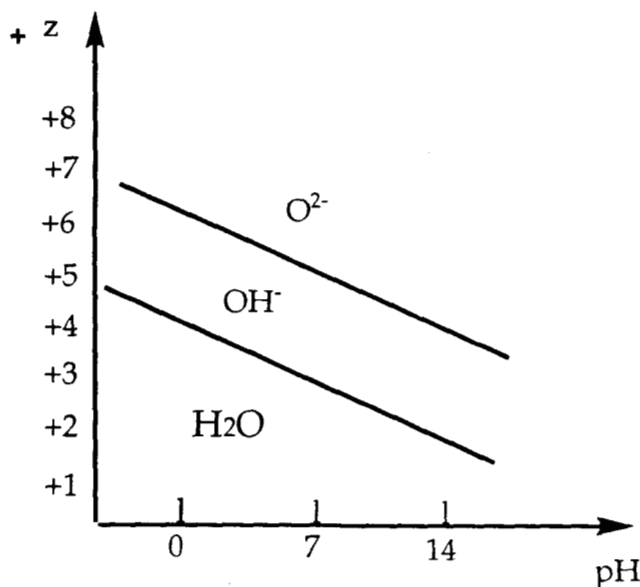


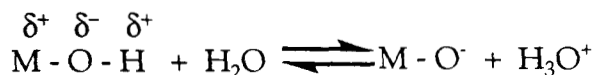
Figura 1. Diagrama de "pH vs Carga"

Existen tres zonas: "acuó" $[M(OH_2)_N]^{z+}$, "hidroxo" $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$ y "oxo" $[MO_N]^{(2N-z)-}$. Tal diagrama muestra que los cationes con baja carga ($z < +4$) originan complejos acuó-hidroxo y/o hidroxo sobre todo el intervalo de pH, mientras que los cationes con valencia alta ($z > +5$) forman complejos oxo-hidroxo y/o oxo sobre el mismo intervalo de pH. Finalmente, los cationes tetravalentes ($z = 4$) se encuentran en una zona intermedia y, dependiendo del pH, pueden formar cualquiera de los complejos posibles.

Para un análisis cuantitativo del "Modelo de Cargas Parciales", se considera que en las reacciones de sustitución nucleofílica (S_N), el sustituyente con la carga parcial negativa más grande (δ^-), es el nucleófilo, y el sustituyente con la carga parcial positiva más grande (δ^+), es el nucleófugo, es decir, el grupo saliente. Las reacciones

nucleofílicas cesan en el momento en que el nucleófilo más fuerte adquiere una carga parcial $\delta \geq 0$.

En condiciones ácidas, la hidrólisis espontánea está limitada por la reacción de rompimiento del enlace O-H debida al poder de polarización del ion metálico M:



esto sucede mientras que se mantiene la condición $\delta(\text{OH}) > 0$ en el precursor $[\text{M O}_N \text{H}_{2N-p}]^{(z-p)+}$, de acuerdo con la reacción:



De acuerdo con el Modelo de Cargas Parciales, las cargas parciales $\delta(\text{H})$ y $\delta(\text{M})$ se puede calcular, lo que nos da.

$$p = 1.45z - 0.45N - 1.07(2.71 - \chi^0_M) / \sqrt{\chi^0_M} \dots\dots\dots(1)$$

que indica que el número de protones eliminados depende de la carga, del número de coordinación y de la electronegatividad de M.

Cuando se aplica la relación (1), se presentan tres casos:

i) $p < 0$, $(2N-p > 2N)$: el precursor $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$ no presenta ningún carácter ácido. Una base tal que OH^- debe ser agregada para iniciar la hidrólisis. Los cationes Ag^+ y Mn^{2+} son ejemplos.

ii) $p > 2N$, ($2N - p < 0$): el precursor $[\text{MO}_N]^{(2N-z)}$ no presenta ningún comportamiento básico y en solución acuosa no puede ser protonado por H_3O^+ . Ejemplo típico es el óxido RuO_4 .

iii) $0 < p < 2N$, ($0 < 2N - p < 2N$): bajo condiciones ácidas, dos especies correspondiendo a $h = E(p)$ y $h = E(p+1)$ están en equilibrio, donde $E(p)$ indica la parte entera de p . Ejemplos típicos son Cr(VI) , V(V) y Ti(IV) .

Bajo condiciones básicas, la reacción está controlada por el rompimiento del enlace M-O debido al bajo poder de polarización del precursor $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-q}]^{(z-q)+}$. La reacción de hidrólisis se lleva adelante en tanto que $\delta(\text{OH}) = -1$ en $[\text{MO}_N\text{H}_{2N-q}]^{(z-q)+}$ donde $2N - q$ corresponde al número de protones que no se pueden eliminar a pH muy alto. Del Modelo de Cargas Parciales tenemos:

$$q = 1 + 1.25z - 0.92(2.49 - \chi^0_M) / \sqrt{\chi^0_M}$$

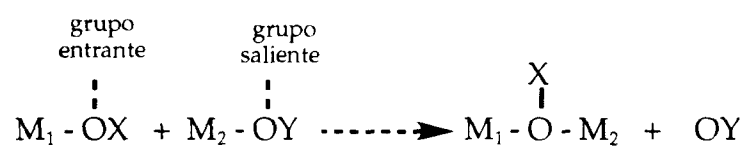
Aquí, podemos considerar dos casos:

i) $q > 2N$ ($2N - q < 0$): la forma más básica de M es un oxo-ion $[\text{MO}_N]^{(2N-z)-}$. Tenemos como ejemplos a Ru(VIII) y Mn(VII) .

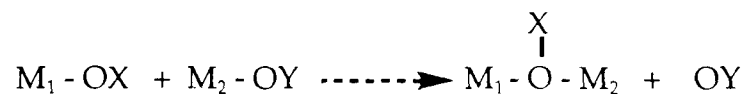
ii) $0 < q < 2N$ ($0 < 2N - q < 2N$): dos especies correspondiendo a $h = E(q)$ y $h = E(q+1)$ están en equilibrio a pH muy alto. Estas pueden ser complejos oxo-hidroxo de V(V) , Ti(IV) , Zr(IV) o complejos acuo-hidroxo de Mn(II) y Ag(I) .

I.1.2 Condensación.

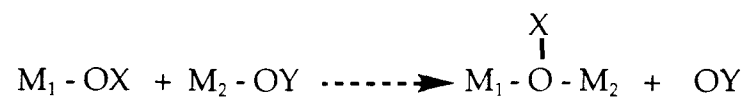
La condensación en soluciones acuosas puede llevarse a cabo por medio de dos mecanismos nucleofílicos. Cuando el número de coordinación N preferido está satisfecho, la condensación se efectúa por sustitución nucleofílica (S_N):



cuando la coordinación preferida no está satisfecha en el precursor molecular, se hacen posibles reacciones de adición nucleofílica (A_N):



en donde no se presenta un aumento en el número de coordinación, o bien hay un aumento en N si el grupo OY no se elimina,



De acuerdo con el modelo de cargas parciales se puede concluir los siguiente.

i) Ligandos oxo contenidos en oxi-iones $[MO_N]^{(2N-z)-}$, especies predominantes en la zona de alta z y alto pH son buenos nucleófilos, $\delta(O) < 0$, pero grupos nucleófugos (salientes) pobres, que requieren cargas parciales mayores que 0. Por lo tanto, la condensación se lleva a cabo sólo por reacciones de adición y cuando menos una de las especies reaccionantes es coordinativamente insaturada, o sea que $N < z$.

ii) Ligandos acuo en acuo-iones $[MO_NH_{2N-h}]^{(z-h)+}$, la especie predominante en la zona de bajo pH, baja z son grupos nucleófugos buenos, $\delta(H_2O) > 0$, pero nucleófilos pobres, y la condensación no se efectúa ya que no hay grupos atacantes. Hidroxo-iones presentes a valores de pH y de z intermedios poseen buenos grupos nucleófilos (O ó OH) y buenos grupos nucleófugos (H_2O u OH). La condensación se efectúa tan pronto como un OH está presente en la esfera de coordinación de M. En el diagrama carga-pH se ve que en general es necesario situarse en la zona hidroxó para generar especies condensadas (excepto en el caso de precursores coordinativamente insaturados). Esto se hace por la adición de una base o de un agente oxidante a acuo-iones o por la adición de un ácido o de un agente reductor a oxi-iones.

I.1.2.1 Condensación vía olación. Cuando la reacción de condensación procede por medio de la formación de puentes de tipo hidroxó, llamados también "ol"⁽³⁰⁾, tenemos el eslabón M-OH-M en la cadena del polímero que se está generando. Esta reacción es de sustitución nucleofílica tipo S_N , en la cual M-OH es el nucleófilo y H_2O es el nucleófugo, o grupo saliente, en donde se propone que hay la formación de un intermediario con puentes, Figura 2, $(H_3O_2)^{(31, 32)}$

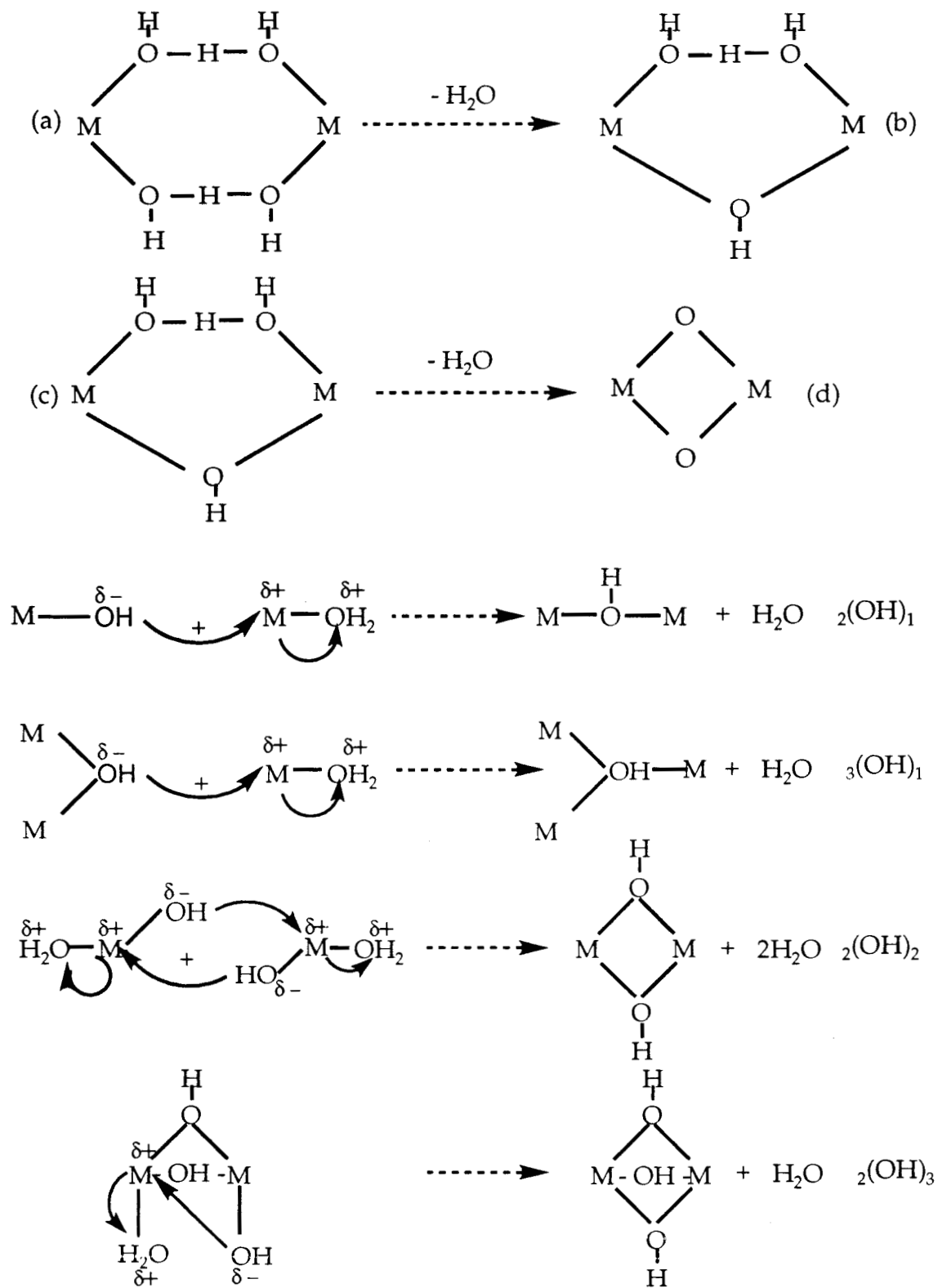


Figura 2. Diferentes tipos de puentes OH

Vemos en la Figura 2 los diferentes tipos de puentes OH que se pueden presentar, de acuerdo con Baran⁽³³⁾, estos puentes se simbolizan $x(OH)_y$, en donde "x" es el número de átomos M unidos por un puente "ol" mientras que "y" es el número de puentes entre estos x centros metálicos. Puesto que H₂O es el grupo nucleófilo saliente se sabe que la cinética de la olación está conectada con la labilidad respecto a disociación del ligando acuo^(34, 35) y la configuración electrónica de M^(26, 36). Estos trabajos, principalmente de Eigen, muestran que al disminuir la carga de Mⁿ⁺ y al aumentar su radio, aumenta en consecuencia la velocidad de la reacción de olación, (Figura 3).

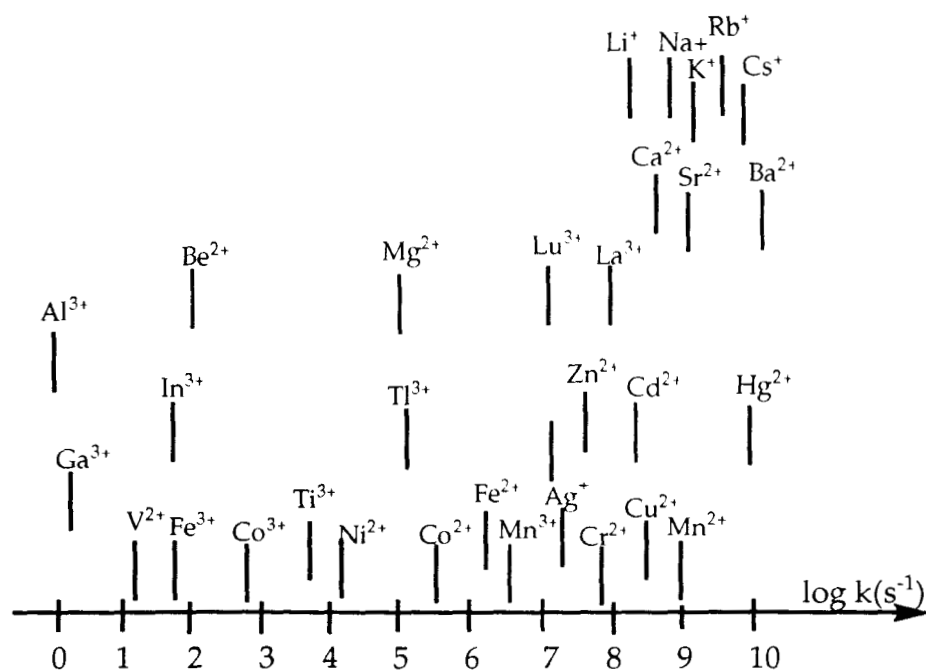
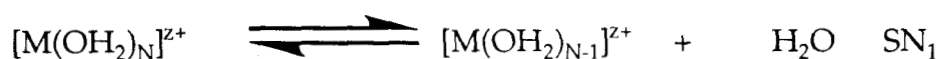


Figura. 3. Velocidad de olación.

El mecanismo S_n que rige la condensación hace que la olación se detenga cuando $\delta(\text{OH}) \geq 0$. Al irse eliminando progresivamente los ligandos nucleofílicos acuo, el valor de $\delta(\text{OH})$ se va haciendo menos negativo, acercándose a cero.

En la Figura 4, se presentan ejemplos de policationes metálicas y se ve que en cada caso la $\delta(\text{OH})$ es cercana a cero o débilmente positiva. El modelo de cargas parciales puede entonces explicar porqué se detiene la condensación antes de que se forme una red infinita.

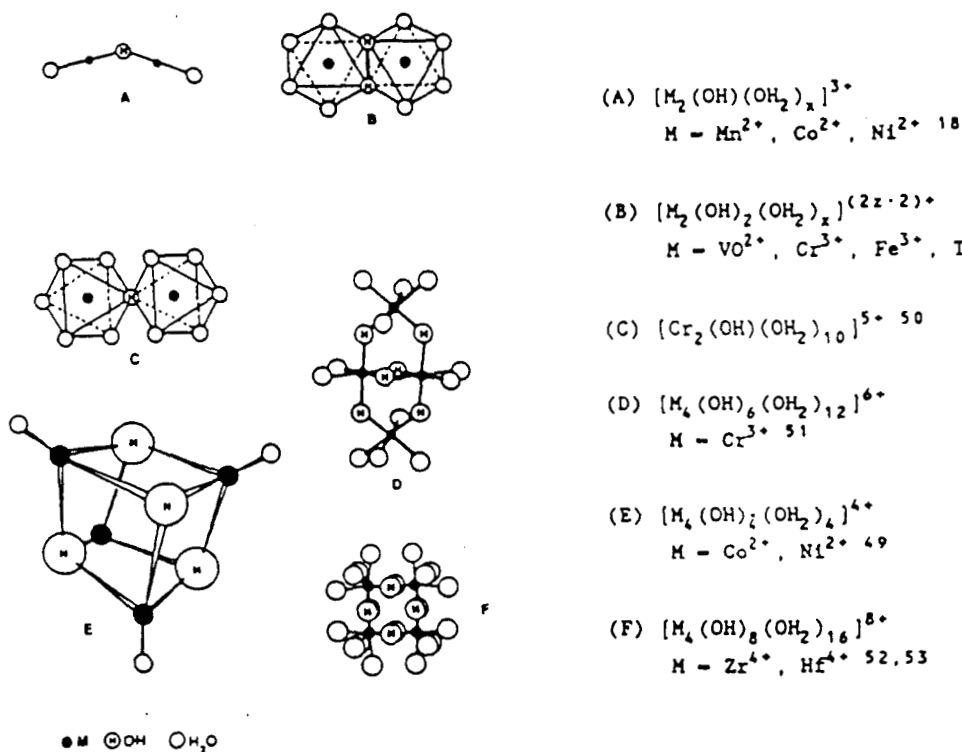


Figura 4. Ejemplo de policationes metálicas.

Así mismo, este modelo puede explicar sin problemas la formación de precursores oxo-acuo. En efecto, en la Tabla 1 se compara la fuerza nucleofílica de grupos OH para varios precursores con $h=2$, en donde h está definida como la relación molar de hidrólisis, por ejemplo, las fuerzas electrofílicas $\delta(\text{OH})$ de Ti(IV) y V(IV) son bastante pequeñas, lo que significa que la condensación es difícil.

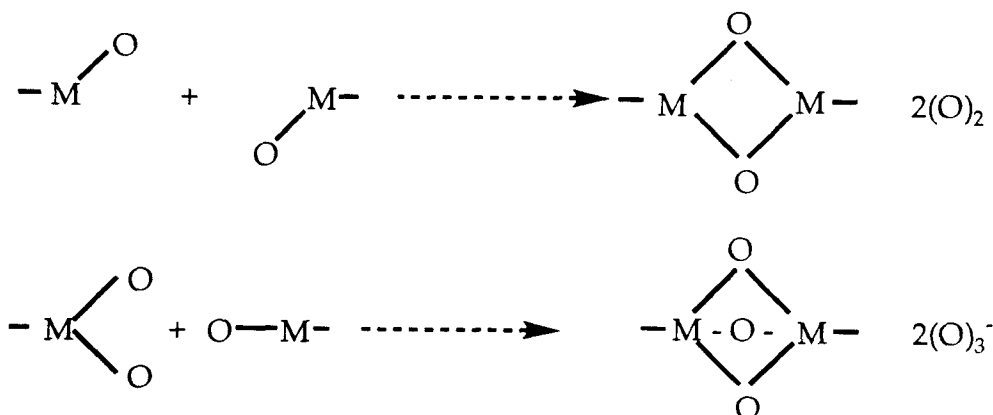
$$h = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{M}].$$

Tabla 1. Formación de precursores oxo-acuo.

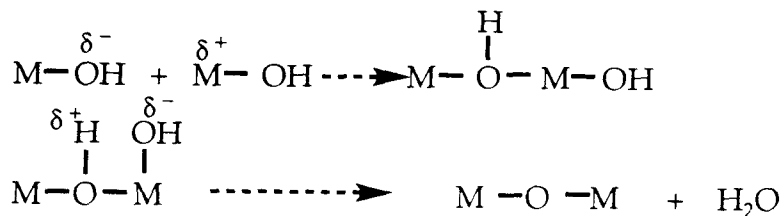
Precursor	$\delta(\text{OH})$	$\delta(\text{M})$
$[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	- 0.01	+ 0.88
$[\text{V}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	+ 0.01	+0.68
$[\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	- 0.07	+ 0.87
$[\text{Hf}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	- 0.06	+0.81

I.1.2.2 Condensación vía oxolación. Si la reacción de condensación se efectúa formando puentes oxo de tipo (-O-) entre dos centros metálicos M recibe el nombre de oxolación. Un tal proceso de condensación se presenta para precursores oxo-hidroxo $[\text{MO}_x(\text{OH})_{N-x}]^{(N+x-z)-}$ $x < N$. Es necesario considerar dos mecanismos básicos para estas reacciones de oxolación.

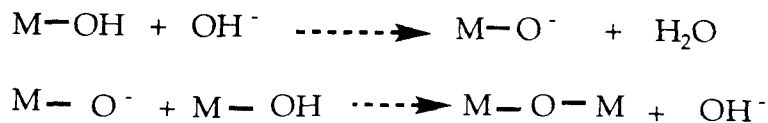
i). Cuando la coordinación del metal no está totalmente satisfecha, se puede presentar una reacción de adición nucleofílica A_N (37, 38) con M-OH y/o M-O, y con cinética rápida que produce polihedros con aristas o caras compartidas.



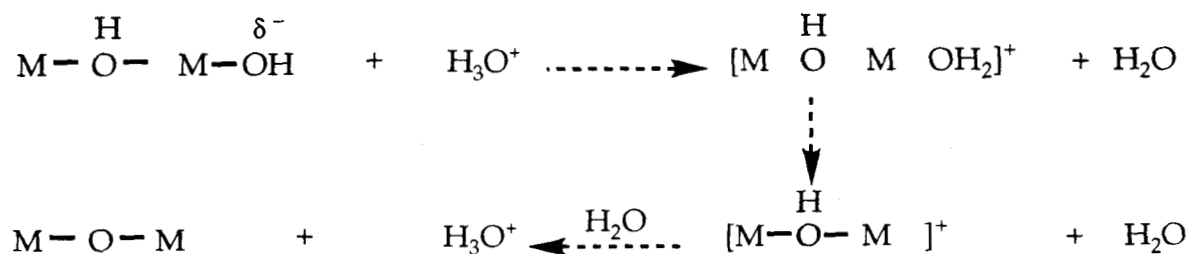
Para iones metálicos con coordinación satisfecha o saturada, la oxolación se lleva al cabo por un mecanismo S_x de dos pasos entre precursores oxo-hidroxo, involucrando una adición nucleofílica seguida por una β -eliminación de agua para formar un enlace M-O-M



el primer paso puede ser catalizado por bases que favorecen fuertemente el ataque nucleofílico, que desprotonan los ligandos hidroxo y crean nucleófilos más fuertes,



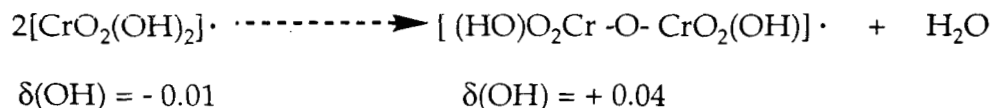
Mientras que el segundo paso es catalizado por ácidos que protonan los ligandos hidroxilo, originando mejores grupos nucleofugos (salientes):



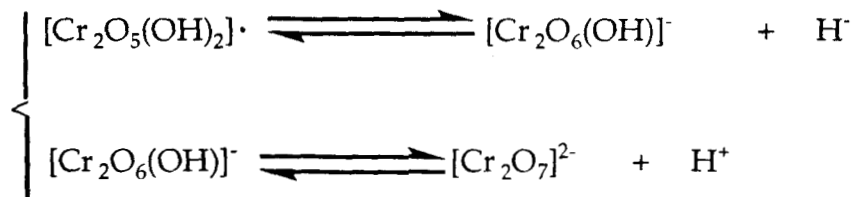
Los mecanismos propuestos explican porqué, a diferencia de la polimerización, en el caso de la oxolación ésta se efectúa sobre un amplio intervalo de pH, pero como es un mecanismo de dos pasos, la cinética es más lenta y la difusión nunca controla. La cinética de oxolación depende entonces de manera estrecha de M y del pH. La velocidad de la reacción pasa usualmente por un mínimo alrededor del punto isoelectrico (PIE) de la solución (precursor $[\text{MO}_{z-N}(\text{OH})_{2N-z}]^0$).

