

## Compuestos Inorgánicos de Estructura Compleja

**Idioma:** ES

### **ENUNCIADO DEL EXAMEN:**

No se especifican instrucciones generales en el formulario, pero hay 5 preguntas en el examen.

Pregunta 1: Estructura y enlace de los silicatos

Pregunta 2: ¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

Pregunta 3: Indique con ejemplos la utilización de heterociclos inorgánicos en la síntesis de los correspondientes polímeros

Pregunta 4: Defectos cristalinos

Pregunta 5: Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos, VO<sub>4</sub>3- en función de la concentración y el pH

## Pregunta 1

### Estructura y enlace de los silicatos

#### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los silicatos son compuestos inorgánicos basados en unidades estructurales fundamentales de  $[SiO_4]^{4-}$ , donde el silicio se encuentra en coordinación tetraédrica con cuatro átomos de oxígeno. Su estructura y enlace se caracterizan por los siguientes aspectos:

- **Unidad estructural básica:** El tetraedro  $[SiO_4]^{4-}$ , en el que cada átomo de silicio forma cuatro enlaces covalentes con oxígenos, compartiendo electrones mediante hibridación  $sp^3$ . Estos tetraedros pueden unirse entre sí mediante oxígenos puente (compartidos), dando lugar a diferentes estructuras poliméricas.

#### - Tipos de enlace:

- **Enlace Si-O:** Predominantemente covalente, con cierto carácter iónico debido a la diferencia de electronegatividad entre Si (1,8) y O (3,5). La fuerza del enlace se debe a la superposición de orbitales  $sp^3$  del silicio con orbitales p del oxígeno.

- **Enlace entre tetraedros:** Los oxígenos puente ( $O^{2-}$ ) permiten la polimerización mediante condensación, formando enlaces Si-O-Si lineales o angulares, con ángulos típicos de  $\sim 140-150^\circ$ .

#### - Clasificación estructural según la conectividad de los tetraedros:

- **Nesosilicatos:** Tetraedros aislados  $[SiO_4]^{4-}$  (ejemplo: olivino,  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ ).

- **Sorosilicatos:** Dos tetraedros unidos por un oxígeno puente, formando unidades  $[Si_2O_7]^{6-}$  (ejemplo: hemimorfita,  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$ ).

- **Ciclosilicatos:** Anillos cerrados de tetraedros, con fórmula general  $[SiO_3]_{n^{2n-}}$  (ejemplo: berilo,  $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ ).

#### - Inosilicatos:

- *Cadena simple:* Tetraedros unidos en cadenas infinitas  $[SiO_3]_{n^{2n-}}$  (ejemplo: piroxenos, como el diopsido  $CaMgSi_2O_6$ ).

- *Cadena doble:* Dos cadenas paralelas unidas por oxígenos puente, formando bandas  $[Si_4O_{11}]_{n^{6n-}}$  (ejemplo: anfíboles, como la hornblenda).

- **Filosilicatos:** Láminas bidimensionales de tetraedros  $[Si_2O_5]_{n^{2n-}}$ , donde tres oxígenos de cada tetraedro son puente y uno es terminal (ejemplo: arcillas como la caolinita,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ).

- **Tectosilicatos:** Redes tridimensionales en las que todos los oxígenos son puente, formando estructuras  $[SiO_2]_n$  (ejemplo: cuarzo,  $SiO_2$ ; feldespatos, como la ortoclasa  $KAlSi_3O_8$ ).

#### - Factores que influyen en la estructura:

- **Relación Si/O:** Determina el grado de polimerización (ejemplo:  $SiO_2$  en tectosilicatos vs.  $[SiO_4]^{4-}$  en nesosilicatos).

- **Cationes compensadores de carga:** Metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición que neutralizan la carga negativa de los tetraedros, influyendo en la estabilidad y propiedades físicas (ejemplo:  $Na^+$  en albita,  $NaAlSi_3O_8$ ).

- **Sustituciones isomórficas:** Reemplazo de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  en los tetraedros, generando carga negativa adicional que requiere cationes compensadores (ejemplo: en micas, como la moscovita  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ ).

