

- cobalt. Tese de Doutorado, Université de Grenoble, Grenoble (França), 1968.
- <sup>2</sup> Cattrall, R.W.; Kellar, J.R.; West, R.O.; Proc. Australian At. Energy Symposium (1958) 628.
- <sup>3</sup> Scherzer, K.; Popp, C.; Geisler, G.; Z. Phys. Chem. (1968) 238, 24.
- <sup>4</sup> Guimarães, A.C.; *A decomposição térmica do trisacetilacetato de cobalto (III)*. Tese de Mestrado, ICEX/UFMG, Belo Horizonte, MG, 1972.
- <sup>5</sup> Machado, J.C.; Braga, M.M.; Luz, A.M.P.R.; Duplâtre, G.; *J. Chemical Soc. Faraday I*. (1980) 76, 152.
- <sup>6</sup> Barnum, D.W.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1961) 21, 321.
- <sup>7</sup> Yoshida, M.I.; *Cinética de decomposição térmica dos quelatos Tris-p-nitro-N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato de Fe(III) e Tris-O-nitro-N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato de Fe(II)*. Tese de Mestrado, ICEX/UFMG, Belo Horizonte, MG, 1982.
- <sup>8</sup> Bawn, C.E.H. in "Chemistry of the Solid State", ed. Garner, W.E. Butterworths, London (1955).

## ARTIGO

### RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA DE ELÉTRONS DO Mn(II) e Fe(III) ADSORVIDOS NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA GEL MODIFICADA COM O GRUPO 3(1-IMIDAZOLIL) PROPÍLICO

<sup>a</sup>A. Tandredo, <sup>b</sup>Y. Gushikem, <sup>c</sup>J.C. Moreira e <sup>d</sup>O.R. Nascimento

<sup>a</sup>Instituto de Geociências e Ciências Exatas – UNESP, Rio Claro.

<sup>b</sup>Instituto de Química – UNICAMP, C.P. 6154, 13081 – Campinas (SP).

<sup>c</sup>Instituto de Química – UNESP, Araraquara.

<sup>d</sup>Instituto de Física e Química – USP, São Carlos.

Recebido em 28/5/87

## RESUMO

São relatados os espectros de ressonância paramagnética de elétrons, à temperatura ambiente, do Mn(II) e Fe(III) adsorvidos sobre a superfície da sílica gel modificada. Os resultados foram interpretados em termos da Hamiltoniana de spins na forma  $H = \beta H \cdot g \cdot S + D[S^2 - 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$ . Os valores calculados dos parâmetros D e E indicam uma pequena distorção da simetria axial para ambos os íons.

## ABSTRACT

The electron spin resonance spectra at room temperature of Mn(II) and Fe(III) adsorbed on the modified silica gel surface are reported. The results have been interpreted in terms of the spin Hamiltonian  $H = \beta H \cdot g \cdot S + D[S^2 - 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$ . Calculated D and E parameters indicate small distortion of the axial symmetry for both metal ions.

## INTRODUÇÃO

O grande interesse despertado pelas propriedades e aplicações da sílica gel modificada por grupos organofuncio-

nais, tem estimulado grupos de pesquisadores a procurarem métodos para caracterização destes materiais. Como estes grupos organofuncionais são constituídos por átomos doadores de elétrons e portanto podem reagir com vários íons metálicos, têm sido empregadas técnicas como espectroscopia infravermelho<sup>1-4</sup>, espectroscopia fotoacústica<sup>5</sup>, a combinação destes métodos<sup>6</sup> e ressonância paramagnética de elétrons (RPE)<sup>7</sup>.

Relatamos num trabalho recente, procedimentos sobre o método de preparação e estudo das propriedades da sílica gel funcionalizada com o grupo 3(1-imidazolil) propila, onde foi verificado que este material reage com metais de transição e do grupo IIB formando complexos bastante estáveis.

Considerando-se o potencial de utilização, principalmente como suporte de catalisadores homogêneos e em processos analíticos de maneira geral, é de interesse que se estude mais a natureza da espécie imobilizada na superfície. Com este objetivo, apresentamos neste trabalho, resultados de EPR dos íons Mn(II) e Fe(III) adsorvidos na superfície da sílica gel modificada com o grupo 3(1-imidazolil) propila.

## PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos foram preparados de acordo com o procedimento descrito previamente<sup>3,4</sup>.

Os espectros de EPR foram obtidos das amostras sólidas

em pó, colocadas em tubo de quartzo a uma temperatura de 298 K. O aparelho utilizado foi o espectrômetro Varian, modelo E-109 (série line Century), banda X e frequência de modulação de campo de 100 kHz.

## CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

Nos íons de Mn(II) e Fe(III) (estado fundamental  $^6S$ ) sob a ação de um campo cristalino exercido por ligantes diamagnéticos, os dubletes com  $M_s \pm 5/2$ ,  $\pm 3/2$  e  $\pm 1/2$  podem ser desdobrados pela ação de um campo magnético externo, dando origem a seis níveis de energia. As transições entre estes níveis de energia podem ser induzidas e detectadas através de RPE, desde que se satisfaçam as seguintes condições:

$$\Delta E = g\beta H = h\nu$$

$$\Delta M_s = \pm 1$$

onde:  $\Delta E$  = diferença de energia entre dois níveis,  $g$  = fator  $-g$ ,  $\beta$  = magneton de Bohr,  $H$  = campo magnético de ressonância,  $h$  = constante de Planck,  $\nu$  = frequência da radiação eletromagnética e  $\Delta M_s$  a variação permitida para transições de dipolo.