1.1.3. Especies Polianiónicas y Gelación.

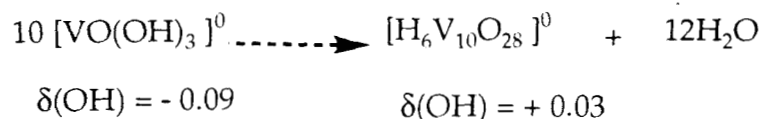
Una de las diferencias principales entre precursores acuohidroxo y oxo-hidroxo consiste en que aún cuando la carga sea cero ($x=z-N$), la condensación por medio de oxolación no puede ir más allá de un grado de polimerización limitado. Nuevamente esto se debe a la pérdida de la fuerza nucleofílica de los grupos hidroxilo después de haberse efectuado la condensación:



este dímero se comporta como un ácido y puede perder protones para formar polianiones:



Sin embargo, como la condensación debe efectuarse antes de la ionización, tales especies a menudo son denominadas "poliácidos". Dependiendo de M, se pueden obtener especies más o menos condensadas. A diferencia de los precursores acuo-hidroxo, el grado de condensación vía oxolación en el primer paso está limitado por la pérdida del poder nucleofílico de OH en función del grado de condensación. Por ejemplo, la policondensación de $[\text{VO}(\text{OH})_3]^0$ se detiene después de haberse alcanzado un grado de polimerización de 10:



una desprotonación subsecuente a pH elevado produce el polianión:



La Figura 5 da las estructuras de algunos polianiones metálicos conocidos. Restricciones geométricas conducen a estructuras más abiertas, particularmente cuando la velocidad de reacción es lenta, Figura 6.

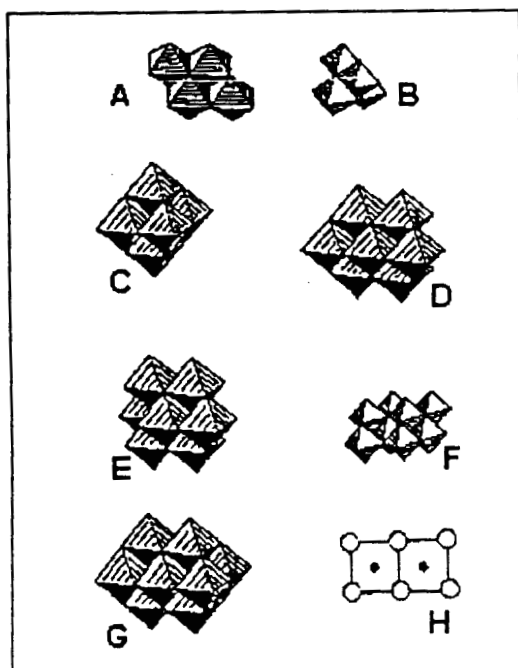


Figura 5 Estructuras de isopolianiones compactos

- (A) $[W_4O_{12}(OH)_4]^{4-}$
- (B) $[W_4O_{16}]^{8-}$
- (C) $[M_6O_{19}]^{8-}$, M= Nb, Ta
 $[M_6O_{19}]^{2-}$, M= W, Mo
- (D) $[M_7O_{24}]^{6-}$, M= W, Mo
- (E) β - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$
- (F) $[Mo_8O_{26}(OH)_2]^{6-}$
- (G) $[Mo_{10}O_{28}]^{6-}$, M= V, Nb
- (H) $[Au_2O_6]^{6-}$

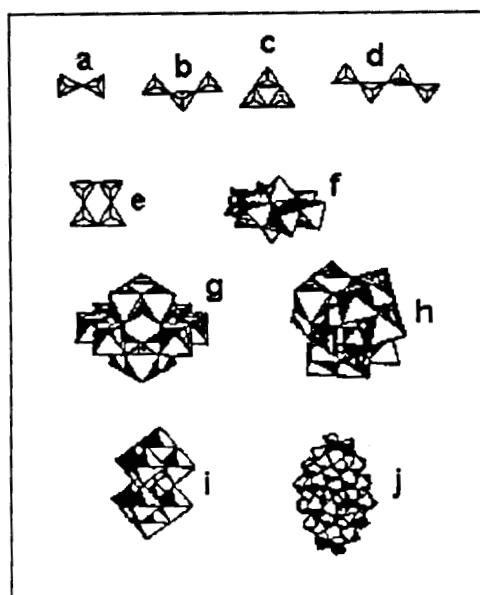


Figura 6 Estructuras de isopolianiones no compactos

- (a) $[M_2O_7]^{2-}$, M= Cr, Mo
 $[M_2O_7]^{4-}$, M= V
- (b) $[Cr_3O_{10}]^{2-}$
- (c) $[V_3O_9]^{3-}$
- (d) $[Cr_4O_{13}]^{2-}$
- (e) $[V_4O_{12}]^{4-}$
- (f) α - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$
- (g) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$
- (h) $[H_2W_{12}O_{40}]^{9-}$
- (i) $[W_{10}O_{32}]^{4-}$
- (j) $[Mo_{36}O_{112}(OH_2)_{16}]^{8-}$

I.1.4. Influencia del Anión.

Hasta ahora, hemos despreciado el papel jugado por los aniones en la hidrólisis de los cationes. El centro metálico se supone rodeado por especies acuo, hidroxio u oxo. Esto pasa cuando las modificaciones del pH se logran con una resina de intercambio iónico. Sin embargo, en la mayoría de las veces es un contra-anión el que se encuentra presente cuando se disuelve una sal inorgánica en agua. Estos aniones entran en competencia con los ligandos acuo para ocupar lugares en la esfera de coordinación de los iones metálicos, como lo ha mostrado abundantemente Matijevic^(39, 40-44) y, en muchos casos, modificar fuertemente la estabilidad y la morfología de las partículas resultantes.

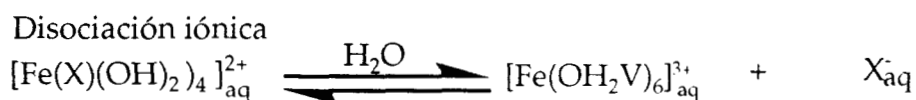
Sin embargo, es aún difícil, si no imposible, la predicción de la forma que tendrán las partículas que se preparan. Al principio del proceso, los aniones son capaces de coordinarse con el ion metálico originando un nuevo precursor molecular cuya reactividad química respecto a la hidrólisis y a la condensación va a ser, evidentemente, diferente a la del precursor inicial.

La complejación de cationes metálicos.- Se pueden formar especies asociadas $[M(OH)_h(X)(OH_2)_{N-h-1}]^{(Z-h-1)+}$ cuando cationes hidrolizados cargados positivamente $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(Z-h)+}$ y aniones X^- cargados negativamente se encuentran presentes simultáneamente en solución acuosa⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾. Cuando M está coordinativamente saturado, la complejación se efectúa por sustitución nucleofílica. La capacidad complejante de X^- depende principalmente de la importancia de la transferencia de carga de X hacia M en el enlace M-X causando un cambio Δx en la carga del anión. Sin embargo, se puede preguntar si se puede predecir si tales especies permanecen estables en un medio acuoso o si se disocian. En realidad el agua tiene un papel doble. Se comporta como un solvente con una alta constante dieléctrica ($\epsilon=80$) que favorece la disociación de las especies iónicas. También es una molécula donadora de tipo σ que reacciona como un ligante

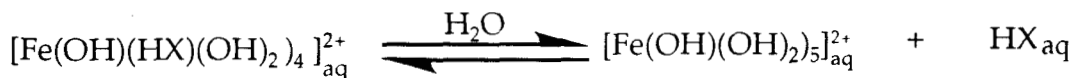
nucleofílico. Por lo tanto, tenemos que verificar si el enlace M-X es estable respecto, tanto a la hidrólisis como a la disociación iónica para que pueda influir en la estabilidad y en la morfología de las partículas. En general, se alcanza la estabilidad cuando X⁻ tiene menor electronegatividad que el agua, lo que resulta en un enlace M-X más covalente estable respecto a la disociación y cuando la carga parcial del ácido conjugado $\delta(\text{HX}) < 0$, de modo que las especies protonadas continúa siendo atraída por el metal cargado positivamente.

Es posible ejemplificar lo anterior con el caso de la complejación de precursores acuosos de Fe³⁺, por ejemplo [Fe(OH₂)₆]³⁺. Consideremos si este precursor acuoso puede ser complejado por un anión monovalente X⁻: ClO₄⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻, HPO₄⁻ o bien CH₃COO⁻. De acuerdo con la literatura, estos aniones se comportan como ligandos bidentados y pueden remplazar a dos moléculas de agua, dando lugar a especies [Fe(X)(OH₂)₄]²⁺.

Esta especie complejada tiene que ser estable respecto a las siguientes reacciones:



Hidrólisis:



De acuerdo con la Tabla 2, al disminuir la electronegatividad de X⁻ el enlace M-X se hace cada vez menos iónico. La especie acomplejada se hace entonces más estable respecto a la formación del par iónico. Por otro lado, $\delta(\text{HX})$ se incrementa, de modo que la disociación hidrolítica se hace posible tan pronto como $\delta(\text{HX}) > 0$. Para el precursor de Fe(III) que estamos considerando, el complejo asociado es estable cuando la variación de carga Δx del anión, la que resulta de la transferencia de carga, es mayor que 0 y cuando $\delta(\text{HX}) < 0$. Se ve que

estas condiciones se cumplen para ClO_4^- , NO_3^- y HSO_4^- . Para aniones más electronegativos que el ClO_4^- se produce la disociación iónica y con aniones menos electronegativos que el HSO_4^- se tiene hidrólisis.

Tabla 2. Cargas parciales de $\delta(X)$ y $\delta(HX)$ en las especies $[\text{Fe}(X)(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ y $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HX})(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ respectivamente, como función de la electronegatividad $\bar{\chi}$ del anión X_{aq}^- .

X^-	ClO_4^-	NO_3^-	HSO_4^-	HCO_3^-	Cl-ac.	CH_3COO^-
$\bar{\chi}$	2.86	2.76	2.64	2.49	2.40	2.20
$\delta(X)$	- 0.92	- 0.84	- 0.50	- 0.34	- 0.06	+ 0.40
Δx	+ 0.08	+ 0.18	+ 0.50	+ 0.66	+ 0.94	+ 1.40
$\delta(\text{HX})$	- 0.52	- 0.42	- 0.15	+ 0.02	+0.25	+ 0.70

I.2. Química en Solución de Precursores Tipo Alcóxidos Metálicos.

Como hemos dicho anteriormente, para comprender correctamente el comportamiento de los alcóxidos metálicos respecto a las reacciones de hidrólisis y condensación, para poder así ejercer un control adecuado sobre ellas y poder en consecuencia obtener materiales con propiedades finales fijadas de antemano materiales, "sobre medida", era necesario tratar previamente con cuidado y cierto detalle esas mismas reacciones en el caso más general y complejo en soluciones acuosas.

Los alcóxidos metálicos $\text{M}(\text{OR})_n$ son precursores moleculares versátiles y ampliamente usados. Se conocen ejemplos para casi todos los elementos metálicos, incluyendo a los lantánidos⁽⁴⁸⁾. El grupo OR (R= grupo orgánico saturado o insaturado) es un donador π duro y estabiliza el estado de oxidación más elevado del metal, lo que hace a M sumamente susceptible a ataques nucleofílicos.

Desde el punto de vista de la reactividad química, los alcóxidos de estaño $\text{Sn}(\text{OR})_4$ tienen un comportamiento que los asemeja mucho más al de los alcóxidos de elementos de transición, cuyas propiedades y comportamiento sol-gel no han sido estudiados tan detalladamente como en el caso de los alcóxidos de silicio $\text{Si}(\text{OR})_4$ ^(38, 49) Se debe entonces comparar la reactividad de los alcóxidos de elementos de transición, sobre todo usando el ejemplo del $\text{Ti}(\text{OR})_4$, con la de los $\text{Si}(\text{OR})_4$ correspondientes. Las diferencias encontradas entre los dos tipos de alcóxidos son consecuencia, sobre todo, de los siguientes dos factores:

♦ La menor electronegatividad de los elementos metálicos de transición conduce a un mucho más elevado carácter electrofílico del metal.

♦ Los mayoría de los metales de transición pueden presentar varios números de coordinación; como usualmente la coordinación completa del precursor molecular no se satisface, se favorece la tendencia a expandir su coordinación por medio de mecanismos de olación, oxolación y otros.

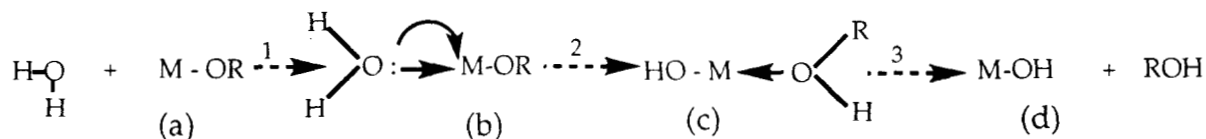
Como consecuencia de estos factores, los alcóxidos de los elementos metálicos son mucho más reactivos que los de silicio y deben ser manejados con cuidado, en ausencia rigurosa de humedad, pues rápida y fácilmente forman precipitados en vez de geles cuando se les agrega agua.

I.2.1. Hidrólisis y Condensación de Alcóxidos Metálicos.

Los grupos alcoxi (OR) son electronegativos y hacen que el átomo metálico sea susceptible a un ataque nucleofílico. Los alcóxidos metálicos son entonces extremadamente reactivos con el agua y conducen a la formación de hidróxidos o de óxidos hidratados. La reacción global se puede escribir.



En realidad, esta reacción es mucho más compleja que lo que parece. En ella, dos tipos de reacciones: hidrólisis y condensación, se llevan al cabo de manera sucesiva dando lugar a una red de un gel de óxido. La hidrólisis del alcóxido se efectúa al agregarse el agua o una solución agua/alcohol, generándose un grupo hidroxilo reactivo M-OH. Usualmente, se propone un mecanismo de tres pasos^(50, 51).



El primer paso es una adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo metálico M con una carga parcial positiva, que conduce a un estado de transición (b) en el cual el número de coordinación N del metal M se incrementa en una unidad. El segundo paso implica la transferencia de un protón en (b), conduciendo al intermediario (c). Un protón de la molécula de agua entrante se transfiere al oxígeno cargado negativamente de un grupo OR adyacente. El tercer paso es la salida del mejor grupo saliente, que es la especie con la carga parcial más positiva dentro del estado de transición (c).

Para el proceso global se sigue un mecanismo de sustitución nucleofílica. El parámetro que gobierna la termodinámica de esta reacción es la distribución de carga. Los factores del equilibrio serán favorecidos cuando:

- El carácter nucleofílico de la molécula entrante y el carácter electrofílico del átomo metálico son elevados: $\delta(O) \ll 0$ y $\delta(M) \gg 0$.
- El carácter nucleofugo de la molécula saliente es elevado: $\delta(ROH) \gg 0$.

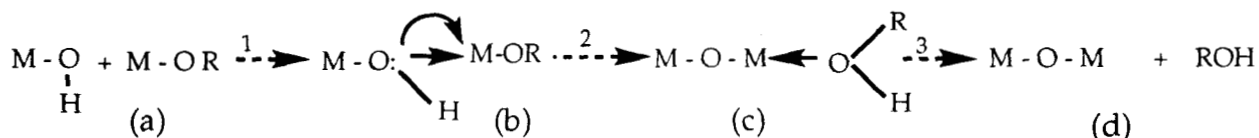
Por otro lado, la velocidad de la sustitución nucleofílica depende de:

- La insaturación coordinativa del átomo metálico en el alcóxido, dada por la diferencia entre el número de coordinación máximo N del átomo metálico en el óxido y su estado de oxidación z . Al aumentar el valor del paréntesis $(N-z)$, disminuye la energía de activación asociada con la adición nucleofílica del paso 1.

- La habilidad del protón para ser transferido dentro del intermediario (b). Entre más ácido sea el protón, más baja será la energía de activación asociada con esta transferencia.

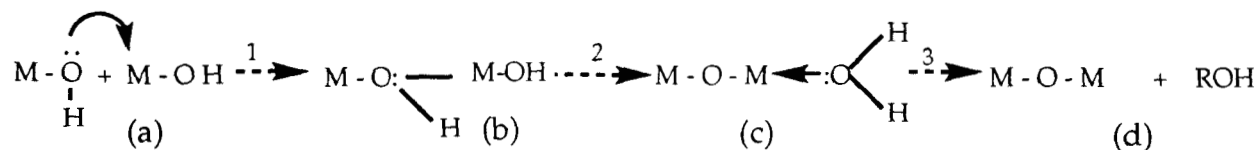
- La condensación es también un proceso complejo y puede comenzar a llevarse al cabo desde el momento en que se generan los primeros tomando en cuenta las condiciones experimentales: alcoxolación, oxolación y olación.

- La alcoxolación es una reacción por la cual un grupo oxo puente se forma debido a la eliminación de una molécula de alcohol. Básicamente, el mecanismo es el mismo que el de hidrólisis, con M reemplazando a H en el grupo entrante:



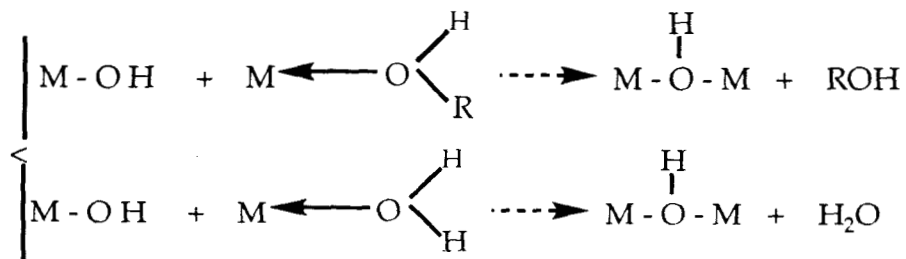
en consecuencia, la termodinámica y la cinética de esta reacción están regidas por los mismos parámetros que los de la hidrólisis.

• La oxolación sigue el mismo mecanismo que la alcoxolación, pero el grupo R de la especie saliente es un protón:



el grupo saliente es entonces una molécula de agua.

• La olación puede tener lugar cuando la coordinación completa del átomo metálico no está satisfecha en el alcóxido ($N-z \neq 0$). Los grupos puente hidroxilo pueden ser formados por la eliminación de una molécula de solvente, la que puede ser sea H_2O o ROH . Dependiendo de la concentración de agua en el medio reaccionante:



La termodinámica de esta sustitución nucleofílica está regida por la distribución de carga. La reacción se ve favorecida fuertemente cuando el carácter nucleofílico del grupo entrante y la fuerza electrofílica del metal son elevados: $\delta(O) \ll 0$ y $\delta(M) \gg 0$. Además, como no está implicada la transferencia protónica dentro del estado de transición y como la coordinación del metal no está saturada, generalmente se observan velocidades de reacción elevadas.

I.2.2. Naturaleza del Atomo Metálico.

Como los metales de transición son más electropositivos que el silicio, la hidrólisis de sus alcóxidos es mucho más fácil y su reacción con el agua es fuertemente exotérmica. En la Tabla 3 se presentan valores de la carga parcial sobre el átomo M de algunos alcóxidos metálicos:

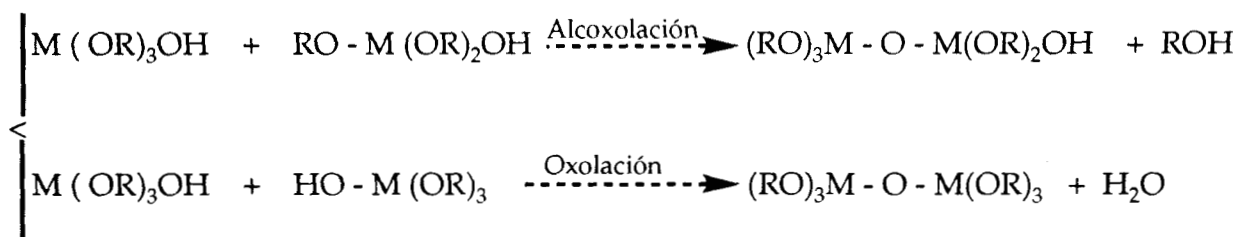
Tabla 3. Valores de carga parcial sobre átomos centrales(M) de algunos alcóxidos.

Alcóxido	Zr(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₅	Ta(OEt) ₃	VO(OEt) ₃	W(OEt) ₆	Si(OEt) ₄
$\delta(M)$	+ 0.65	+ 0.63	+ 0.53	+ 0.49	+ 0.46	+ 0.43	+ 0.32

Con los valores encontrados en esta Tabla 3 se entiende claramente porqué los alcóxidos de los metales de transición son tan inestables respecto a la reacción de hidrólisis^(48, 50, 52). Estos se deben manejar muy cuidadosamente, en un ambiente perfectamente libre de humedad y frecuentemente es necesario, además, utilizar agentes complejantes que disminuyan la reactividad del alcóxido.

Otro factor de suma importancia respecto a la muy alta reactividad de los alcóxidos de metales de transición en la hidrólisis, es que en ellos es frecuente y fácil un incremento en la coordinación. del

metal. En los alcóxidos de silicio la coordinación máxima, que es de 4, ya está satisfecha. Es sabido que la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación en el caso de estos últimos alcóxidos⁽⁴²⁻⁴⁴⁾ es aproximadamente 5 órdenes de magnitud más lenta que para los alcóxidos de titanio⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾. Especies hidrolizadas $M(OR)_3(OH)$ pueden tener dos tipos de condensación:



la distribución de carga calculada para los estados de transición $M_2(OR)_6(OH)_2$ para $M= Si, Ti$, y $R=Et$, se observa en la Tabla 4

Tabla 4. Distribución de carga para dos estados de transición durante la condensación.

M	$\delta(M)$	$\delta(OH)$	$\delta(H_2O)$	$\delta(EtOH)$
Ti	+ 0.64	- 0.36	- 0.25	+ 0.02
Si	+ 0.33	- 0.34	- 0.21	+ 0.13

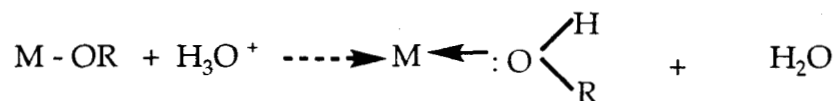
Se observa que los grupos hidroxilo tienen carga negativa alta, favoreciendo un ataque nucleofílico del átomo M cargado positivamente. Además, se ve que la molécula de agua conserva una carga parcial negativa, mientras que la molécula de etanol la tiene positiva. Por lo tanto, la condensación de alcóxidos hidrolizados procede por la vía de la alcoxolación, y no por la de oxolación.