#### - Enlace en silicatos con aluminio (aluminosilicatos):

- El  $\text{Al}^{3+}$  puede sustituir al  $\text{Si}^{4+}$  en coordinación tetraédrica, generando unidades  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  que requieren cationes para compensar la carga (ejemplo: zeolitas).
- También puede aparecer en coordinación octaédrica, actuando como catión compensador (ejemplo: en arcillas como la montmorillonita).

## Pregunta 2

¿Qué es un borano? Clasificación de los boranos

### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Un borano es un compuesto químico formado por boro e hidrógeno, con fórmula general  $\text{B}_n\text{H}_m$ , donde los átomos de boro se unen entre sí y con hidrógeno mediante enlaces covalentes multicéntricos, como los enlaces de tres centros y dos electrones (3c-2e).

Clasificación de los boranos:

- **Closoboranos:** Estructuras cerradas y poliédricas con fórmula  $\text{B}_n\text{H}_{n-2}$  (ejemplo:  $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ ).
- **Nido-boranos:** Estructuras con un vértice faltante respecto al políedro closo, fórmula  $\text{B}_n\text{H}_{n+4}$  (ejemplo:  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ).
- **Aracnoboranos:** Estructuras con dos vértices faltantes, fórmula  $\text{B}_n\text{H}_{n+6}$  (ejemplo:  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ ).
- **Hifoboranos:** Estructuras con tres o más vértices faltantes, fórmula  $\text{B}_n\text{H}_{n+8}$  o superior (ejemplo:  $\text{B}_8\text{H}_{16}$ ).
- **Conjuntos-boranos:** Compuestos que contienen dos o más unidades de borano unidas (ejemplo:  $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ ).

### Pregunta 3

Indique con ejemplos la utilización de heterociclos inorgánicos en la síntesis de los correspondientes polímeros

#### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los heterociclos inorgánicos se emplean como precursores en la síntesis de polímeros inorgánicos o híbridos mediante reacciones de apertura de anillo, polimerización por adición o condensación. A continuación, se detallan ejemplos representativos:

##### - **Heterociclos de fósforo (fosfacenos):**

- Los ciclotrifosfacenos (como el hexaclorociclotrifosfaceno,  $N_3P_3Cl_6$ ) polimerizan mediante apertura térmica del anillo para formar polifosfacenos lineales ( $[N=P(R)_2]_n$ ). Estos polímeros son flexibles y se usan en membranas y materiales ignífugos.
- Ejemplo: La polimerización del  $N_3P_3Cl_6$  con nucleófilos (como alcóxidos o aminas) genera polímeros con cadenas laterales funcionales.

##### - **Heterociclos de silicio (siloxanos y silazanos):**

- Los ciclosiloxanos (como el octametilciclotetrasiloxano,  $D_4$ ) polimerizan por apertura de anillo catalizada por ácidos o bases para formar polisiloxanos ( $[-Si(R)_2-O-]_n$ ), base de los silicones.
- Ejemplo: La polimerización del  $D_4$  con un catalizador de KOH produce polidimetilsiloxano (PDMS), usado en elastómeros y lubricantes.

##### - **Heterociclos de azufre (tiazilos):**

- El dicloruro de azufre ( $S_2N_2$ ) polimeriza en estado sólido o en disolución para formar politiazilo ( $[SN]_n$ ), un polímero conductor unidimensional con propiedades metálicas.
- Ejemplo: La polimerización del  $S_2N_2$  a baja temperatura genera fibras de  $(SN)_n$ , empleadas en electrónica molecular.

##### - **Heterociclos de boro (borazinas):**

- La borazina ( $B_3N_3H_6$ ), análoga inorgánica del benceno, puede polimerizar mediante reacciones de deshidrogenación para formar poliborazilenos ( $[-B=N-]_n$ ), precursores de nitruro de boro (BN) en capas.
- Ejemplo: La polimerización térmica de borazina produce materiales cerámicos con alta estabilidad térmica.

##### - **Heterociclos de fósforo-azufre (fosfazenos cíclicos):**

- Los ciclosfosfazenos con sustituyentes tiolados polimerizan por condensación para formar redes poliméricas con enlaces P-S, usadas en materiales resistentes a la corrosión.
- Ejemplo: La copolimerización de  $N_3P_3(SR)_6$  con dioles genera polímeros híbridos con propiedades adhesivas.