Cociente de hidrólisis. El principal parámetro externo es la relación o cociente de hidrólisis, el que se puede definir como sigue:

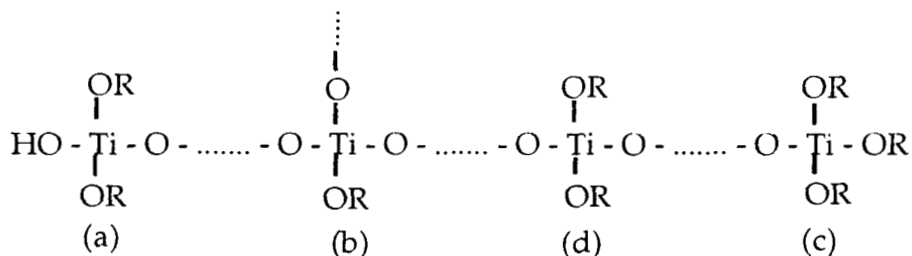
$$h = \frac{[H_2O]}{[M(OR)_z]}$$

•**Papel del Catalizador.** Una manera importante de controlar los procesos de hidrólisis y de condensación es por el ajuste cuidadoso del pH del agua empleada en la hidrólisis. Se usan ácidos como HCl, HNO₃, o bases como NH₄OH, NaOH.

•**Catálisis ácida.** Grupos OR cargados negativamente pueden ser protonados fácilmente por medio de iones H₃O⁺:



Bajo tales condiciones, la transferencia del protón y la partida del grupo saliente ya no son pasos controlantes de la velocidad. Entonces, todos los grupos OR pueden ser hidrolizados mientras que hayan sido agregada suficiente cantidad del **reactivo** agua. Se puede entonces incrementar substancialmente la velocidad de la hidrólisis por el uso de un catalizador ácido. Esto parece ser general para todos los alcóxidos^(60, 55, 61). En presencia de H₃O⁺, la condensación se efectúa entre estas especies hidrolizadas rápidamente formadas M(OH)_x(OR)_{z-x}. Consideremos un polímero típico:



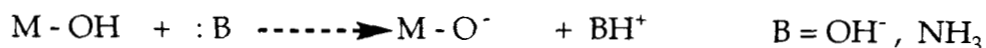
En la Tabla 5 se muestran cálculos de carga parcial ejecutados en diferentes fragmentos del polímero (a, b, c, d):

Tabla 5 Cálculo de carga parcial en diferentes fragmentos de polímeros.

Sitio	d(OR)	d(Ti)
a	- 0.01	+ 0.70
b	+ 0.22	+ 0.76
c	+ 0.04	+ 0.71
d	-0.08	+ 0.68

Claramente se ve que la reactividad respecto a la protonación disminuye en el orden: $d \gg a > c > b$, lo que refleja la capacidad de donación de electrones de los ligandos, la que disminuye en el orden alcoxi, hidroxilo, oxo. Entonces, se generan preferencialmente grupos en los extremos de las cadenas del polímero, lo que conduce a polímeros preponderantemente lineales (62, 63). Así, se hace posible el control de la velocidad de gelación por el uso de catalizadores ácidos, además de un cociente de hidrólisis h subestequiométrico; estas condiciones generalmente conducen de manera reproducible a geles monolíticos(64, 65) Sin embargo, bajo condiciones de alta acidez, cercanas a $[H^+] = [Ti]$, el proceso de condensación es inhibido fuertemente. La protonación de los grupos OH es entonces posible, llevando a especies acu-hidroxilo mezcladas, que se encuentran como precursores inorgánicos.

•**Catálisis Básica.** Por el uso de NH_4OH o $NaOH$, la condensación siempre es activada por medio de la formación de especies altamente nucleofílicas tales como $M-O^-$.



Este reactivo precursor de condensación ataca al átomo M, que es más positivo. De acuerdo con la Tabla 5, el orden de reactividad es $b \gg c > a > d$. De esta manera, se forman polímeros fuertemente ramificados (62, 65). Vemos que la condensación y la hidrólisis en medio básico se efectúa preferentemente a la mitad de las cadenas, originando polímeros compactos y altamente ramificados.

I.3. Modificación Química de Alcóxidos Metálicos.

Es muy común el empleo de solventes(66), catalizadores ácidos o básicos, agentes estabilizantes(67, 68), o aditivos químicos para el control del secado(69, 70). En general son moléculas nucleofílicas XOH que reaccionan con el alcóxido para originar un nuevo precursor molecular(50).



La reactividad química del alcóxido con especies nucleofílicas depende principalmente de los siguientes factores:

- El poder electrofílico del átomo M aumenta cuando su electronegatividad disminuye.

- La capacidad del átomo M para aumentar su coordinación; esta capacidad puede ser estimada como la diferencia (N-z) entre su número de coordinación usual N en el óxido y su estado de oxidación z. Para un grupo dado de la Tabla Periódica, (N-z) aumenta cuando se desciende en el grupo.

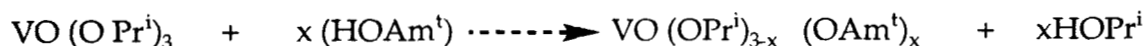
- La fuerza nucleofílica de los modificadores químicos.

Reacciones de adición o de sustitución conducen a nuevos precursores moleculares que reaccionan de manera diferente con respecto a la hidrólisis y a la condensación. La distribución de carga entre los átomos metálicos M y sus ligandos se modifica conduciendo a cambios de entalpía, mientras que se llevan a cabo cambios de entropía cuando el número de coordinación aumenta. Se debe de notar, que la reactividad química y la funcionalidad de un alcóxido mixto $M(OR)_{z-x}(OX)_x$ a menudo no pueden ser deducidas simplemente del comportamiento de los compuestos de origen $M(OR)_z$ y $M(OX)_z$. Las reacciones de sustitución disminuyen la funcionalidad mientras que las de adición no la modifican. Por lo tanto, la sustitución promueve un desacoplamiento entre la hidrólisis y la condensación. En las reacciones de hidrólisis, los ligandos que son menos electronegativos se eliminan primero y de manera rápida, mientras que los más electronegativos (los modificadores) se eliminan principalmente durante las reacciones de condensación. Como resultado, el crecimiento de las partículas se hace más anisotrópico, lo que promueve la formación de geles poliméricos.

Los alcóxidos metálicos interaccionan con diversos alcoholes en reacciones de intercambio de los grupos alcohol.



en general, la facilidad de intercambio aumenta cuando $\delta(M) \gg 1$ el impedimento estérico del grupo alcoxi OR disminuye: $OMe > OEt > OPr^i > OBu^t$ pero, como las velocidades de hidrólisis disminuyen al aumentar el impedimento estérico de los ligandos OR, la modificación química de los precursores normalmente involucra un intercambio de un ligando voluminoso por uno que lo sea menos, por ejemplo:

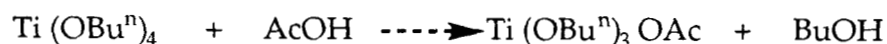


como el átomo V es muy electrofílico en $\text{VO}(\text{OR})_3$, pues $\delta(\text{V})=+0.46$, esta reacción efectúa en segundos, a temperatura ambiente y sin necesidad de catalizador, mientras que la reacción de intercambio de OPr^i con OEt en $\text{Si}(\text{OEt})_4$, donde $\delta(\text{Si})=+0.32$ toma alrededor de 20 horas en presencia de un catalizador ácido⁽⁵³⁾.

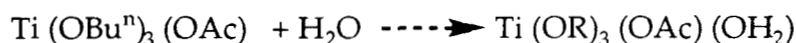
El intercambio alcohólico altera de manera significativa el comportamiento de los alcóxidos metálicos durante la hidrólisis. Cuando se hidrolizan $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ o $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ con un exceso de agua, ($h>2$), se forman siempre precipitados hidroxu o oxohidroxu, mientras que se obtienen geles estables con $(\text{Ti}(\text{OAm}^t)_4)$.

♦ **Acido acético.** Es posible obtener alcoxo-acetatos metálicos cuando se agrega ácido acético a un alcóxido⁽⁷¹⁾. Se sabe que la catálisis ácida aumenta las velocidades de hidrólisis, y el ácido acético se emplea para disminuir el tiempo de gelación del $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ⁽⁷²⁾. Sin embargo, se observa exactamente lo contrario con $\text{Ti}(\text{OR})_4$ y con $\text{Zr}(\text{OR})_4$. Se obtiene precipitación muy rápida cuando uno de estos alcóxidos se pone en presencia de agua.; sin embargo, en presencia de ácido acético, se obtienen geles homogéneos y transparentes (50, 73).

♦ **$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$** es monomérico y el átomo central de Ti tiene un número de coordinación N de 4. Una reacción exotérmica tiene lugar cuando se agrega ácido acético glacial y N aumenta de 4 a 6⁽⁷⁴⁾. ^{13}C y ^1H RMN de este precursor modificado muestran que los grupos acetato están unidos al átomo de titanio, mientras que los espectros FTIR indican que CH_3COO^- se comporta como un ligando bidentado (quelatante y puente). La reacción que se efectúa es:



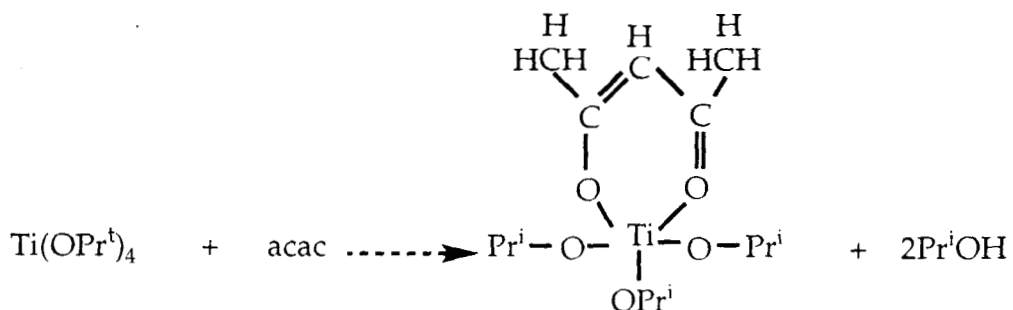
Los resultados espectroscópicos muestran que grupos (Bu^nOH) se eliminan primero como resultado de la hidrólisis, mientras que los grupos acetato quelatantes, que están actuando como ligandos para el Ti, permanecen enlazados mucho más largo tiempo al Ti retardando así el proceso de gelación⁽⁷³⁾. Los cálculos realizados por medio del Modelo de Cargas Parciales confirman estas observaciones experimentales. El Ti tiene una carga parcial altamente positiva, $\delta=+0.61$ en $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ y su número de coordinación $N=6$ no está satisfecho. Por lo tanto, la adición nucleofílica de AcOH es posible dando lugar al intermediario $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4(\text{AcOH})$. La distribución de carga en el intermediario muestra que AcOH está cargado negativamente ($\delta=-0.7$), mientras que el BuOH está cargado positivamente ($\delta=+0.1$). Por lo tanto, se elimina una molécula de alcohol lo que conduce al alcóxido sustituido $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_3(\text{OAc})$. La hidrólisis de este nuevo precursor comienza por medio de una adición nucleofílica de H_2O .



Ligandos Quelatantes. Para esta variante usará el ejemplo de la acetilacetona (acac), miembro de la clase de β -dicetonatos, y muy empleada por ser un agente quelatante fuerte. La forma enólica de los β -dicetonatos posee un grupo hidroxilo, reactivo que reacciona rápida y fácilmente con alcóxidos metálicos^(48, 75).

La acetilacetona se ha mencionado frecuentemente como un agente estabilizador en la química sol-gel de algunos precursores alcóxidos: $\text{W}(\text{OEt})_6$ ⁽⁷⁶⁾, $\text{Zr}(\text{OPri})_4$ ^(67, 77), $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ ⁽⁶³⁾, $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ ⁽⁷⁸⁾. Se ha logrado también estabilizar coloides de TiO_2 aún a pH elevado usando acetilacetona⁽⁷⁹⁾.

Cuando se prepara una solución equimolar $[\text{acac}]/[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]=1/1$, de nuevo, como en el caso del ácido acético, se desprende una buena cantidad de calor y se obtiene una solución clara de color amarillo⁽⁷⁴⁾. La técnica EXAFS indica que el $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ es un monómero con el Ti tetracoordinado. La RMN de ^1H y de ^{13}C , junto con el FTIR, muestran que los ligandos acac están unidos al átomo de Ti, y la presencia de dos tipos de grupos OPr^i en relación 1:1. Una sola resonancia RMN de CH indica que existe un solo tipo de acac. En la región FTIR, tal como se observa en la Figura 7, hay una banda ancha a 620 cm^{-1} asignada a $\nu(\text{Ti}-\text{O}-\text{Pr}^i)$ y un par de bandas a 1590 y 1530 cm^{-1} asignadas al ligante acac unido al átomo de Ti. La coordinación de Ti pasa de 4 a 5 y hay dos distancias diferentes Ti-O en una relación de intensidades 3:2. Todos estos resultados indican la presencia de un quelato precursor modificado pentacoordinado con la siguiente estructura:



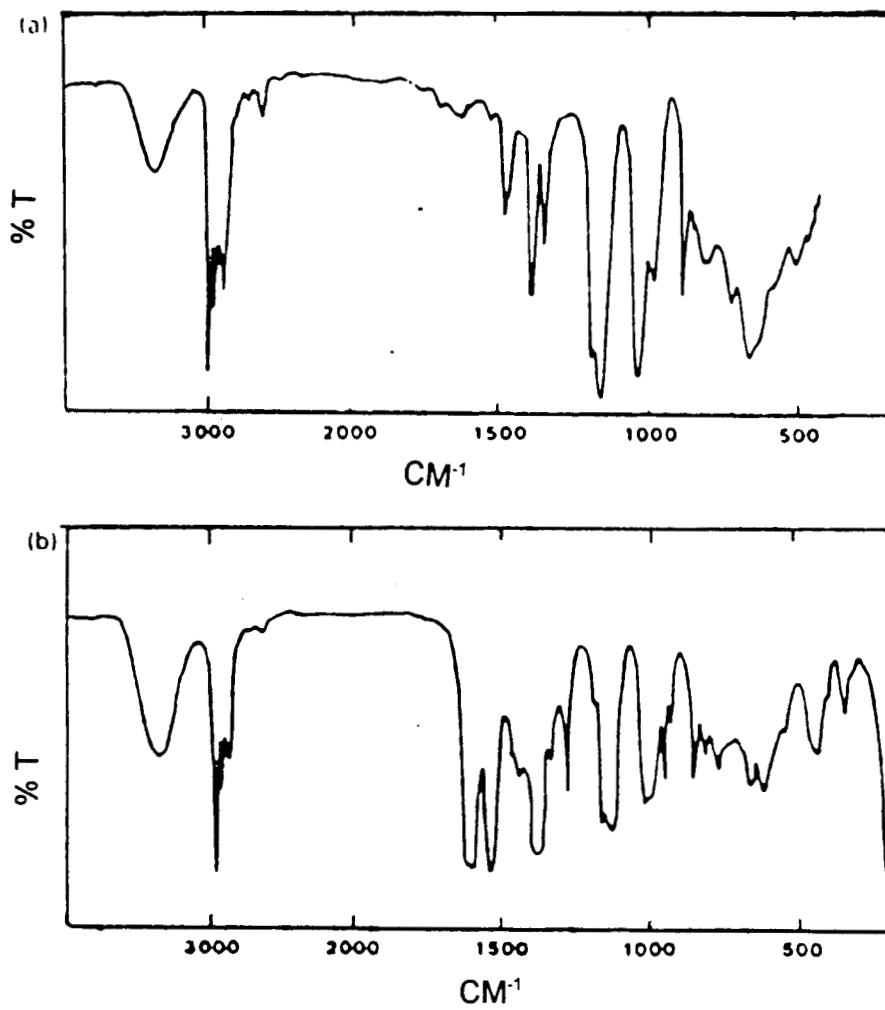
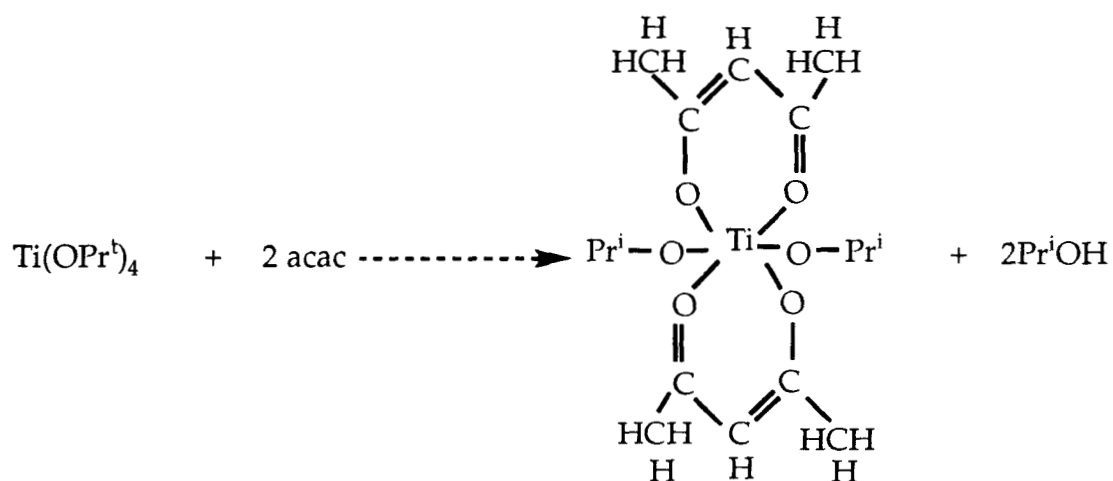


Figura 7. FTIR de (a) $Ti(OPRi)_4$ y $Ti(OPRi)_4$ modificado con *acac*.

Por otro lado si se prepara la mezcla con $[\text{acac}]/[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]=[2]/[1]$, se obtiene un precursor quelato octaédrico hexacoordinado:



Si se agrega agua al precursor molecular $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_3(\text{acac})$ se observa que los ligandos OPr^i se hidrolizan preferencialmente⁽⁷⁴⁾. Ahora bien si el cociente de hidrólisis adquiere el valor $h \geq 3$, la banda situada en $1620 \text{ cm}^{-1} \nu(\text{Ti}-\text{O}-\text{Pr}^i)$ desaparece por completo, conservándose todavía las bandas a 1590 y 1530 cm^{-1} . No todos los ligandos acac pueden ser eliminados, aún cuando se agregue un gran exceso de agua. Podemos ver en la Figura 8 de Babonneau et al.⁽⁸⁰⁾ la evolución de las estructuras en juego:

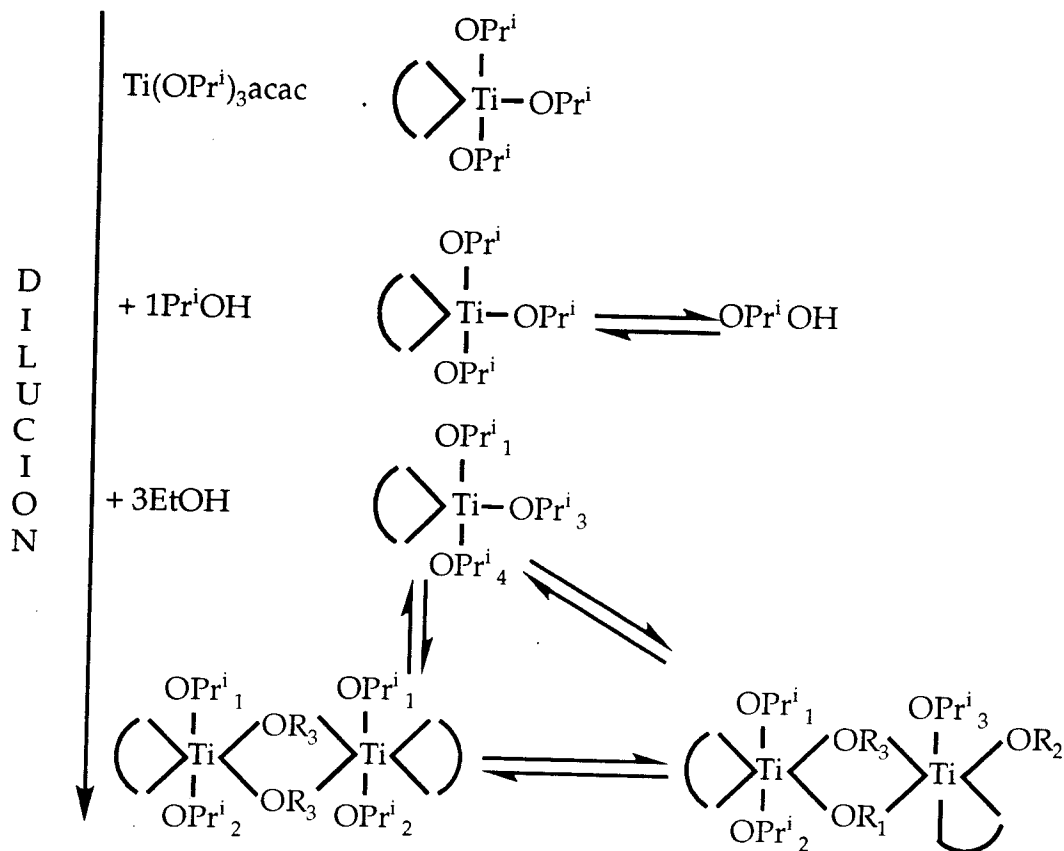


Figura 8a. Estructura y evolución durante la Dilución e hidrólisis

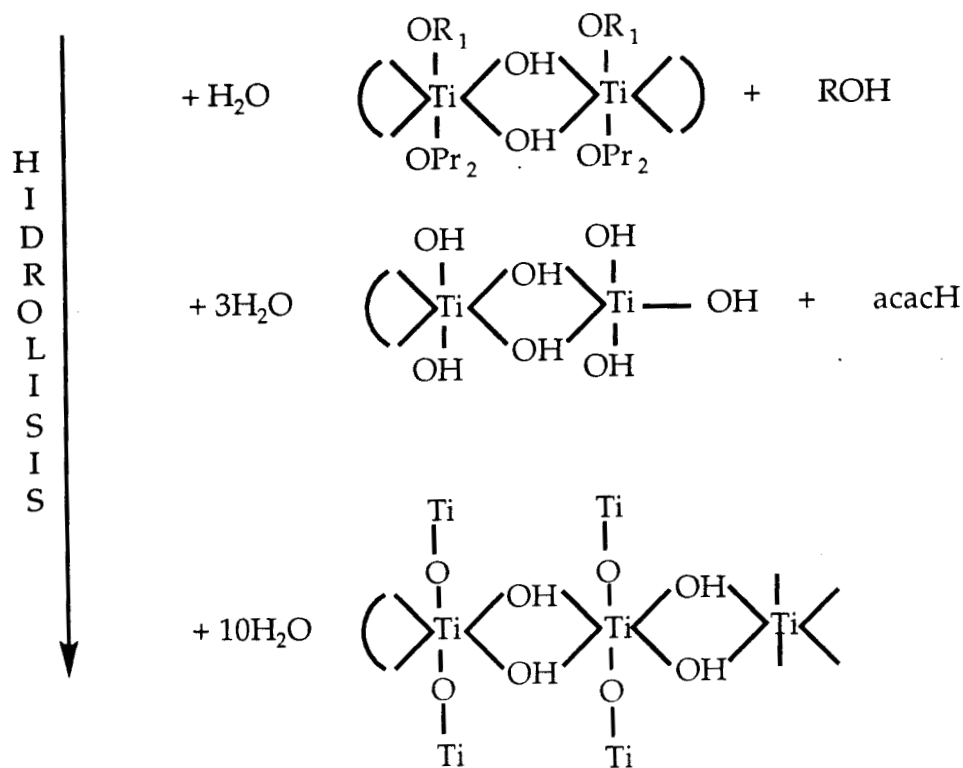


Figura 8b. Estructura y evolución durante la Dilución e hidrólisis

No se observa la formación ni de precipitados ni de geles, pues se obtienen pequeñas partículas coloidales con diámetro aproximado de 5 nm. Estas partículas coloidales son de tamaño mucho menor que las que se obtienen en ausencia de acac (15 nm), lo que muestra que este nuevo ligando modificador impide o desfavorece la condensación.

CAPITULO II
PARTE EXPERIMENTAL

II.1 PURIFICACION DE LOS REACTIVOS.

1.- **Dietilamina** $(C_2H_5)_2NH$. 99.5 %, Aldrich. En un matraz de dos bocas se destila la dietilamina ($t_{eb}=48^{\circ}C$) bajo atmósfera de N_2 . El espectro FTIR. de la dietilamina consta de las siguientes bandas: 3283, 2965, 2812, 2464, 1453, 1377, 1117, 724 y 613 cm^{-1}

2.- **n-heptano** C_7H_{16} . 99 %, Merck. El n-heptano es secado con hilos de sodio metálico a reflujo con temperatura constante de $70^{\circ}C$, el n-heptano se destila bajo atmósfera inerte a una temperatura de $80^{\circ}C$ El espectro FTIR. muestra las siguientes bandas a: 2957, 2926, 2859, 1462, 1378 y 724 cm^{-1}

3.- **Alcohol ter-amílico** $C_5H_{12}O$: 99 %, Merck. En un matraz de dos bocas se destila a $94^{\circ}C$ el alcohol teramílico bajo atmósfera inerte El espectro del alcohol teramílico presenta las siguientes bandas: 3373, 2969, 2926, 2882, 1818, 1656, 1464, 1374, 1330, 1276, 1185, 1166, 1059, 1003, 939, 880, 785 y 726 cm^{-1}

4.- **Tetracloruro de estaño(IV)** $SnCl_4$, 99 %, Aldrich

5.- **Acido fosfórico** H_3PO_4 . 87 %, J.T Baker.

6.- **Sodio metálico** Na , 99 %, Aldrich

7.- **Acetilacetona** $(C_5H_8O_2)$ 99 %, Merck.

8.- $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5 H_2O$, Aldrich

9- $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, Sigma

10.- $VO_4 \cdot 2H_2O$, Pfaltz & Bauer.

Con los reactivos 8, 9, 10, se preparan soluciones disolviendo en agua bidestilada las cantidades apropiadas de estas sales para obtener soluciones con 1% de Cu^{2+} , Mn^{2+} y VO^{2+} , respectivamente.

II.2 CARACTERIZACION.

Difracción de rayos X (XRD).

Los patrones de difracción de RX, se obtuvieron con un difractómetro Siemens D500 con un tubo con anticátodo de cobre acoplado. La radiación $K\alpha$ se seleccionó con un monocromador de haz difractado.

Análisis Térmico.

El análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC), son obtenidos en un equipo Netzsch Gerätebau modelo STA 409EP

Espectroscopía FTIR.

Los compuestos son caracterizados en un Espectrómetro FTIR Perkin Elmer Paragon 1000.

Los compuestos son preparados en celdas de cloruro de sodio y en pastillas utilizando KBr.

Análisis textural.

El análisis textural BET de los sólidos porosos, se efectúa por medio de la adsorción de N_2 gaseoso, utilizando un aparato Micromeritics ASAP System 2000.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los espectros de RMN multinuclear (^{31}P y ^{119}Sn), son obtenidos en un equipo Bruker de 500 MHz (para líquidos) y de 300 MHz (para sólidos).

Resonancia Paramagnética Electrónica. (RPE).

Los espectros de RPE son obtenidos a temperatura ambiente en un equipo Bruker, con un electroimán de polos de 12 pulgadas.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las fotografías se obtienen con un equipo Zeiss DSM940A, con capacidad de 30 Kv.

II.3 SINTESIS DE COMPUESTOS

II.3.1. Síntesis de Tetra-ter-amilóxido de estaño(IV), $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$

Todo el material de vidrio se lava con ácido clorhídrico concentrado, jabón detergente, se enjuaga con abundante agua destilada y se seca en una estufa a 150°C durante dos días.

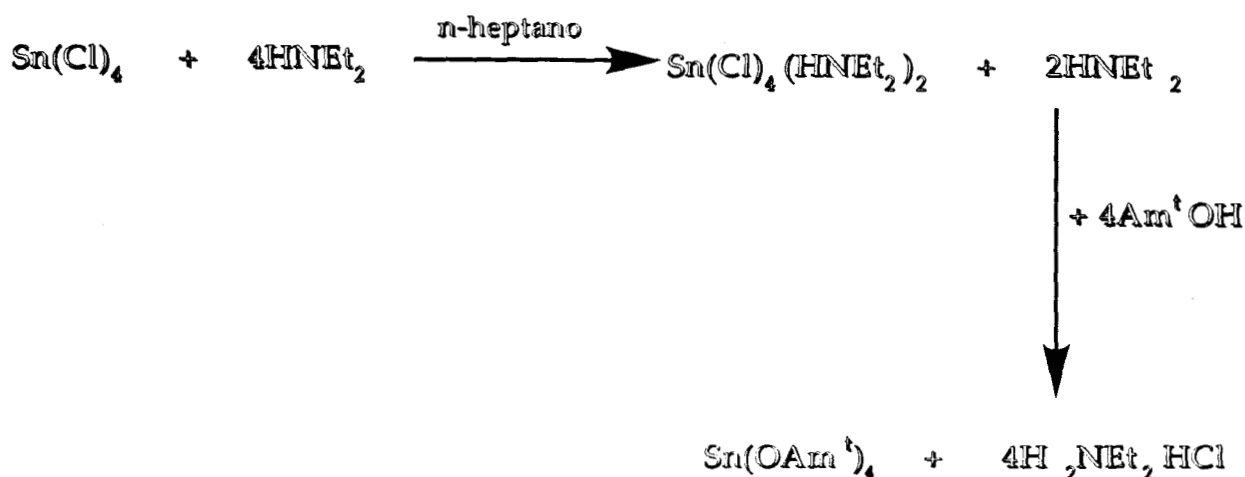
Bajo atmósfera de nitrógeno ultrapuro, en un matraz de tres bocas se mezclan 250 ml de n-heptano con 15 ml (0.128 moles) de SnCl_4 ; se adiciona gota a gota bajo agitación enérgica en un baño de agua (15°C), una mezcla de 100 ml de n-heptano con 60 ml (0.576 moles) de dietilamina; de inmediato se desprende una fuerte cantidad de calor, así como abundantes humos blancos y se va formando una sustancia de apariencia lechosa, lo que se observa hasta que se agrega la primera mitad de la mezcla. El complejo aducto cloro aminado de estaño que se forma inmediatamente, es un precipitado blanco. La adición del total de la mezcla se efectúa en un lapso aproximado de 2 horas. Finalmente, se agrega gota a gota y con agitación constante 56.7 ml (0.576 moles) de alcohol ter-amílico

La cinética de formación del tetra-ter-amilóxido de estaño(IV) es lenta, por lo que se deja en agitación durante 20 horas, bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación se reemplaza uno de los tapones del matraz de reacción por un dispositivo de filtración de porosidad No. 3; en el otro extremo del dispositivo se coloca un matraz de tres bocas. La mezcla lechosa es aspirada por un tubo de vidrio y se lava el precipitado dos veces con 50 ml de n-heptano; el líquido obtenido, de color amarillento transparente, se destila bajo un vacío de 0.02 mmHg para eliminar el n-heptano. Durante la destilación la viscosidad del líquido aumenta y éste pasa de un color amarillo transparente a uno

amarillo-naranja debido a la presencia de material hidrolizado, o solvatado por algo de alcohol en exceso.

La purificación del alcóxido se logra por la destilación (0.01 mmHg, 75 °C) del tetra-ter-amilóxido de estaño, el que se obtiene como un líquido transparente y viscoso. Este alcóxido se conserva a temperatura ambiente, bajo atmósfera de argón en un recipiente herméticamente sellado.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la síntesis son las siguientes con el objeto de controlar la pureza del $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ preparado varias veces a lo largo de esta tesis:



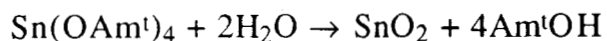
a) Se determinó en cada síntesis su contenido de estaño. Este varió entre 25 y 26%, siendo el porcentaje teórico de estaño de 25.6%. La precisión de este método de análisis es de $\pm 0.3\%$. La concordancia entre el análisis experimental y el contenido teórico de estaño es satisfactoria, poniendo así de manifiesto en cada preparación del alcóxido la pureza de éste .

b) Se realizó el RMN para $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ verificar la presencia de un solo pico en el espectro a -370.5 ppm.

II.3.2. Síntesis de SnO₂

SnO₂ amorfo. En la atmósfera de N₂ de alta pureza contenida en una bolsa de guantes, se hacen reaccionar 0.5 g (1.07x10⁻³ moles) de tetra-ter-amilóxido de estaño (IV) con 0.04 g (2.14x10⁻³ moles) de agua desionizada. Simultáneamente con un fuerte desprendimiento de calor, rápidamente se forma un precipitado de SnO₂ que se presenta como un precipitado de color blanco, que se caracteriza por DRX.

La reacción que se efectúa es la siguiente:



α-SnO₂ cristalino. El SnO₂ amorfo obtenido como se indica anteriormente, se calienta en una mufla a 500°C durante 2 horas y se caracteriza por TGA, DRX, e FTIR y análisis textural.

II.3.3 Síntesis de fosfato de estaño, αSn(HPO₄)₂·H₂O.

α-Sn(HPO₄)₂·H₂O amorfo.- Bajo atmósfera inerte, en un vaso de precipitados se mezclan 5 ml (0.045 moles) de alcohol ter-amílico, 1.5 g (3.21x10⁻³ moles) de tetra-ter-amilóxido de estaño (IV) y 5 ml (0.0859 moles) de ácido fosfórico H₃PO₄. Con un fuerte desprendimiento de calor, se forma de manera casi inmediata una sustancia gelatinosa. Después de dejar reaccionando esta mezcla por espacio de 30 min, el compuesto deseado comienza a precipitarse en forma de escamas. Posteriormente se filtra, se lava con agua desionizada y se calienta a 100°C en una estufa durante 3 horas. El compuesto obtenido se caracteriza por DRX e FTIR.

α -Sn(HPO₄)₂·H₂O cristalino.- En un matraz de fondo redondo se colocan 30 g (0.306 moles) de H₃PO₄, 2.5 g (5.31x10⁻³ moles) de Sn(OAm^t)₄ con 5 ml (0.0459 moles) de alcohol ter-amílico y se deja reaccionar a reflujo por espacio de 144 h; posteriormente se filtra, se lava con agua desionizada y se calienta en una estufa a 100°C por 3 horas. La caracterización del compuesto obtenido se efectúa por DRX, RMN (sólidos) de ¹¹⁹Sn y ³¹P, FTIR, análisis térmico y finalmente adsorción de N₂ para estudio de la textura.

II.3.4 Preparación de muestras de α -Sn(HPO₄)₂·H₂O impurificadas (dopadas) con VO²⁺, Cu²⁺ y Mn²⁺. El "dopado" del α -Sn(HPO₄)₂·H₂O se realiza de la siguiente manera:

Se preparan soluciones acuosas de Cu(NO₃)₂·2.5 H₂O, MnCl₂·4H₂O y VOSO₄·2H₂O en las cantidades (6.148x 10⁻⁶ moles Cu(NO₃)₂·2.5 H₂O, 1.252x10⁻⁵ moles de VOSO₄·2H₂O, y 6.564x10⁻⁶ moles de MnCl₂·4H₂O) para que al término de la preparación de las muestras queden con 1% de Cu²⁺, Mn²⁺ y VO²⁺. Estas soluciones se agregan por separado en un vaso de precipitado que contiene una suspensión de 0.1 g (3.05x10⁻⁴ moles) de α -Sn(HPO₄)₂·H₂O en 10 ml de agua desionizada. Se agita a 50 °C durante 1 hora y se lava repetidas veces con agua desionizada decantando cada vez. La interacción que se efectúa es la siguiente, tomando como ejemplo al ion Cu²⁺, como se ve en la figura 30.

II.3.5 Tiempo de gelificación. En una bolsa de guantes que contiene una atmósfera de N₂ puro, se hacen reaccionar cantidades constante (2.15x10⁻⁴ moles) de Sn(OAm^t)₄ con cantidades diferentes de acetilacetona (acac), como se ve Tabla 6:

Tabla 6. Tiempo de gelificación del tetra-ter-amilóxido de estaño con acetilacetona.

Sn(OAmt) ₄ (moles)	C ₅ H ₈ O ₂ (acetil acetona) (moles)
2.147x10 ⁻³	0
2.147x10 ⁻³	2.147x10 ⁻³
2.147x10 ⁻³	4.285x10 ⁻³
2.147x10 ⁻³	6.424x10 ⁻³
2.147x10 ⁻³	8.570x10 ⁻³

II.3.6 Análisis textural.

El estudio de la caracterización de la textura del fosfato de estaño se realiza de la siguiente manera:

Se pesa 0.1 g de α -Sn(HPO₄)₂·H₂O y se calienta a 300°C por 3 horas. Se depositan 0.0654 g de este fosfato de estaño en el aparato de adsorción y se calienta a 250° C por 2 horas, previamente a la introducción del N₂.

CAPITULO III
RESULTADOS

III.1 Alcóxido de estaño $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$

IR El espectro de FTIR. del alcóxido de estaño de la figura 10, muestra las siguientes bandas: 2968, 2927, 2881, 1461, 1370, 1291, 1241, 1163, 1058, 946, 891, 789, 750, 605, 500 y 460 cm^{-1}

RMN de ^{119}Sn del $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$. La figura 11, en el espectro RMN de ^{119}Sn un solo pico estrecho con un desplazamiento isomérico situado a $\delta = -368.7 \text{ ppm}$.

Tiempo de gelificación del alcóxido de estaño $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$

En la Tabla 7 se muestra el tiempo de gelificación del tetra-ter-amilóxido de estaño con cantidades diferentes de acetilacetona acac: ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$).

Tabla 7 Tiempo de gelificación del tetra-ter-amilóxido de estaño

$\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ moles	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ moles	Tiempo de gelificación
2.147×10^{-3}	0	2 minutos
2.147×10^{-3}	2.147×10^{-3}	3 días
2.147×10^{-3}	4.285×10^{-3}	14 días
2.147×10^{-3}	6.423×10^{-3}	23 días
2.147×10^{-3}	8.570×10^{-3}	23 días

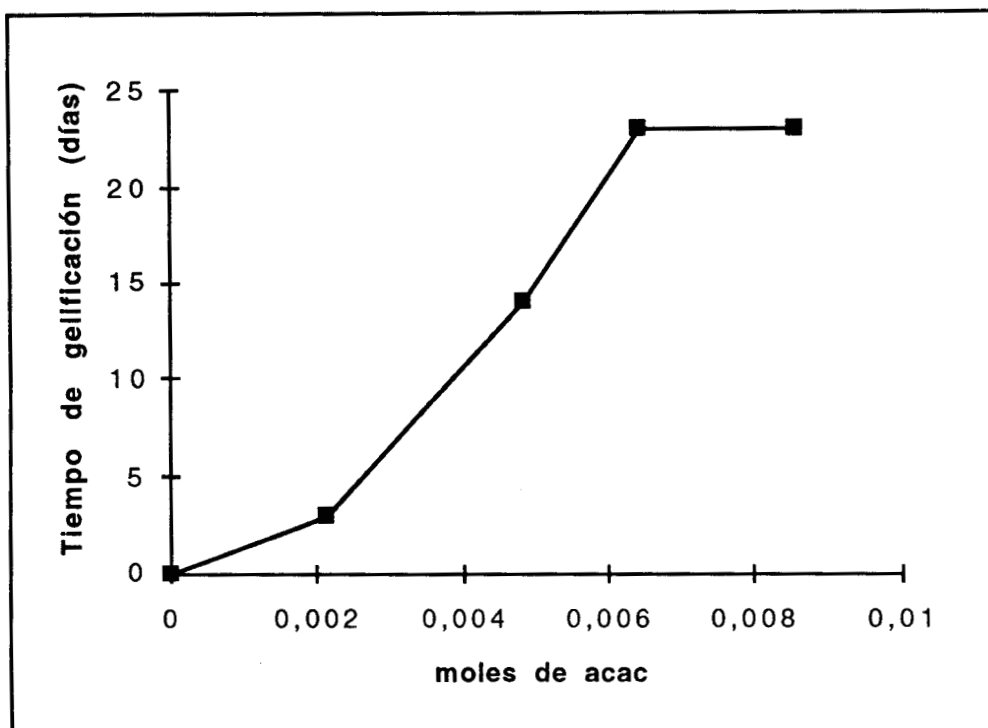


Figura 9 Tiempo de gelificación del alcóxido con acetilacetona.

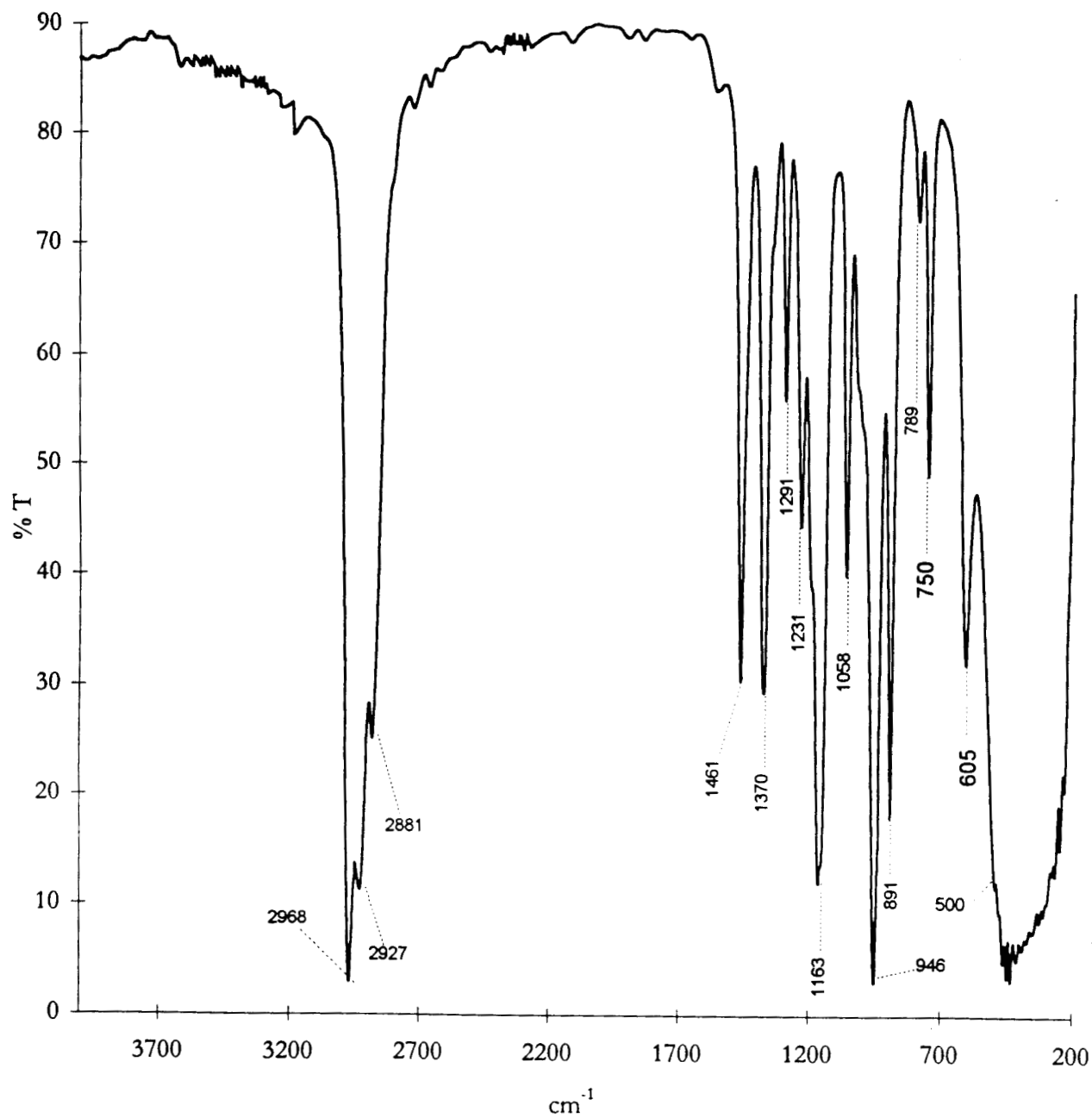


Figura 10. Espectro FTIR del tetra-ter-amilóxido de estaño $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$

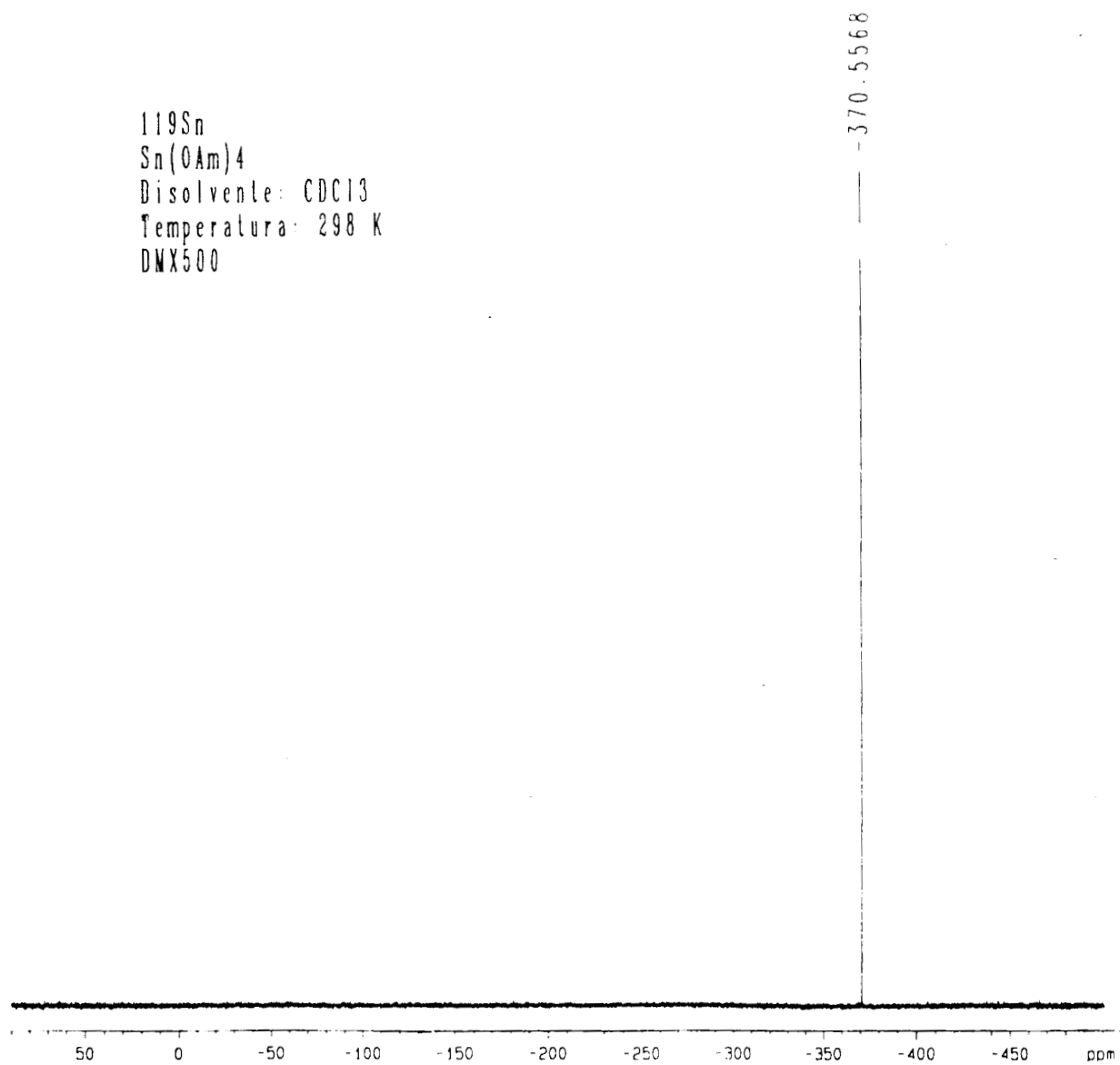


Figura 11. Espectro RMN de ^{119}Sn para el alcóxido de estaño.

III.2 SnO₂

III.2.1. SnO₂ amorfo.