## Pregunta 4

### Defectos cristalinos

#### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

Los defectos cristalinos son imperfecciones en la estructura periódica ideal de un cristal que alteran su ordenamiento atómico o iónico a corto o largo alcance. Se clasifican según su dimensionalidad en:

##### - Defectos puntuales (0D):

- *Vacantes*: Ausencia de un átomo o ion en una posición reticular.
- *Átomos intersticiales*: Átomos ocupando posiciones no reticulares en los intersticios de la red.
- *Impurezas*: Átomos extraños que sustituyen a los átomos de la red (sustitucionales) o se alojan en intersticios (intersticiales).
- *Defectos de Frenkel*: Combinación de una vacante y un átomo intersticial del mismo tipo.
- *Defectos de Schottky*: Par de vacantes de signo opuesto en compuestos iónicos para mantener la neutralidad eléctrica.

##### - Defectos lineales (1D):

- *Dislocaciones*: Defectos que implican un desplazamiento de planos atómicos, como dislocaciones de borde (inserción de un semiplano adicional) o dislocaciones helicoidales (deslizamiento en espiral alrededor de una línea).

##### - Defectos planares (2D):

- *Límites de grano*: Regiones de desalineación entre cristales adyacentes en materiales policristalinos.
- *Fronteras de macla*: Planos de simetría specular entre regiones cristalinas con orientaciones distintas.
- *Defectos de apilamiento*: Errores en la secuencia de apilamiento de planos atómicos (ejemplo: en estructuras compactas como FCC o HCP).

##### - Defectos volumétricos (3D):

- *Poros*: Huecos o cavidades dentro del material.
- *Inclusiones*: Partículas de una segunda fase atrapadas en la matriz cristalina.
- *Precipitados*: Agregados de átomos o iones que forman fases distintas dentro del cristal.

Estos defectos influyen en propiedades físicas y químicas como conductividad eléctrica, resistencia mecánica, difusión y reactividad en estado sólido.

## Pregunta 5

Justifique razonadamente la polimerización de vanadatos,  $\text{VO}_4^{3-}$  en función de la concentración y el pH

### RESPUESTA DEL ESTUDIANTE:

La polimerización de los vanadatos ( $\text{VO}_4^{3-}$ ) depende críticamente de la concentración y el pH del medio debido a los equilibrios de condensación y protonación que determinan la formación de especies oligoméricas y poliméricas.

A pH elevado ( $\text{pH} > 12$ ), predomina el monómero  $\text{VO}_4^{3-}$  en disolución, ya que las condiciones básicas impiden la protonación de los oxígenos y, por tanto, la formación de puentes oxo entre unidades de vanadio. Al disminuir el pH ( $\text{pH} \sim 9-12$ ), se protonan los oxígenos del  $\text{VO}_4^{3-}$ , generando especies como  $\text{HVO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ , que pueden condensar mediante reacciones de deshidratación para formar dímeros ( $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ ) y, posteriormente, oligómeros cíclicos o lineales (ej.  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ,  $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$ ). A pH intermedio ( $\text{pH} \sim 6-9$ ), la protonación adicional favorece la formación de decavanadatos ( $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ), especies estables con estructura de jaula formada por unidades  $\text{VO}_6$  octaédricas compartiendo aristas.

A pH ácido ( $\text{pH} < 6$ ), la protonación intensa conduce a la formación de especies poliméricas de mayor tamaño, como el ácido metavanádico ( $\text{HVO}_3)_n$ , que precipita como óxido hidratado ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) en condiciones de alta concentración. La concentración también juega un papel clave: a bajas concentraciones, predominan especies monoméricas o dímeras, mientras que a altas concentraciones se favorece la polimerización por desplazamiento de los equilibrios hacia la formación de cadenas o redes tridimensionales.

En resumen, la polimerización de los vanadatos se promueve al disminuir el pH (aumentando la protonación y la capacidad de condensación) y al aumentar la concentración (favoreciendo la interacción entre unidades monoméricas). Estos factores determinan la naturaleza y estabilidad de las especies polivanadato formadas.