El patrón de DRX del SnO₂ amorfo presenta dos bandas anchas sin estructura, en los valores de 2θ comprendidos entre 20 y 45° para la primera y 45 y 70° para la segunda. Cada una de estas bandas anchas corresponde a varias del patrón de DRX del SnO₂ cristalino, como se en la figura 12.

III.2.2. SnO₂ cristalino.

DRX. En lo que se refiere al patrón de difracción de rayos X del SnO₂ cristalino, se observa en la figura 13 coincide con el patrón reportado para la casiterita, la forma cristalográfica más común y estable del óxido de estaño SnO₂.

III.2.3 Textura.

La isoterma de adsorción de N₂, figura 14 del SnO₂ cristalino indica que el área superficial A_S BET es de 24.9 m²/g, y que el tamaño de poro es de 225 Å.

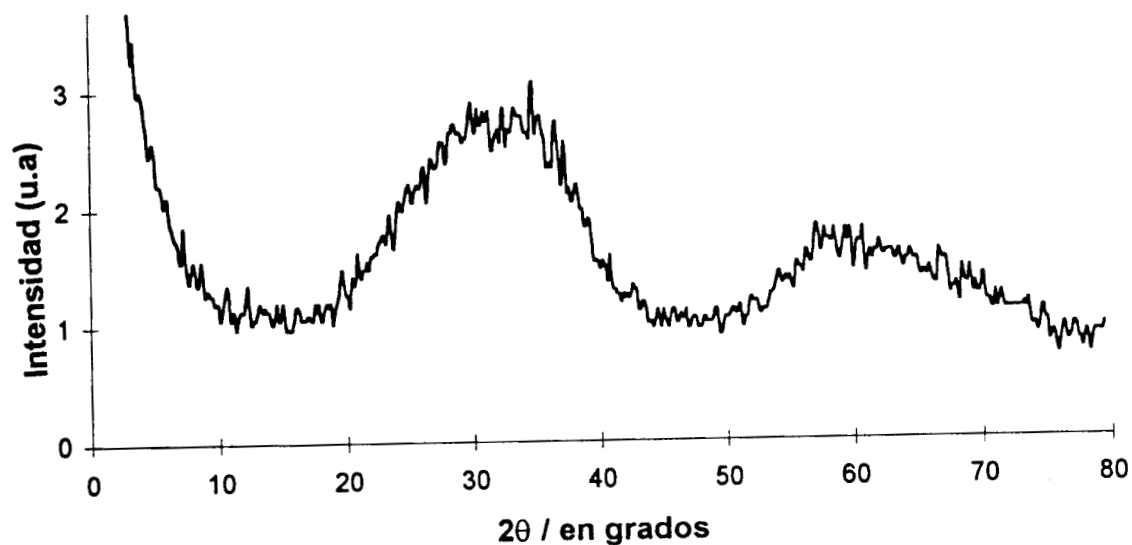


Figura 12. DRX del SnO₂ amorfo

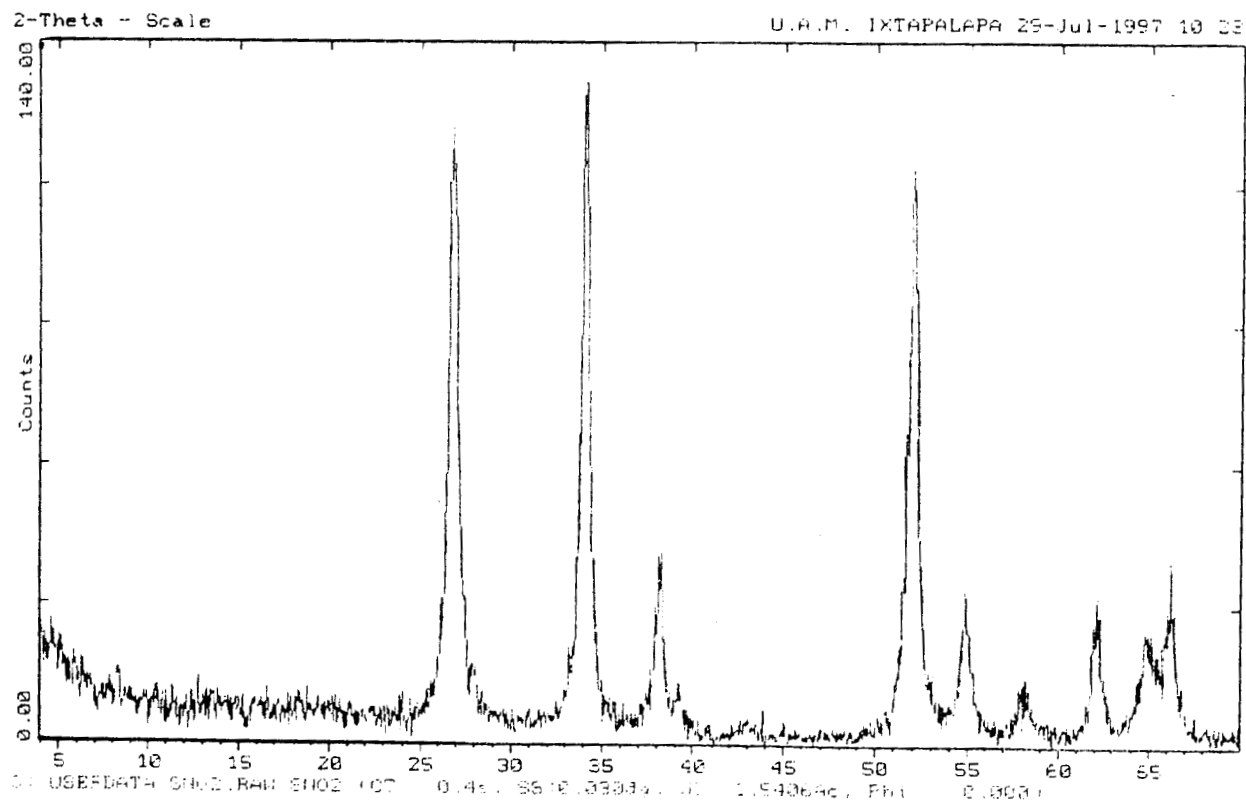


Figura 13. Difactograma de rayos X del SnO₂ cristalino.

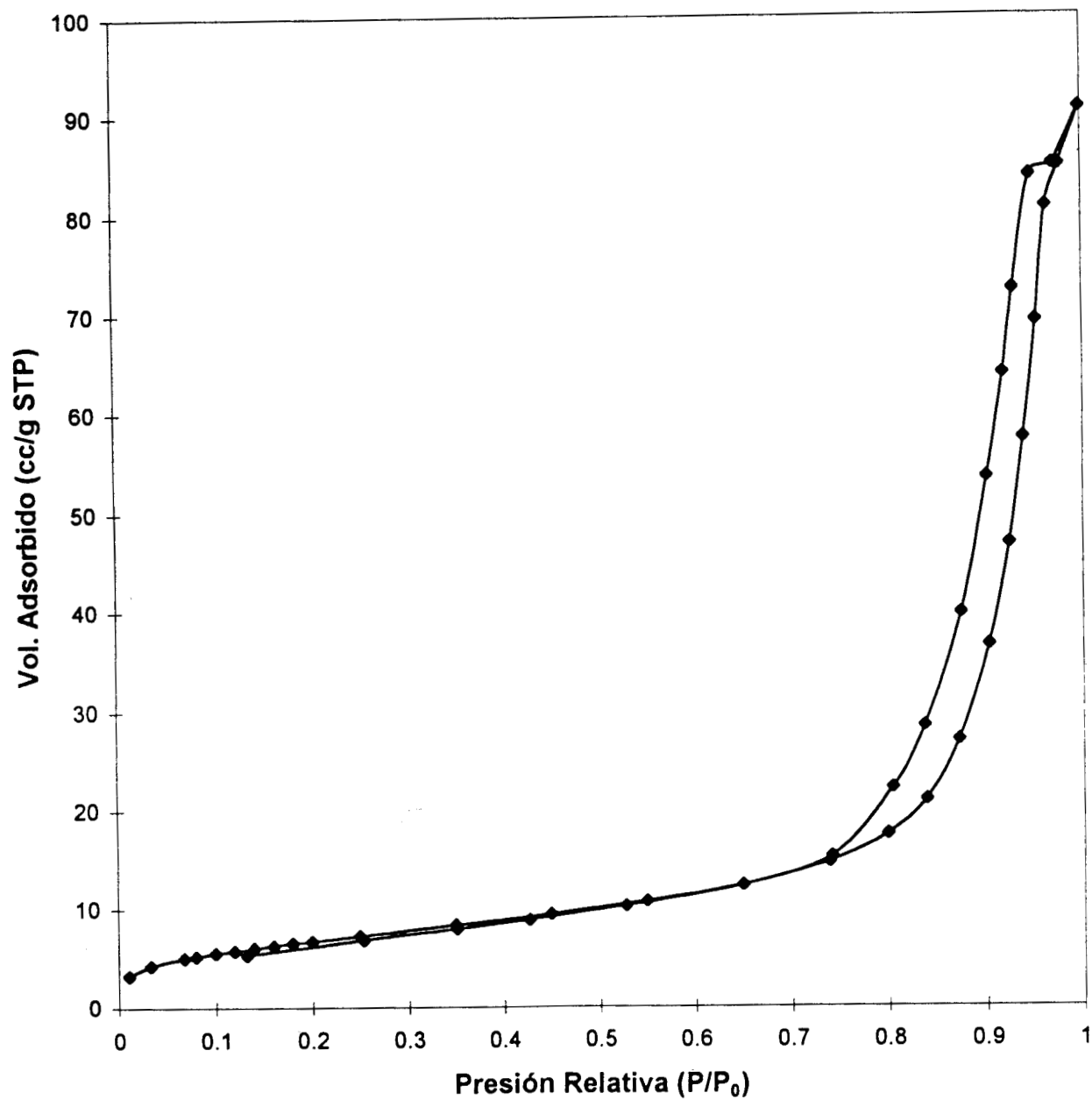


Figura 14. Isotherma de adsorción del Oxido de estaño cristalino

III.3 α -Sn(HPO₄)₂·H₂O

III.3.1 α -Sn(HPO₄)₂·H₂O amorfo.

El patrón DRX. Figura 15 del α -Sn(HPO₄)₂·H₂O amorfo presenta dos bandas extremadamente anchas: una con valores de 2θ comprendidos entre 15 y 42° y la otra con valores entre 45 y 65°. Estas dos bandas deben su anchura al hecho de que están compuestas por varios picos correspondientes a el fosfato cristalino.

Un estudio térmico de este compuesto amorfo presenta una pérdida de masa continua, en la que no se ve ningún punto de inflexión en la pendiente, que indicara las diferentes etapas del proceso. Figura 16.

Similarmente, el espectro RMN de sólidos de ³¹P de α -Sn(HPO₄)₂·H₂O amorfo, figura 17, muestra una sola banda sin estructura, con máximo a -11.9 ppm y un ancho a media altura de 22 ppm.

En el espectro RMN de ¹¹⁹Sn, figura 18, muestra una banda (ancho a media altura de 15 ppm) con dos picos superpuestos, a -806.7 ppm y -808.4 ppm, respectivamente.

Finalmente, la figura 19, el espectro FTIR, tiene bandas de absorción a 3413, 2926, 1629, 1535, 1383, 1258, 1029, 585 y 315 cm⁻¹.

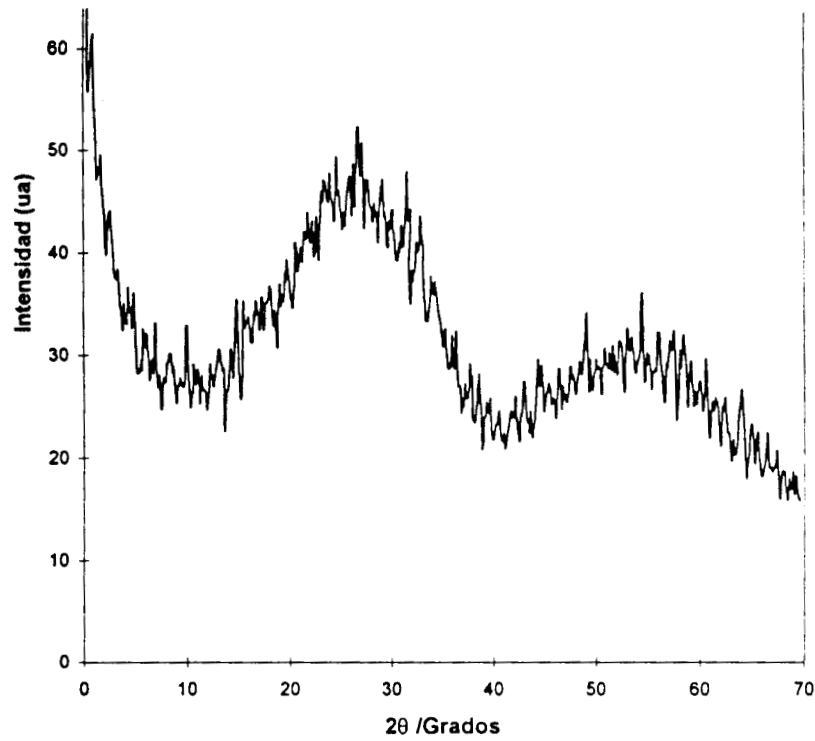


Figura 15. Difactograma de rayos X del α -Sn(HPO₄)₂H₂O amorfo.

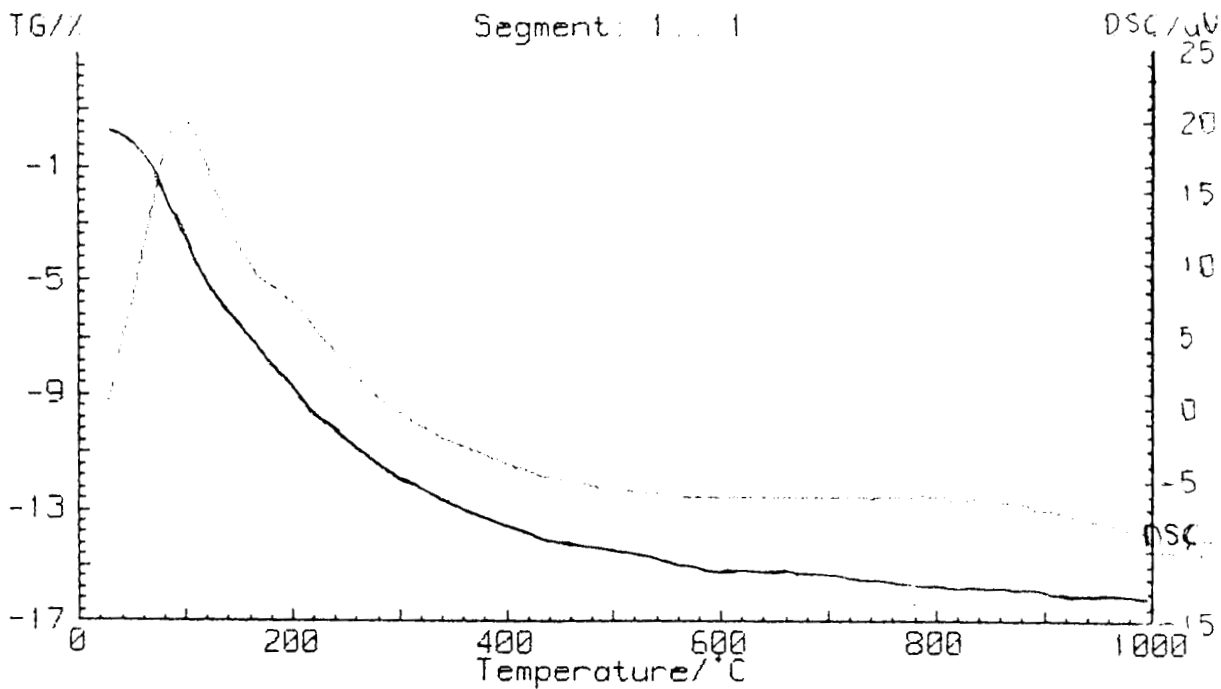


Figura 16. ATG del fosfato de estaño amorfo.

^{31}P MAS a 5 KHz
 $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_4$
Temperatura ambiente
ASX 300

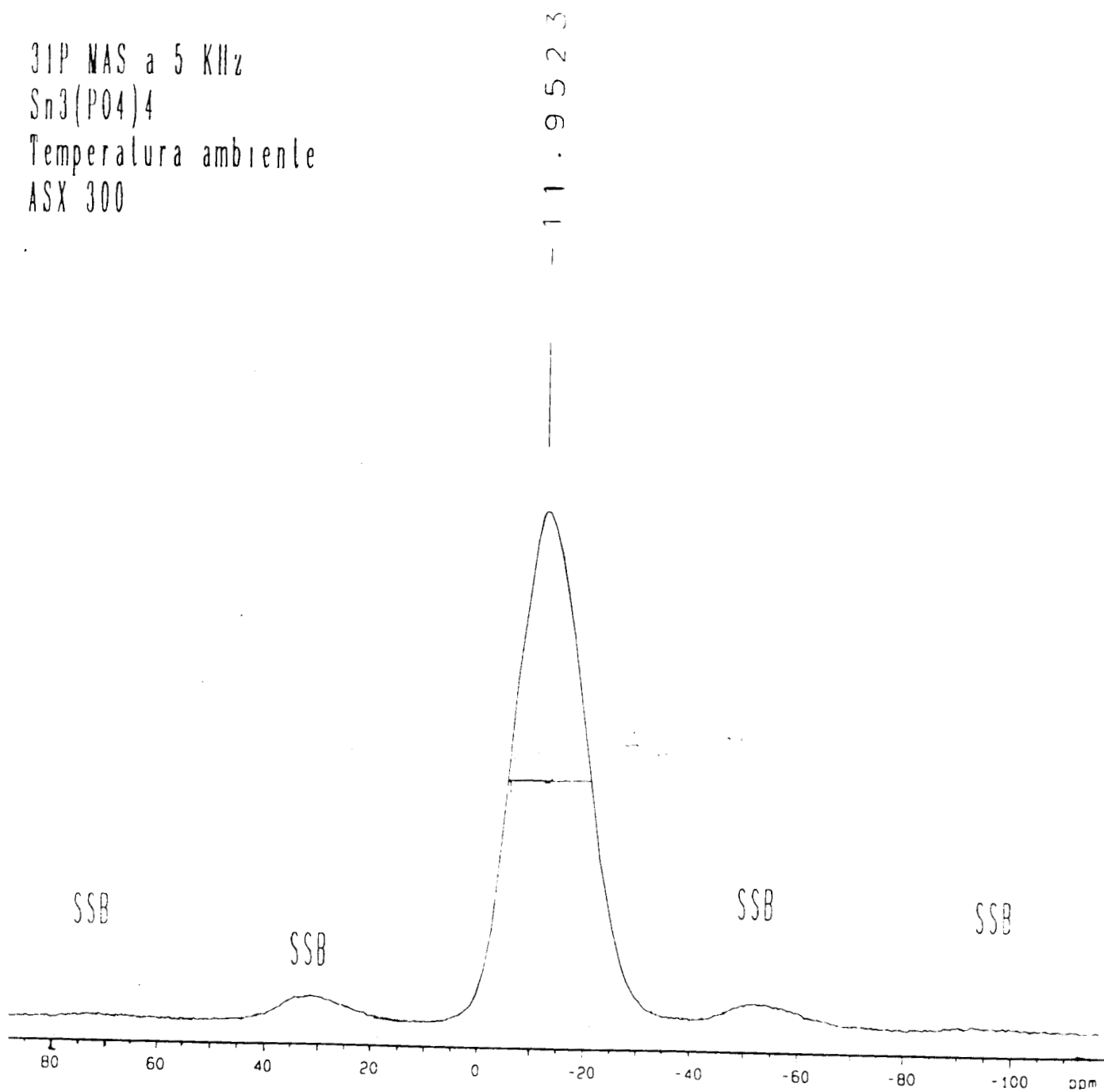


Figura 17. RMN de ^{31}P del fosfato de estaño amorfo.

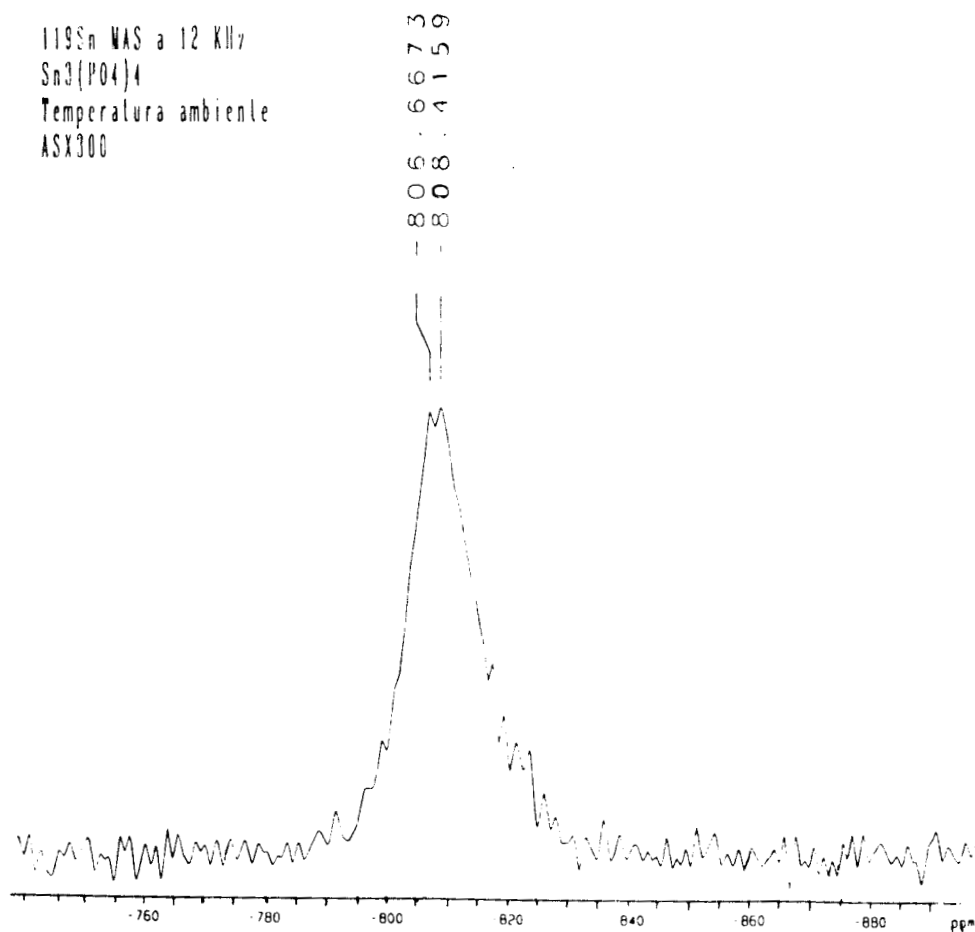


Figura 18. RMN de ^{119}Sn del fosfato de estaño amorfo.

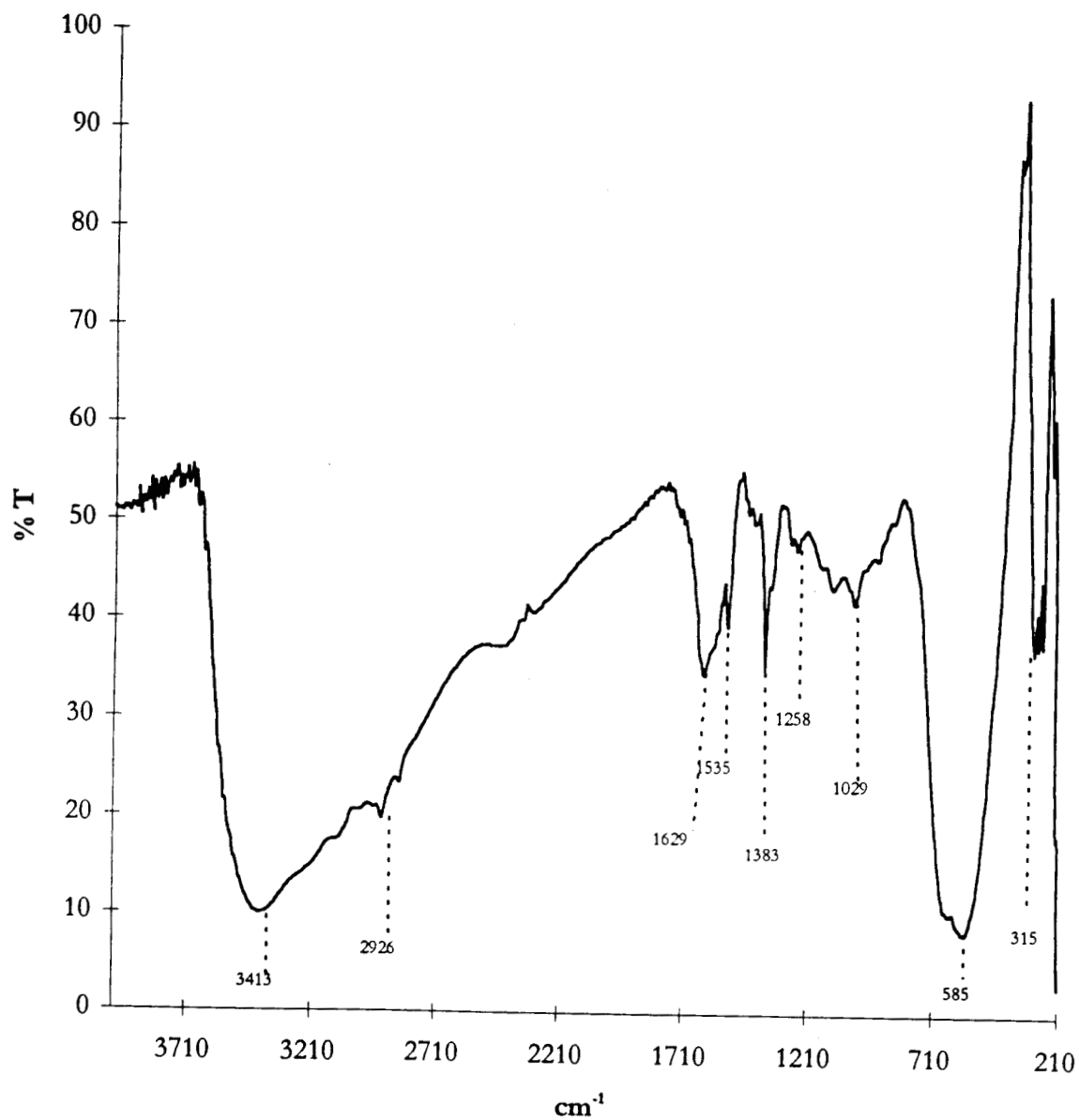


Figura 19. FTIR de fosfato de estaño amorfo.

20kV 1000X 100% Sec.



α - $\text{Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Amorfo.

III.3.2 α -Sn(HPO₄)₂H₂O cristalino.

El patrón DRX. Figura 20, del α -Sn(HPO₄)₂H₂O cristalino presenta cuatro bandas extremadamente agudas con valores de 2θ comprendidos entre 10 y 40°, que se compara con el banco de difractograma que se tienen en nuestra biblioteca y que igual al fosfato de estaño reportado.

El espectro de FTIR. Figura 21, muestra las siguientes bandas 3559, 3484, 3038, 1626, 1096, 967, 616, 533, 413, y 267 cm⁻¹.

En el espectro de RMN de ³¹P, figura 22 se ve cuatro bandas que son las siguientes: 0.1805, -6.2146, -12.1326, y -19.5889.

El estudio térmico, figura 23, presenta varios cambios de pendiente en el gráfico de la pérdida de masa con respecto a la temperatura.

Finalmente, se obtiene la isoterma del α -fosfato de estaño, figura 24 se tiene la siguiente área; BET de 20.2421 m²/g, además, muestra el tamaño de poro de 192.0095 Å.

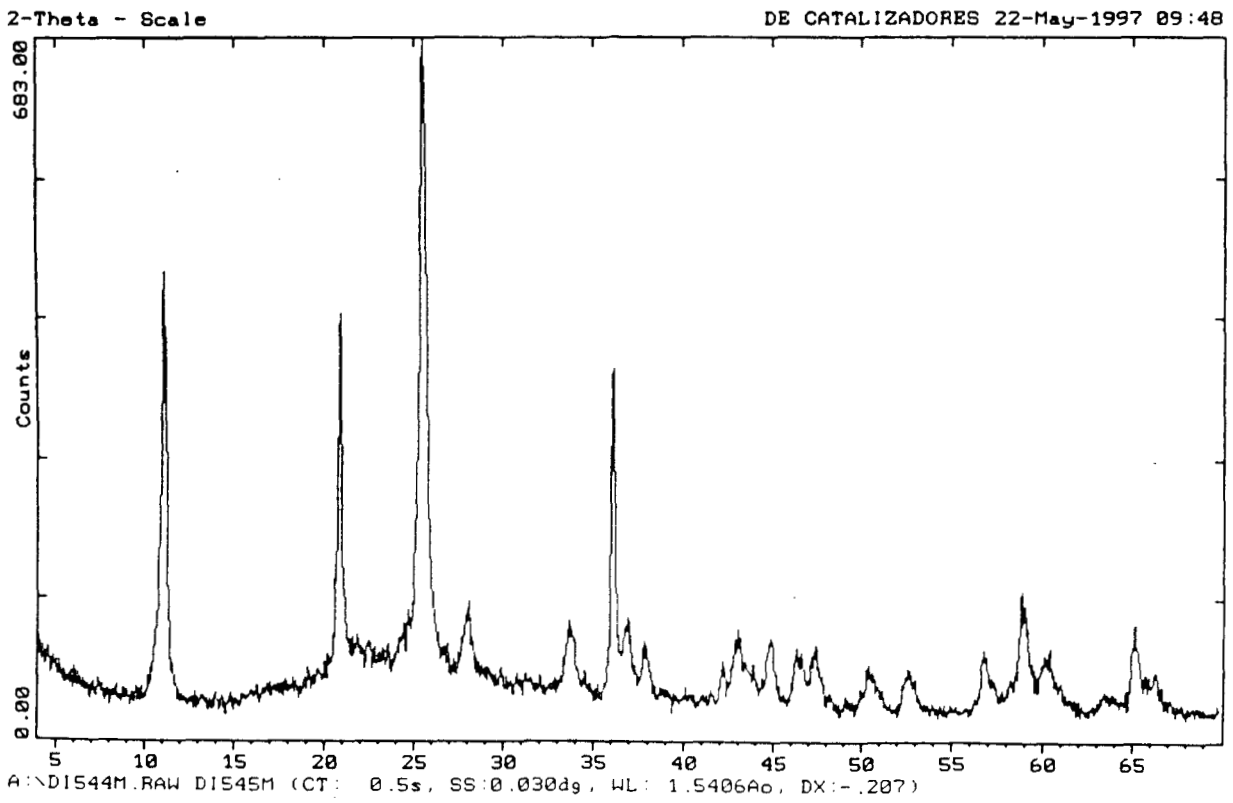


Figura 20. Difractograma del fosfato de estaño cristalino

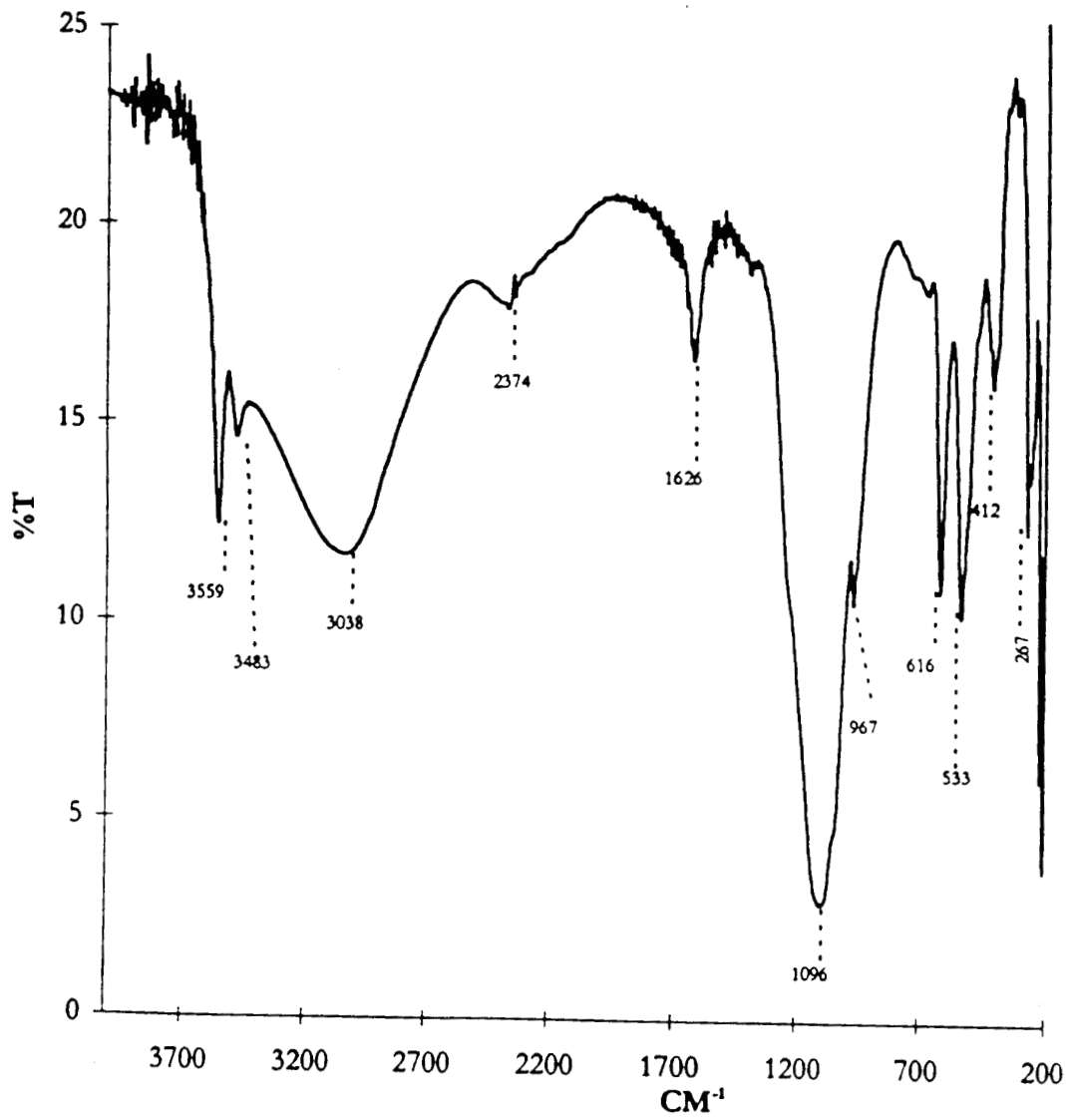


Figura 21. Espectro FTIR. del fosfato de estaño cristalino.

Resultados

31P MAS a 12 KHz	5669
Sn3(P04)4	0429
Temperatura ambiente	3130
ASX300	1215
	0629
	111
	111

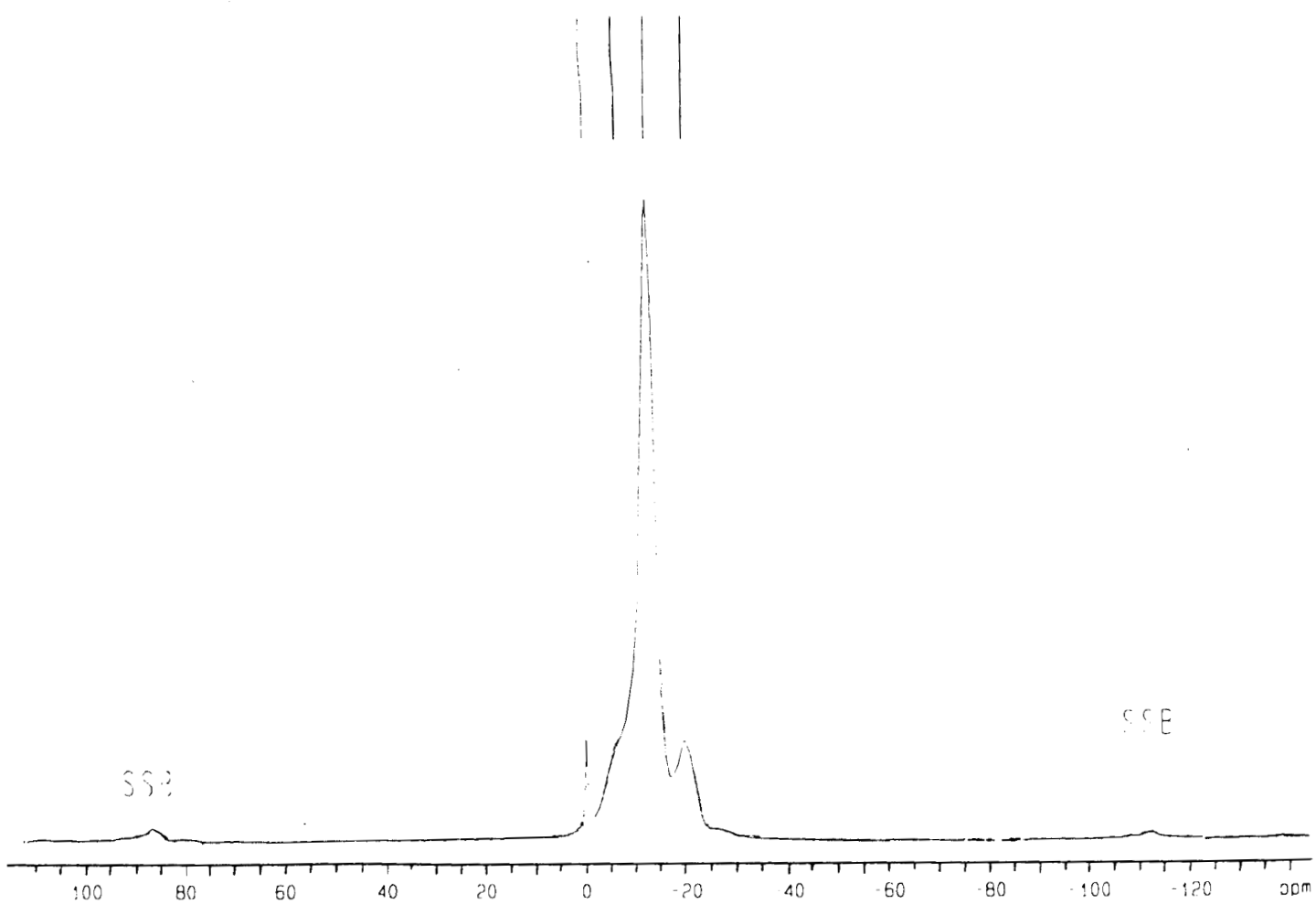


Figura 22. Espectro RMN de ³¹P del fosfato de estaño cristalino.

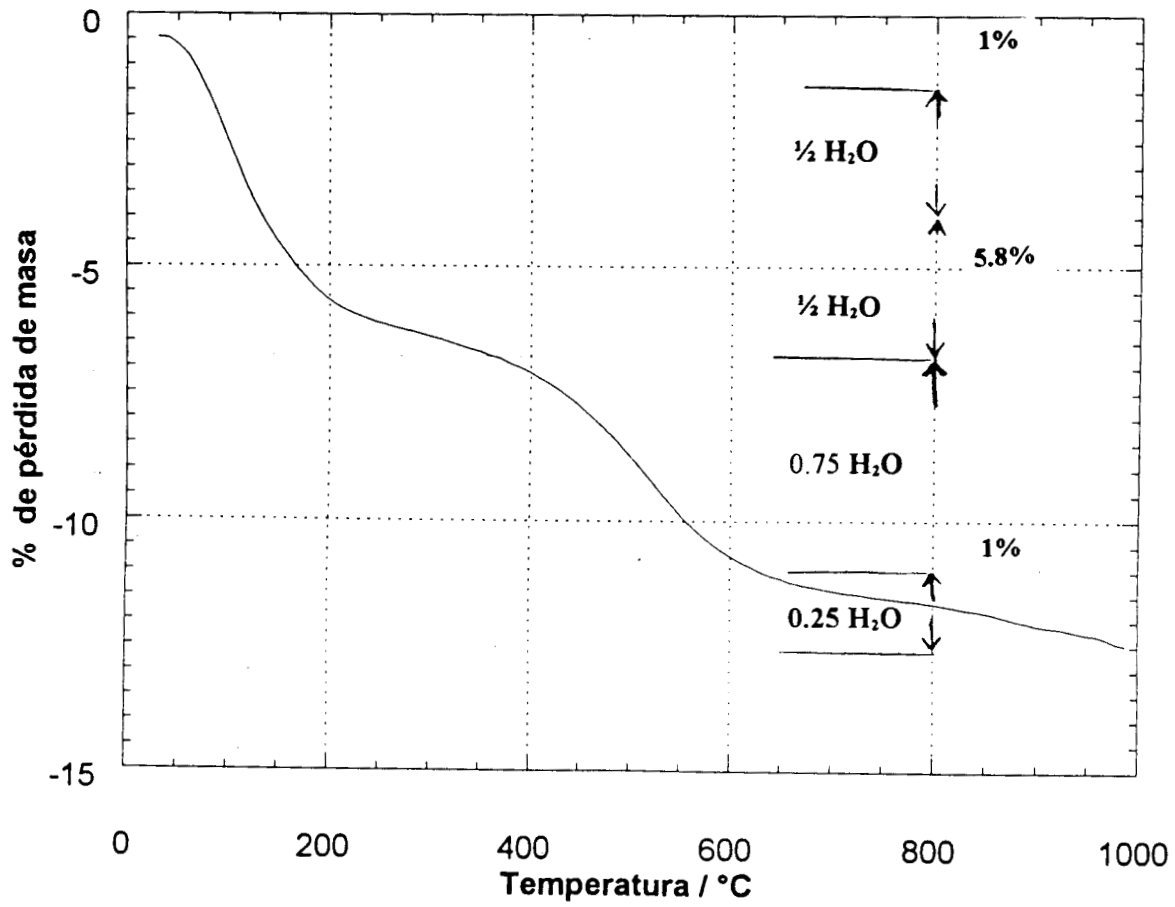


Figura 23. ATG del fosfato de estaño cristalino.

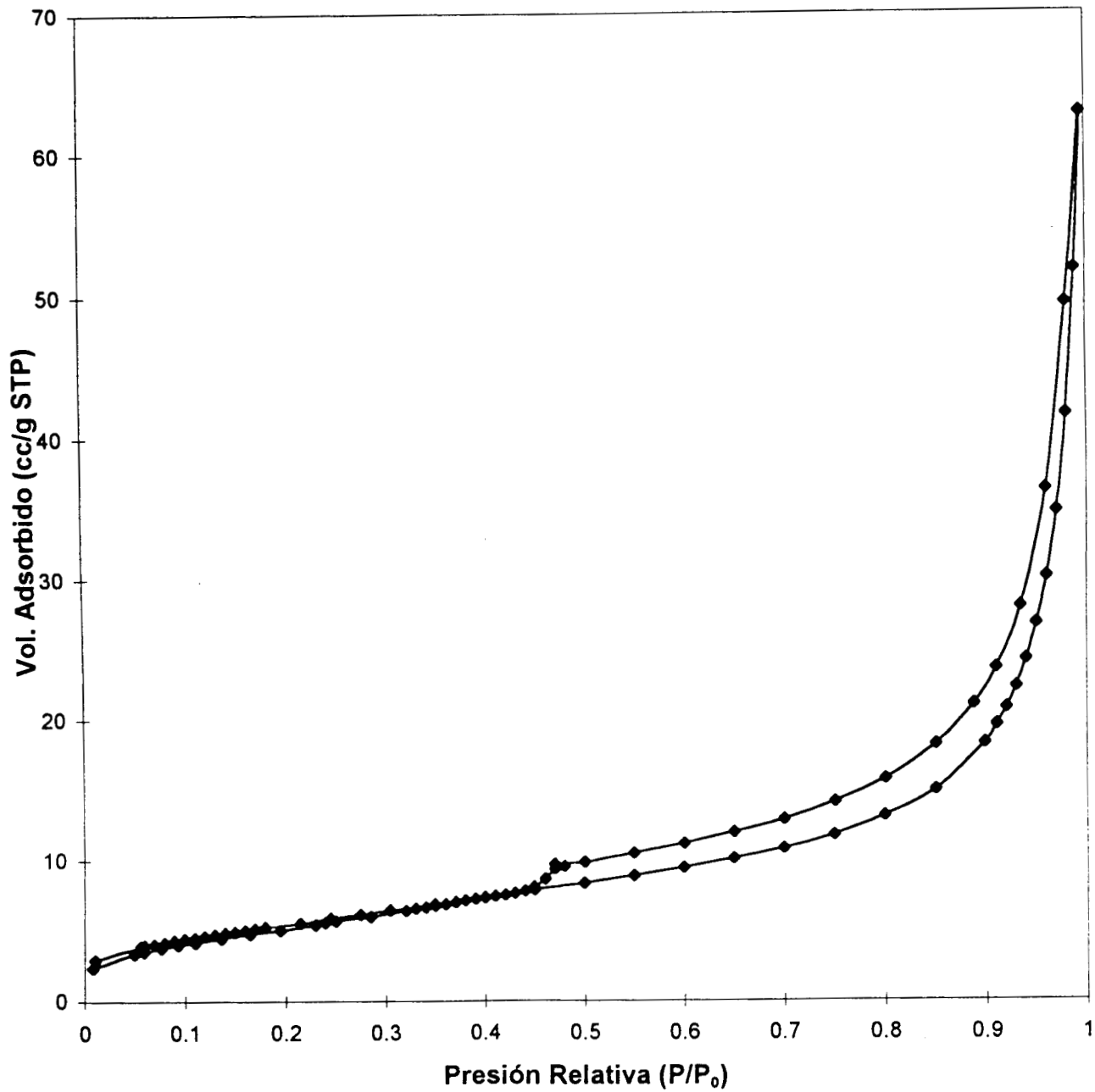

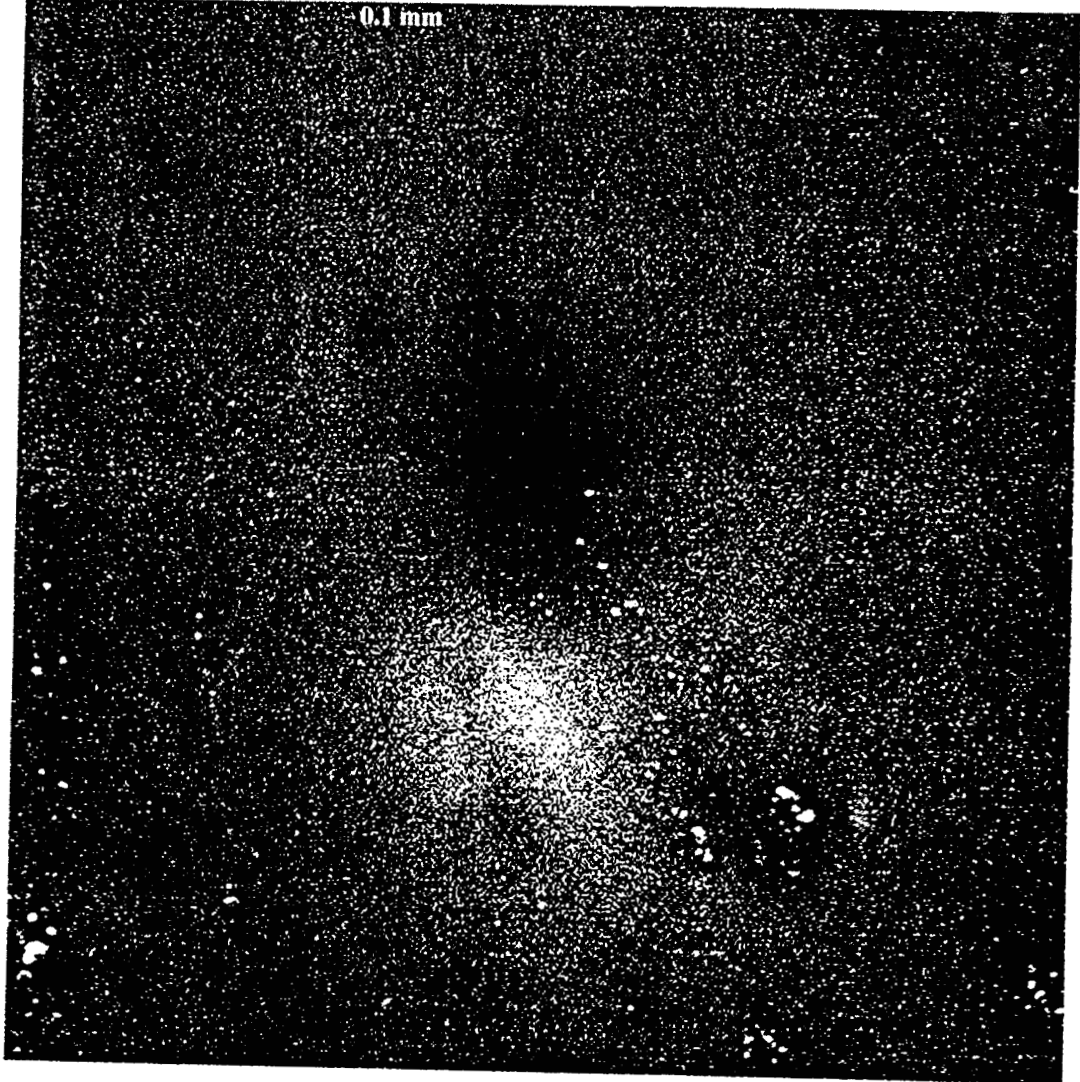


Figura 24. Isotherma de adsorción del fosfato de estaño cristalino

20kV 1000X 100% Sec.  0.1 mm



α -Sn(HPO₄)₂.H₂O Cristalino.

III.4.1 α -Sn(HPO₄)₂H₂O con impurezas.

Las muestras de α -Sn(HPO₄)₂H₂O fueron impurificadas (dopadas) con VO²⁺, Cu²⁺ y Mn²⁺. El sólido "dopado". presenta señales en 11, 21, 25 y 36° respectivamente para el compuesto impurificado con VO²⁺, Cu²⁺.

Finalmente en el estudio de RPE se ven, 4 líneas para el compuesto dopado con el ión Cu²⁺, figura 25, 6 líneas para el compuesto dopado con el ión Mn²⁺ figura 26 y 8 líneas para el ión VO²⁺ figura 27.

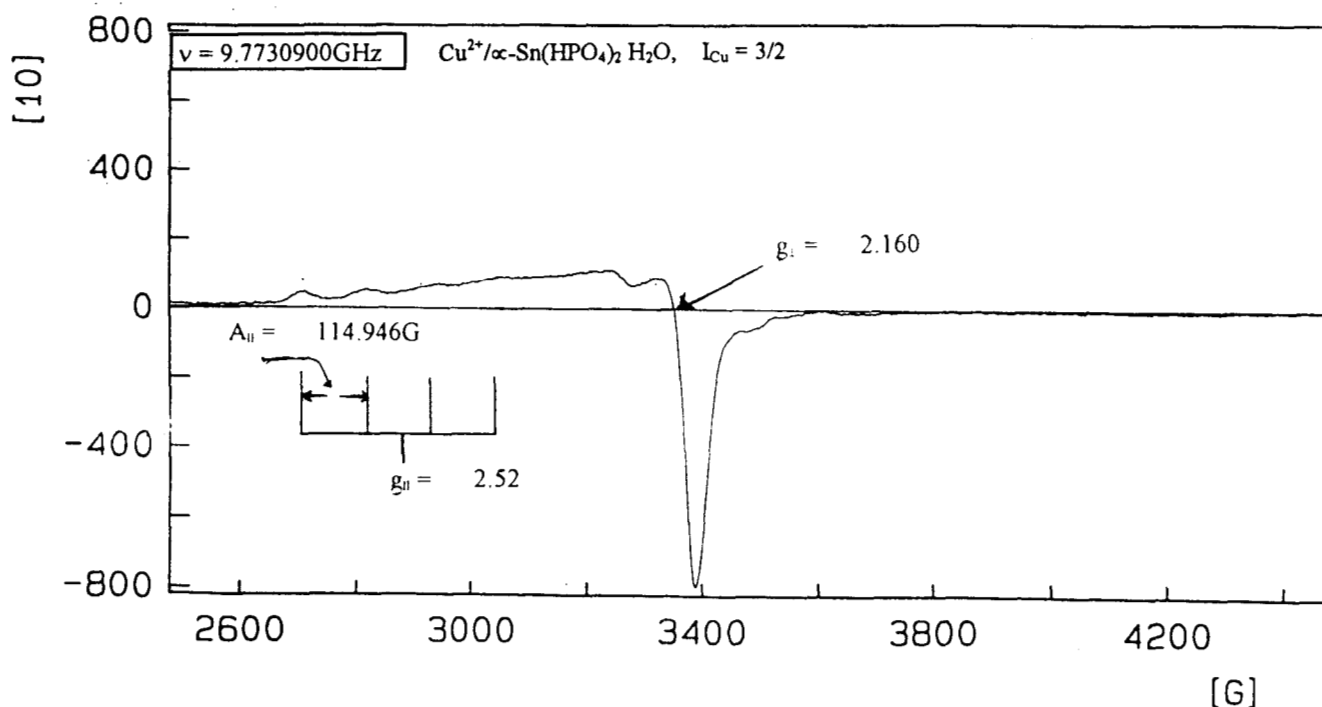


Figura 25. Espectro RPE del fosfato de estaño dopado con Cu²⁺

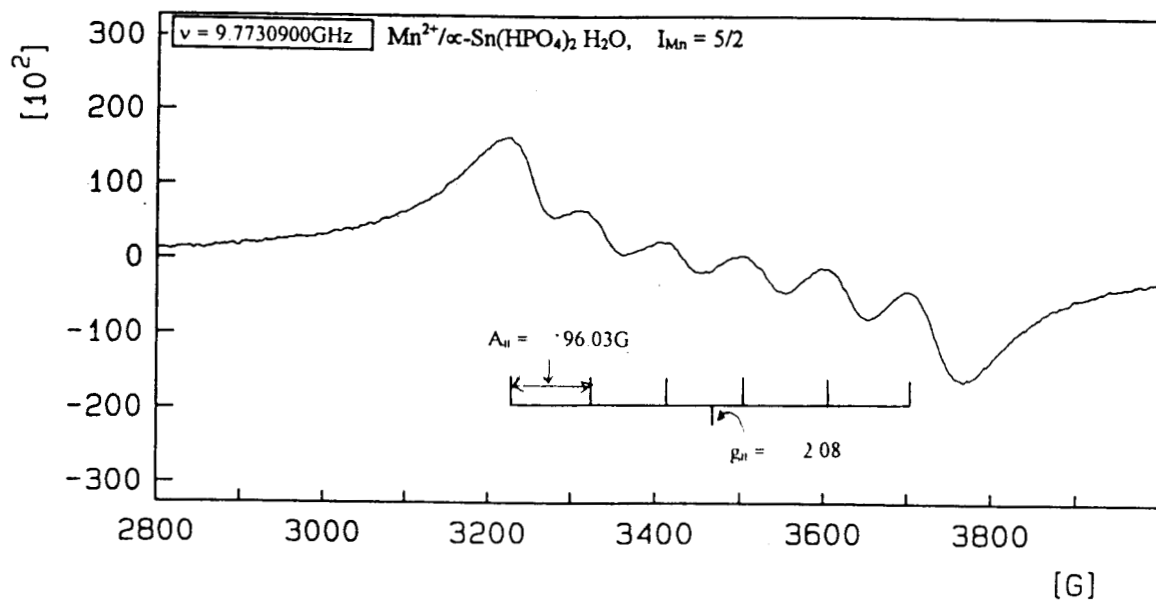


Figura 26. Espectro RPE del fosfato de estaño dopado con Mn^{2+}

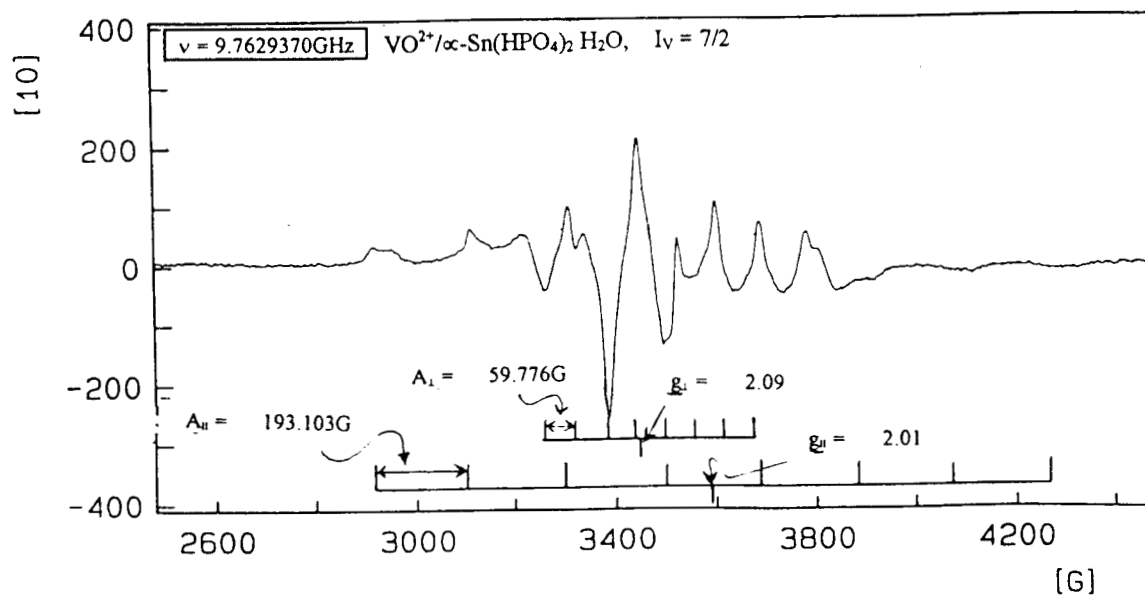


Figura 27. Espectro RPE del fosfato de estaño dopado con VO^{2+}

CAPITULO IV
DISCUSION E INTERPRETACION DE RESULTADOS

IV. 1. Sn(OAm^t)₄

En la siguiente Tabla 7 se muestran las bandas características del tetra-ter-amilóxido de estaño(IV) Sn(OAm^t)₄ y se dan las vibraciones a las que son asignados. Además se comparan las bandas del alcóxido con las del alcohol ter-amílico.

Tabla 7 Frecuencias de vibraciones de FTIR del tetra-ter-amilóxido de estaño(IV).

alcohol ter-amílico cm ⁻¹	Tetra-ter-amilóxido de estaño(IV) cm ⁻¹	Asignación
3373*		v OH
2969	2968	v CH
2927	2927	v CH
2882	2881	v CH
1464	1462	δ CH
1374	1371	δ CH
1330	1291	δ CH
1276	1241	v CC
1185	1166	v C O alcohol
1166*		v C O alcohol
	1163**	v C O alcóxido
1060	1058	δ CH
939	949	δ CH
880	891	δ CH
785	789	δ CH
	750**	δ CH
726*		δ CH
	605**	v Sn-O
630*		
	500**	
	460**	

* Solo en el alcohol ter-amílico.

** Solo en Tetra-ter-amilóxido de estaño(IV).

v = vibración stretching o estiramiento. δ = vibración bending o deformación.

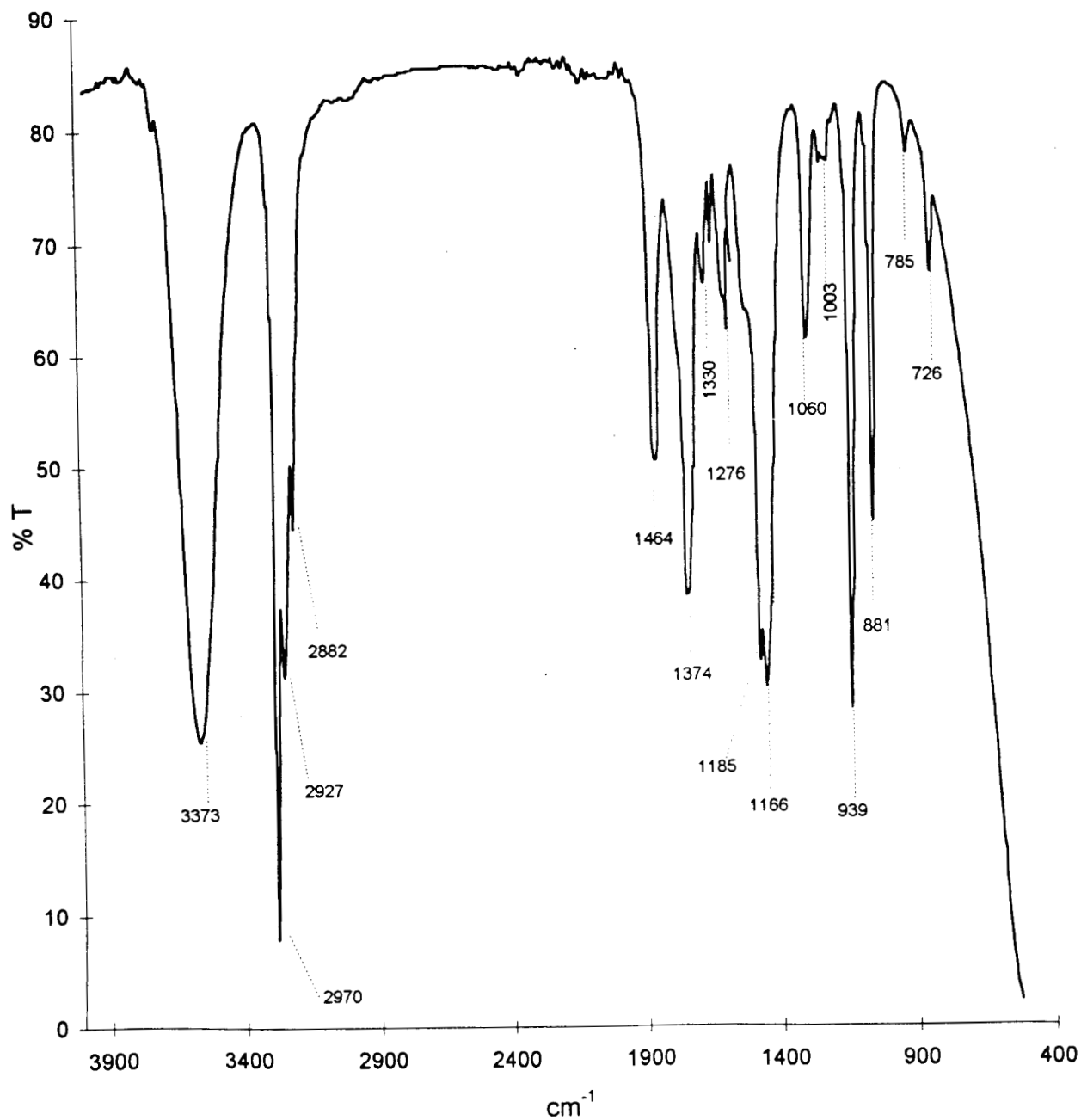


Figura 28. Espectro FTIR del alcohol ter-amílico (C₅H₁₂O)

RMN Para los estudios de RMN de estaño se emplean dos núclidos estables de este elemento: ^{119}Sn (ab. 8.58%) y ^{117}Sn (ab. 7.61%). En esta tesis se emplea el primero de ellos. Los resultados obtenidos con esta técnica son muy útiles, pues podemos determinar el entorno del estaño y cualquier modificación de este ambiente, tanto en su simetría como en el número de coordinación.

Para el alcóxido precursor $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$, se ve en el espectro RMN ^{119}Sn , un solo pico estrecho con un desplazamiento isomérico situado a $\delta = -368.7$ ppm con un ancho a media altura $\Delta\nu_{1/2} = 31$ Hz. El valor encontrado para δ es muy cercano al encontrado para el alcóxido similar $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ $\delta = -380$ ppm⁽⁸¹⁾. La zona en que se encuentra el desplazamiento isomérico es la de los compuestos de estaño tetracoordinados con simetría tetraédrica T_d . El ancho de línea experimental de 31Hz nos impide ver toda traza de acoplamiento $J^4_{\text{Sn-H}}$, pues estos últimos son sólo de unos cuantos Hz, quedando así sin poderse distinguir del pico a δ . Estos resultados espectroscópicos muestran pues, de manera muy clara que el precursor sintetizado por nosotros es un alcóxido monomérico, no solvatado, con 4 grupos alcoxi alrededor del estaño en una simetría T_d . se puede hacer plausible el carácter monomérico de este alcóxido por el considerable impedimento estérico causado por los voluminosos grupos (OAm^t) del precursor $\text{Sn}[\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_2\text{H}_5]_4$.

El estudio de RMN de líquidos ^{119}Sn de tetra-ter-amilóxido de estaño, se estudió utilizando un patrón primario de tetrametilo de estaño $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$. El alcóxido presenta una sola línea en -370.6 ppm a 298K figura 11. Esto es un indicio de un compuesto de alta pureza, pues no se aprecia otro compuesto de estaño aún a nivel de traza ($\lll 1\%$), que indicara la contaminación de éste.

IV.2 α -Sn(HPO₄)₂ H₂O amorfo.

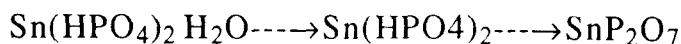
Para este material, la ¹¹⁹Sn RMN de sólidos de giro en ángulo mágico (MAS) muestra una banda a -807 ppm con un ancho a media altura de 20 ppm (Figura 18). En esta banda se distinguen dos picos casi superpuestos a -806.7 y -808.4 ppm, indicativos de la existencia de estaño en dos sitios prácticamente iguales en la estructura del fosfato. Adicionalmente, la ³¹P RMN (MAS) deja ver una sola banda a -12.0 ppm con un ancho a media altura de 20 ppm (Figura 17). El desdoblamiento químico de -12.0 ppm indica la presencia de un grupo fosfato HPO₄²⁻, que se encuentra enlazado a tres diferentes átomos de estaño presentes en la estructura del fosfato, como se verá a continuación para la forma cristalina del α -Sn(HPO₄)₂ H₂O.

IV. 3 α -Sn(HPO₄)₂ H₂O cristalino.

FTIR. En este espectro de la Figura 21. se observan bandas a 3559, 3483, 3038, 1626, 1096, 967, 616, 533, 412 y 297 cm⁻¹. Las tres primeras bandas se atribuyen a vibraciones de los enlaces en las moléculas de agua y en los grupos oxhidrilo existentes en la estructura. De acuerdo con la literatura, las vibraciones de la estructura de los grupos fosfato (PO₄) se encuentran entre los 1200 y 900 cm⁻¹. Estas bandas ganan en agudeza conforme aumenta el grado de cristalinidad del fosfato. Normalmente, se observa en este tipo de fosfatos una banda a 2400 cm⁻¹, adscrita a un modo de alargamiento de enlace en grupos P-OH⁽⁸²⁾. En este caso no se observa, probablemente debido a la alta cristalinidad del material.

DRX. En la Figura 20 se observan picos bastante estrechos, signo de una cristalinidad elevada, que coinciden satisfactoriamente con el patrón de $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existente.

ATG:- En la termogravimetría del $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalino en la (Figura 23) se ve claramente varios cambios de pendiente en el gráfico que muestra la pérdida de masa con respecto a la temperatura. En primer lugar, tenemos hasta la temperatura de 80 °C una pérdida continua de masa de 1% que la atribuimos al agua intercalada, fisisorbida, en los intersticios comprendidos entre los pequeños granos del material, de un tamaño comprendido entre 0.1 y 0.5 micras. Prácticamente a esa misma temperatura un aumento brusco en la pendiente indica el comienzo de la pérdida de una molécula de agua, correspondiente al agua de cristalización del fosfato. Esta pérdida es de 5.8 % de masa se efectúa en dos etapas: 1/2 molécula se pierde hasta 130 °C y la otra mitad hasta aproximadamente 400°C, produciendo $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2$. A esta temperatura comienza la pérdida paulatina, que se extiende hasta los 900°C, de una segunda molécula de agua con una pérdida de 1%(se efectua en 400 a 600 °C, 0.7% y 0.3% de 600 a 900 °C) proveniente de los dos átomos de hidrógeno (que son los intercambiables y que le dan las propiedades de intercambio iónico al fosfato de estaño) del grupo $(\text{HPO}_4)^{2-}$, formándose el pirofosfato SnP_2O_7 . Se tiene entonces la siguiente transformación global en el tratamiento térmico:



RMN de sólidos.- Para ^{31}P el estándar utilizado fué H_3PO_4 , (87%), mientras que para ^{119}Sn se utilizó el compuesto organometálico $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$

La ^{31}P RMN, para el fosfato de estaño cristalino, (MAS) proporciona en este caso una información más detallada y completa que la que se obtiene por DRX. Los picos estrechos que se observan en el espectro muestran la cristalinidad del material. En la Figura 22 se ve un pico principal situado a -12.1 ppm, con un hombro a -6.2 ppm, además de otros dos picos menores situados a $\delta = -19.6$ y $+0.2$ ppm, respectivamente. El pico principal a -12.1 ppm es asignado a la fase $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristalino, que corresponde a un grupo fosfato HPO_4^{2-} enlazado a tres diferentes átomos de estaño. Finalmente, los picos menos intensos, situados a valores de $\delta = +0.2$, 6.2 y -19.6 ppm, se asignan a grupos fosfatos enlazados a uno, dos y cuatro átomos de estaño, respectivamente. Esta asignación se basa en el estudio de Taulelle et al. sobre fosfoantimoniatos⁽⁸³⁾, que muestra que el δ se desplaza hacia campos más altos al aumentar la conectividad de los grupos fosfato. Sin embargo, se debe tener en cuenta que los desplazamientos químicos de ^{31}P dependen principalmente del grado de enlazamiento σ y del π , por lo que dependen fuertemente de los ángulos O-P-O⁽⁸⁴⁾.

IV. 4 α -Sn(HPO₄)₂, dopado con VO²⁺, Cu²⁺ y Mn²⁺.

Un tema de relevancia en la actualidad lo representa la heterogeneización de catalizadores homogéneos^(85, 86) y se han fijado complejos metálicos en polímeros⁽⁸⁷⁾, se han formado dentro de las cavidades de zeolita^(88, 89) y se han fijado tanto en superficies de óxidos metálicos, sobre todo sílice y alúmina⁽⁹⁰⁾, como entre los planos de arcillas por intercambio iónico^(91, 92).

El α -Sn(HPO₄)₂·H₂O es un compuesto laminar, Figura 29 con un espacio entre planos de 7.9 Å y en su forma HH (los dos hidrógenos intercambiables en el grupo(HPO₄)₂²⁻ posee propiedades catalíticas ácidas. De este hecho se deriva nuestro interés en estudiar las condiciones experimentales adecuadas para la correcta inserción "dopado" de iones de metales de transición entre los planos de la estructura del fosfato. Con este fin hemos escogido como ejemplos de gran interés, por la variedad e importancia de los procesos tecnológicos en donde participan, a los iones de Cu²⁺, Mn²⁺ y VO²⁺. Por ejemplo, el ion Cu²⁺ interacciona con el oxígeno molecular, figura 30.

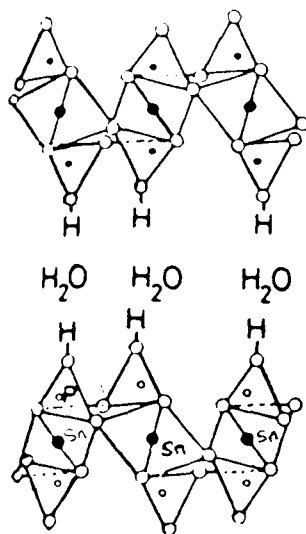


Figura 29. Estructura del fosfato de estaño cristalino

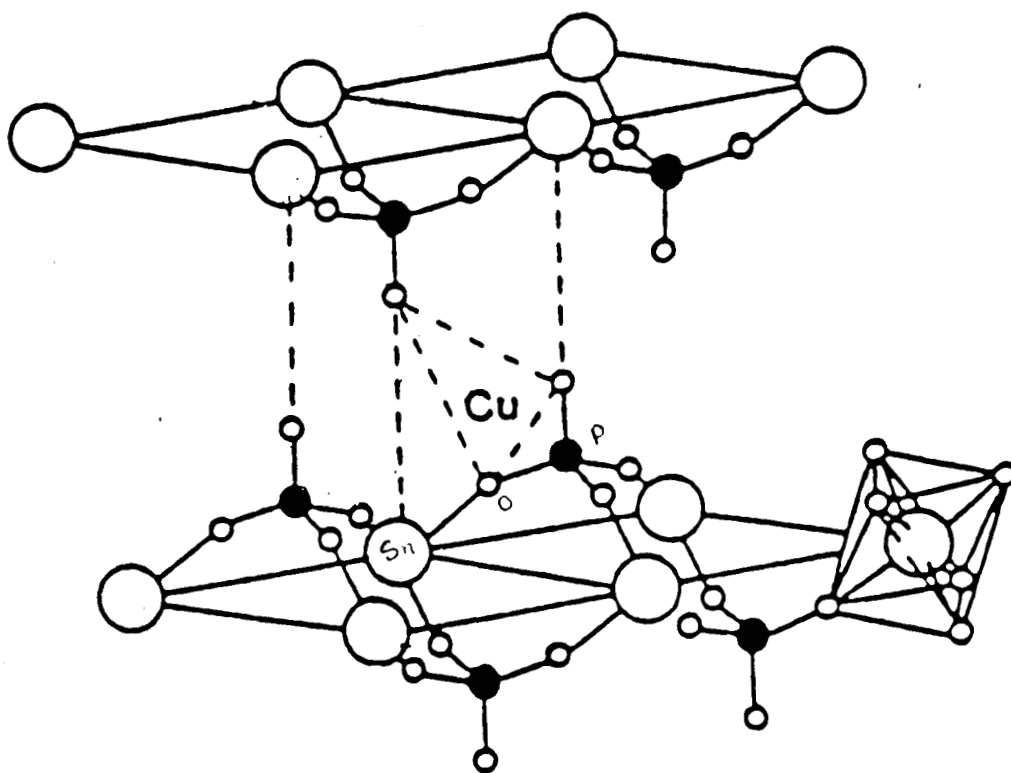


Figura 30. Posición relativa del Cu^{2+} .

Cu²⁺) Los espectros de RPE en la banda X para materiales α -Sn(HPO₄)₂·H₂O cristalino (polvo con cristalitas orientados al azar) a la temperatura de 77 K están tipificados por el espectro en la Figura 25. Los parámetros RPE del espectro para un momento angular nuclear $I_{Cu}=3/2$ son: $g_{||}=2.52$, $g_{\perp}=2.16$, y para $A_{||}=114.9$ G.. Estos valores son típicos de una especie Cu(II) aislada (es decir, no hay dímeros ni cúmulos multi-iónicos), que corresponde a una especie [Cu(H₂O)₆]²⁺, el catión complejo hexacuocobre(II). Los dos valores de la constante g y el hecho de que $g_{||}>g_{\perp}$, indican una deformación de la geometría O_h del complejo a un octaedro deformado por una elongación tetragonal de tipo axial. Los valores de g promedio son $g_m=1/3(g_{||}+2g_{\perp})=2.28$, en acuerdo satisfactorio con los de la literatura para especies de Cu(II) en solución acuosa⁽⁹³⁾. Estos resultados espectroscópicos sugieren que algunas especies Cu(II), a temperatura ambiente, se encuentran ejecutando volteretas estocásticas rápidas en un entorno cuasi-líquido.

Como sabemos, el α -Sn(HPO₄)₂·H₂O tiene una estructura laminar con distancia entre planos de 7.9 Å en la cual los átomos de estaño están prácticamente situados en un plano y están puenteados por átomos de oxígeno de los grupos fosfato. De cada uno de estos grupos fosfato, tres oxígenos están enlazados a tres diferentes átomos de estaño colocados sobre los vértices de un triángulo equilátero vecino. El cuarto oxígeno está fuera del plano y está enlazado a un átomo de hidrógeno. Los planos adyacentes están en "conformación" alternada (staggered) pseudo hexagonal de modo de formar cavidades con seis lados entre estos planos, con una molécula de agua en el centro de esta cavidad. Los planos de la estructura se mantienen unidos por enlaces de Van der Waals, pues no hay uniones de hidrógeno entre las láminas.

Mn²⁺ El espectro RPE del manganeso, Figura 26, ($I_{Mn}=5/2$) en la especie hidratada $Mn(OH_2)_6^{2+}$ presente en la muestra amorfa de α - $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ muestra las seis bandas experimentales esperadas según la expresión que nos da la multiplicidad $(2I+1)=6$ para la interacción hiperfina entre el electrón y el momento angular nuclear del Mn. Los parámetros experimentales para las especies de manganeso son $g=2.08$ y una constante hiperfina nuclear $A=96.0$ G.

VO²⁺ En el ion vanadilo VO^{2+} el vanadio se encuentra en el estado de oxidación de 4+, o sea V(IV) y configuración electrónica $3d^1$. El núcleo del átomo de vanadio tiene un momento angular de espín de $I_{7/2}$, su multiplicidad es $(2I+1)=8$, por lo que veremos entonces 8 líneas igualmente espaciadas a primer orden de perturbación, en un ion libre girando en vueltas aleatorias en el seno del líquido presente entre las capas de la estructura del fosfato. El espectro experimental RPE del ion vanadilo VO^{2+} de nuestras muestras dopadas, Figura 27., muestra en lugar de las 8 bandas esperadas, un conjunto de 8 picos adicionales con su propio juego de parámetros RPE. Los parámetros RPE de VO^{2+} en el seno del fluido interlamelar de la forma α del $Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ son: $g_{||}=2.01$, $g_{\perp}=2.09$, $A_{||}=193.1G$, $A_{\perp}=59.8G$, figura 27. La existencia de parámetros paralelos y perpendiculares indica una obvia simetría axial en el ion debido a la presencia del oxígeno, que se pone de manifiesto debido a una tendencia substancial del VO^{2+} a disminuir la frecuencia e intensidad de las volteretas estocásticas en el fluido situado entre las láminas paralelas de la estructura del fosfato.

IV.5 Análisis textural.

La isoterma para el $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es de tipo IV y la histéresis de adsorción es de tipo H3⁽⁹⁴⁾, cuyos poros son de tipo de placas paralelas en forma de rendijas. La adsorción de nitrógeno se realiza capa a capa hasta alcanzar 8.46 Å de espesor, después existe una condensación del N₂, como se muestra en la Figura 31. Como se mencionó anteriormente la histéresis es de tipo H3, en donde se puede observar que las placas no pueden formar menisco entre las placas paralelas ya que no están rígidas juntas, esto es que las placas se acercaran gradualmente mientras se evapora el líquido, el valor de t y el valor de p/p_0 , también disminuirá gradualmente, como la separación no puede decrecer por debajo de un valor mínimo t_{\min} , la isoterma de adsorción muestra una pequeña rama vertical, a una presión relativa correspondiente de t_{\min} como se muestra en la figura. 24. El área BET de 20.2421 m²/g, el tamaño de poro es de 192.0095 Å,

Para el caso del SnO₂ se tiene un área BET de 24.8791 m²/g, Figura 14, el tamaño del poro es de 225.1015 Å.

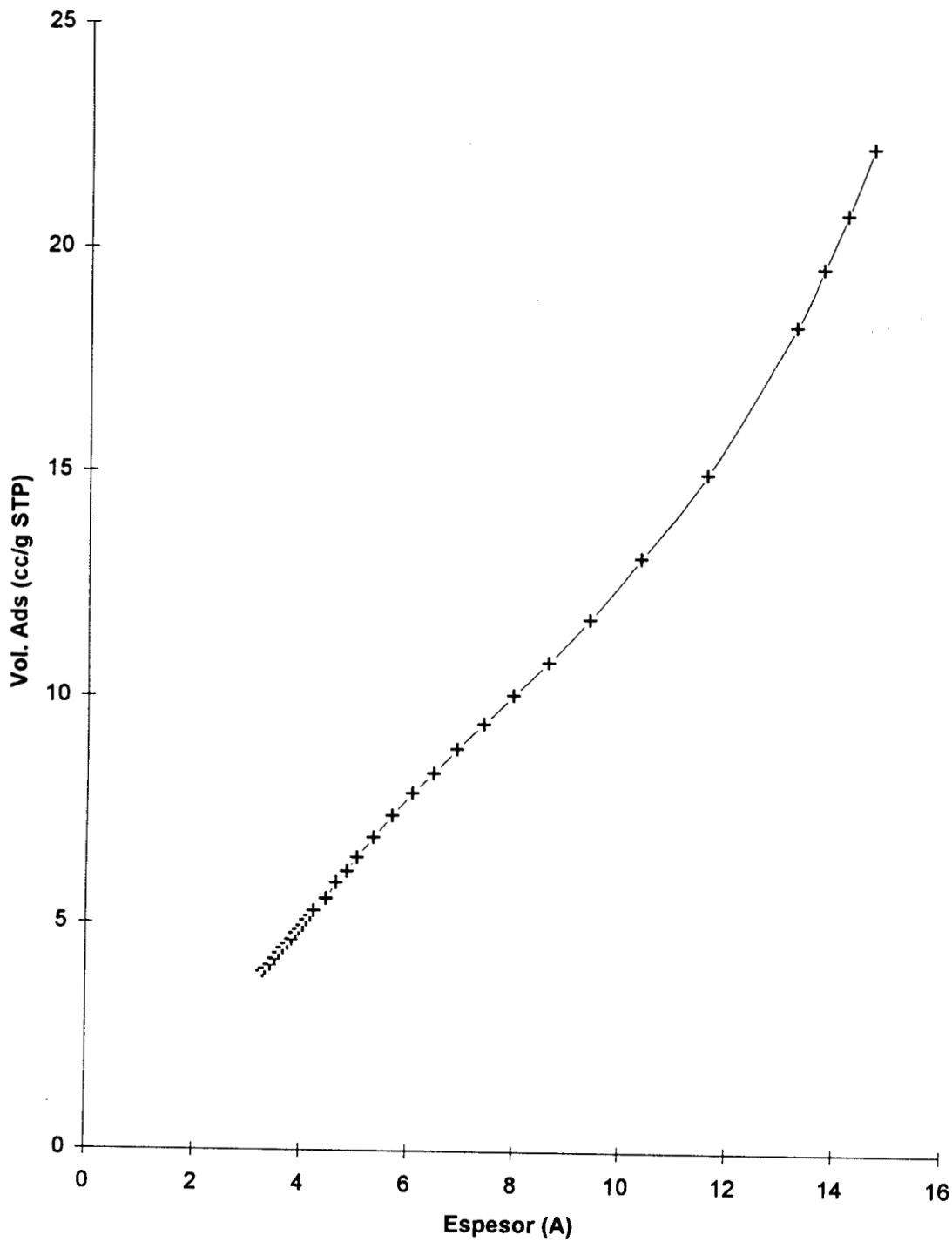


Figura 31. gráfica t del $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

CONCLUSIONES

El presente estudio sobre la fisicoquímica y el proceso sol-gel en los alcóxidos de estaño (IV) toma el compuesto tetra-ter-amilóxido de estaño, $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$, como punto central de partida para iniciar la síntesis de una gran variedad de compuestos y materiales de estaño con importantes propiedades tecnológicas modernas.

El empleo de agua como el reactivo principal con el $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$ es la clave para la obtención del dióxido de estaño (IV), SnO_2 por el método sol-gel a bajas temperaturas. Es posible obtener este óxido tal cual, o adicionado voluntariamente con impurezas consistentes en iones metálicos o moléculas complejas. Asimismo, el SnO_2 se puede obtener como un polvo consistente en partículas de pequeño tamaño, como fibras por extrusión o como películas delgadas depositadas por reacción química covalente aprovechando los iones OH existentes en la superficie del sustrato utilizado.

Por la adición de ácido fosfórico, H_3PO_4 (87%) sobre el alcóxido $\text{Sn}(\text{OAm}^t)_4$, obtenemos el compuesto laminar fosfato de estaño en su forma alfa, $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con distancia entre planos $d=7.9 \text{ \AA}$. Dependiendo del tiempo de reflujo utilizado en la síntesis, este fosfato se puede obtener en forma cristalina o amorfa.

Por la adición voluntaria de soluciones diluídas de los iones de transición paramagnéticos Cu^{2+} , Mn^{2+} , VO^{2+} como impurezas sobre muestras de $\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hemos dopado al fosfato de estaño dotando así a este compuesto de un número adicional de propiedades tecnológicas interesantes e importantes, eléctricas, ópticas, magnéticas, catalíticas, etc. Estas últimas fueron la motivación inicial en este trabajo y los sistemas dopados con Cu^{2+} han comenzado a estudiarse en su interacción con oxígeno molecular.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Ebelmann, J.J., Ann., 57, 331 (1846)
- 2.- Roy, R., J. Am. Ceram. Soc., 39, 145, (1956).
- 3.- Weiser, H.B. and Milligan, W.O. in "Advances in Colloid Science", Kraemer, E., Ed., Interscience, NY, vol 1, p. 227, (1942).
- 4.- Iler, R.K., "The Chemistry of Silica: Solubility, Polimerization, Colloid and Surface Properties", Wiley, N.Y., (1979).
- 5.- Roy, R., and Osborn, E.F., Am. Mineral., 39, 853, (1954).
- 6.- Roy, D.M. and Roy, R., J. Am. Ceram. Soc., 40, 147, (1955).
- 7.- Dislich, H., Angew. Chem. (Int. Ed.), 10, 363, (1971.).
- 8.- Uhlmann, D.R., Zelinski, B.J., Teowere, G., Boulton, J.M., Koussa, A., J. Non-Cryst Solid 129 76 (1991)
- 9.- Uhlmann, D.R., Motakef, S., Sutaratwala, T., Wade, R., Teowee, G., Bulton., J M, J. Sol Gel Sci Tech. 2 335 (1994)
- 10.- Gvishi, R. Reisfeld, R., J. Non-Cryst Solids 128, 69(1991)
- 11.- Kobayashi, Y., Kurokawa, Y., Imai, Y., Muto, S., J. Non-Cryst Solid 105, 198 (1988)
- 12.- Fujishima, A., Honda, K., Nature 238, 37 (1972)
- 13.- Yoko, T., Kamiya, K., Sakka, S., Dinki Kagaku, 54, 284(1986)
- 14.- Yoko, T., Inagaki, Y., Sakka, S., Res Pep Asahi Glass Foundation 56, 13 (1992)
- 15.- Zusman, R., Rottman, C., Ottolenghi, M., AvnIR, D., J. Non-Cryst Solid 122, 107 (1990)
- 16.- Yoko, T., Kamiya, K., Sakka, S., Dinki Kagaku 54, 284(1986)
- 17.- Luth, W.C., and Ingamells, C.O., Am. Miner., 50, 255 (1963).
- 18.- Matijevic, E., Hsu, W.P., J. Coll. Interface Sci., 118, 506 (1987).
- 19.- Matijevic, E., Accs. Chem. Res., 14, 22 (1981).
- 20.- Tamura, H. and Matijevic E., J. Coll. Interface Sci., 90, 100 (1982).
- 21.- Regazzoni, A.E. and Matijevic, E., Coll. Surf., 6, 189 (1983).
- 22.- Paola, A. and Matijevic, E., Eur. Pat. Appln. E.P. 212, 935, 4 March (1987).
- 23.- J.Livage, M. Henry, and C. Sanchez, Progr. Sol. St. Chem., vol. 18, No.4 , p.259, (1988)
- 24.- Bjerrum, N., ZPhys. Chem., 52, 336 (1907).

- 25.- Sillen, L. G., *Quart. Rev.*, 13, 146 (1959).
- 26.- Bae, C. F., Mesmer, R. E., *The Hydrolysis of cations*, Willey, New - York (1976).
- 27.- Khaskin, G. I., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. 85, 129 (1952).
- 28.-J. Livage and M. Henry, *Ultrastruct. Proc. of Adv. Mats.*, J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, Eds., N.Y., p.183 (1988),
- 29.- Sanderson, R. T., *Science.*, 114, 670 (1951).
- 30.- Rollinson, C.L., *The chemistry of the coordination compounds*. J.C Bailar Ed.Reinhold New-York p. 448, (1956).
- 31.- Ardon, M., Magyor, B., *J. Am. Chem. Soc.*, 106 , 3359, (1984).
- 32.- Ardon, M., Bino, A., Michelson, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 109 , 1986, (1987).
- 33.- Baran, V., *Coord. Chem. Rev.*, 6, 65, (1971).
- 34.- Eigen, M., *Pure Appl. Chem* 6 , 97, (1963).
- 35.- Kruger, H., *Chem. Soc. Rev.*, 11, 227, (1982).
- 36.- Pearson, R. G., *J. Chem. Educ.* 38 , 164, (1961).
- 37.- Scherer, G.W., Brinker, C. J., Roth, E.P., *J. Non-Cryst. Solids.*72, 369, (1985).
- 38.- Scherer, G.W., *J. Non-Cryst. Solids.*72, 369, (1985).
- 39.- Matijevic, E., *Ann. Rev.Mater. Sci.* 15 ,483, (1985).
- 40.- Matijevic, E., Bell, A., Brace, R., Mc, Fadyen, P., *J. Electrochem. Soc.* 120 , 893, (1973).
- 41.- Matijevic, E., *Prog. Colloid. Polymer. Sci.* 61, 24, (1976).
- 42.- Matijevic, E., *J. Colloid. Interface. Sci.* 58, 374, (1977).
- 43.- Matijevic, E., *Pure. Applied. Chem.*50 , 1193, (1978).
- 44.- Matijevic, E., *Langmuir.* 2 , 12,(1986).
- 45.- Sapiezsko, R.S., Patel, R.C., Matijevic, E., *J. Phys. Chem.* 81 , 1061, (1977).
- 46.- Strahm, V., Patel, R.C., Matijevic, E., *J. Phys. Chem.* 83 , 1689, (1979).
- 47.- Fries, P.H., Jagannathan, N.R., Hering, F.G., Pate, G.N., *J. Phys. Chem.* 91 , 215, (1987).
- 48.- Bradley, D.C., Mehrotra, R.C., Gaur, D.P., *Metal Alkoxides*, Academic Press, London 1978.
- 49.- Klein, L.C., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 15 , 227, (1985).

- 50.- Sanchez, C., Livage, S., Henry, M., Babonneau., J. Non-Cryst. Solids 100 , 65, (1988).
- 51.- Livage, S., Henry, M., Ultrastructure Processing of Advances Ceramics. Mackenzie, J.D., Ulrich, D.R., Eds Wiley, New-York. (1988).
- 52.- Alquier, C., Vandenborre, M.T., Henry, M. J. Non-Cryst. Solids 79 , 383, (1986).
- 53.- Pouxviel, J.C., Boilot, J.P., Beloeil, J.C., Lallemand, J.Y.,J. Non-Cryst. Solids 89 , 345, (1987).
- 54.- Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F., J. Am. Chem. Soc. 72 , 1605, (1950).
- 55.- Schmidt, H., Scholze, H., Kaiser, A., J. Non-Cryst. Solids 63 , 1, (1984).
- 56.- Winter, G., J. Oil and Colour Chemist's Association 34 , 30, (1953).
- 57.- Barringer, E.A., Bowen, H.K., Langmuir, 1 , 414, (1985).
- 58.- Barringer, E.A., Bowen, K.K., Langmuir, 1 , 420, (1985)
- 59.- Hartel, R.W., Berglund, K.A., Better Ceramics Through Chemistry II. Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, M.R.S (1986).
- 60.- Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F., J. Am. Chem. Soc. 72 , 1605, (1950).
- 61.- Bradley, D.C., Adv. Chem. Ser.,24, 10, (1959).
- 62.- Schaeffer, D.W., Keefer, K.D., Better Ceramics Through Chemistry II. Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, M.R.S (1986).
- 63.- Brinker, C.J., Keefer, K.D., Schaeffer, D.W., Assink, R.A., Kay, B.D., Ashley, C.S., J. Non-Cryst. Solids 63, 45, (1984).
- 64.- Prassas, M., Hench, L.L., Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Hench, L.L., Ulrich, D.R., Eds. Wiley, New-York, (1984).
- 65.- Yoldas, B.E., J. Mater. Sci. 21, 1087, (1986).
- 66.- Chen, K.C., Tsuchiya, T., Mackenzie, J.D., J. Non-Cryst. Solids 81, 227, (1986).
- 67.- Debsikdar, J.C., J. Non-Cryst. Solids 86, 241, (1986).
- 68.- Debsikdar, J.C., J. Mater. Sci., 20, 44, (1985).
- 69.- Orcel, G., Hench, B.L., Better Ceramics Through Chemistry. Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 32, North Holland, New-York (1984).

- 70.- Ulrich, D.R., Amer. Ceram. Soc Bull., 64, 1444, (1985).
- 71.- Mehrotra, R.C., Bobra, R., in Metal Carboxylates, Academic Press, London. (1983).
- 72.- Pope, E.J.A., Mackenzie, J.D., J. Non-Cryst. Solids 87, 185, (1986).
- 73.- Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., Livage, J., J. Non-Cryst. Solids 89, 206, (1987).
- 74.- Sanchez, C., Babonneau, F., Doeuff, S., Leautic, A., Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Mackenzie, J.D., Ulrich, D.R., Eds. Wiley, New-York, (1988).
- 75.- Mehrotra, R.C., Bobra, R.C., Gaur, D.P., in Metal β -Diketonates and allied derivatives Academic Press, London (1978).
- 76.- Unuma, H., Tokoka, T., Suzuki, Y., Furusaki, T., Kodaira, K., Hatsushida, T., J. Mater. Sci. Lett., 5, 1248, (1986).
- 77.- Debsikdar, J.C., J. Non-Cryst. Solids 87, 343, (1986).
- 78.- Emeli, M., Incoccia, L., Mobilio, S., Fagherazzi, G., Guglielmi, J., J. Non-Cryst. Solids 74, 11, (1985).
- 79.- Livage, J., Better Ceramics Through Chemistry. II Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 73, M.R.S., Pittsburg(1986).
- 80.- Babonneau, F., Leautic, A., Livage, J., Better Ceramics Through Chemistry. III. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 121 Brinker, C.J., Clark, D.E., Ulrich, D.R., Eds. (Mater. Res. Soc., Pittsburg(1988)).
- 81.- Chandler, C.D., Fallon, G.D., Koplick, A.J., Aust. J. Chem. 40, 1427, (1987)
- 82.- Horsley, S.E., Nowell, D.V., Stewart, D.T., Spectrochim. Acta, Part A, 30, 535, (1974).
- 83.- Taulelle, F., Sanchez, C., Livage, J., Lachgard, A., Piffard, Y., J. Phys. Chem. Solids, 49, 299 (1988).
- 84.- Letcher, J.H., Van Wazer, J.R., J. Chem. Phys., 44, 815 (1966).
- 85.- Grubbs, R.H., CHEMTECH. (Aug), 512, (1977).
- 86.- Vezey, P.N., Adv. Organomet. Chem., 17, 189, (1977).
- 87.- Efendiez, A.A., Shakhta-Khtinsky, T.N., Mutafeeva; Shick, H.L., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 75, (1980).
- 88.- Howe, R.F., Lunsford, J.H., J. Phys. Chem. 79, 1836, (1975).
- 89.- Howe, R.F., Lunsford, J.H., J. Am. Chem. Soc. 97, 5156, (1975).

- 90.- Mechalska, Z.M., Webster, D.E., CHEMTECH. (Feb), 117, (1975).
- 91.- Pinnavaia, T.J., Welty, P.K., J. Am. Chem. Soc. 97, 3819, (1975).
- 92.- Quayle, W.H., Pinnavaia, T.J., J. Inorg. Chem. 18, 2840, (1979).
- 93.- Fujiwara, S., Hayashi, H., J. Chem. Phys. 43, 24, (1965).
- 94.- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemien, T., Pure Applied Chem., 57, 603, (1985).