Para Mn(II) e Fe(III), o espectro de RPE pode ser analisado e interpretado através da Hamiltoniana de spins.

$$H = \beta g \cdot H \cdot S + D[S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

Os parâmetros  $D$  e  $E$  medem as distorções da simetria cúbica (octaédrica ou tetraédrica), respectivamente nas direções paralela e perpendicular aos eixos cristalográficos. O fator  $g$  é para o elétron livre e o seu valor é de 2,0023. Num campo de simetria  $O_h$  ou  $T_d$ , os valores de  $D$  e  $E$  são nulos, e diferentes de zero quando ocorre uma distorção (abaixamento de simetria).

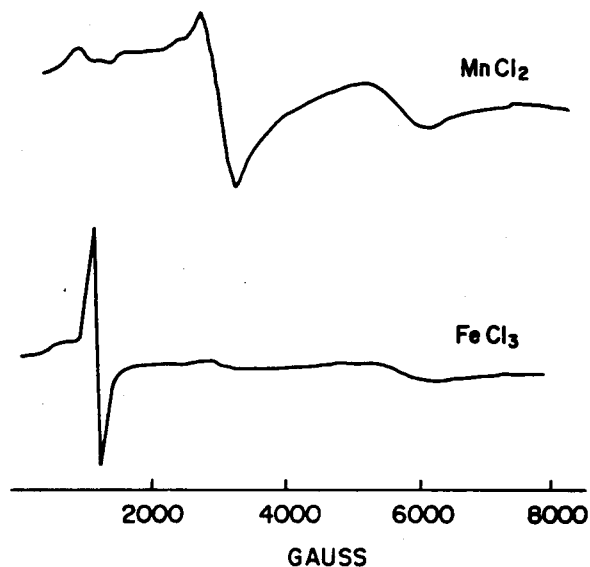
Definindo então um novo fator  $g$  em função dos parâmetros  $D$  e  $E$ , medindo-se o fator  $g$  através do espectro de RPE, um maior ou menor desvio desse fator ao do elétron livre (2,0023), pode ser correlacionado à simetria do íon metálico no complexo de superfície.

## DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A interpretação dos espectros de RPE mostrados na figura, foi feita utilizando-se os métodos descritos por Dowsing<sup>13</sup> e Wickman<sup>14</sup>. Com a Hamiltoniana de spins, estes autores obtiveram gráficos de  $D$  em função de  $H$  para vários parâmetros  $\lambda = E/D$  e gráficos dos componentes do fator  $g$  ( $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$ ) dos três dubletes em função de  $\lambda$ .

Na interpretação dos espectros de  $MnCl_2$  e  $FeCl_3$  adsorvidos sobre a superfície da sílica gel, procurou-se ajustar i) os campos de ressonância  $H$  observados com os campos de ressonância previstos de acordo com o método de Dowsing<sup>13</sup> e ii) o fator  $g$  medido experimentalmente com o esperado de acordo com o método de Wickman<sup>14</sup>. Foram considerados para todos os ajustes, somente as transições mais intensas. Na tabela são apresentadas as medidas de  $H$  e do fator  $g$  e os valores calculados de  $D$  e  $E$ .

Como a superfície da sílica gel é a mesma para  $MnCl_2$  e  $FeCl_3$ , a diferença entre os parâmetros  $D$  e  $E$  calculados para ambos os compostos, reside na maneira como os íons de Mn(II) e Fe(III) se acomodam na superfície, sob um



Espectros de EPR do  $MnCl_2$  e  $FeCl_3$  imobilizados na superfície de  $Si(CH_2)_3-NC_3H_3N$ .

RPE do  $MnCl_2$  e  $FeCl_3$  adsorvidos na superfície de  $\equiv Si(CH_2)_3-NC_3H_3N$ .

	H(Gauss) obs.	g obs.	g ref. 14	D( $cm^{-1}$ ) calc.	E( $cm^{-1}$ ) calc.	$\lambda$ calc.
$MnCl_2$	935	7,242	8,960	0,20	0,044 $\pm$ 0,009	0,22 $\pm$ 0,04
	2860	2,367	2,240			
	5535	1,223	1,260			
	8235	0,822	0,055			
$FeCl_3$	1200	5,641	5,900	0,40	0,019 $\pm$ 0,06	0,048 $\pm$ 0,02
	1500	4,510	4,800			
	3020	2,241	1,920			
	5640	1,200	1,175			

campo cuja simetria é imposta pelos grupos organofuncionais ancorados.

Os nossos estudos anteriores sobre as isotermas de adsorção demonstraram que tanto Fe(III) ou Mn(II) foram imobilizados na superfície da sílica organofuncionalizada através da formação da ligação entre o metal e o nitrogênio livre do grupo imidazólico<sup>3</sup>. Como o grupo funcional não possui carga, a adsorção do ion ocorre juntamente com o seu contra-ion.

Os valores de  $\lambda$ , ajustados de acordo com os métodos acima citados, forneceram os valores  $\lambda = 0,22 \pm 0,04$  e  $E = 0,044 \pm 0,009$  para o Mn(II) (ver tabela). Estes valores são perfeitamente comparáveis com aqueles obtidos para os complexos hexacoordenados  $MnCl_2L_4$  ( $L =$  pirazol, o-fenantroline, piridina e biureto)<sup>15</sup>. Estes complexos, que apresentam uma simetria  $D_{4h}$ , possuem os valores de  $\lambda$  compreendidos entre 0,1 a 0,27. Podemos supor então que no complexo formado na superfície da sílica organofuncionalizada, o Mn(II) está hexacoordenado tendo os seus dois átomos de Cl colocados no eixo axial.

O pequeno valor de  $E$  para o complexo de Fe(III), sugere também que o sistema possui simetria axial, o que implica que o complexo deve possuir um eixo ternário e número de coordenação cinco. Esta suposição teve como base a comparação com os espectros de RPE dos compostos  $Fe(Ph_3PO)_2(SCN)_3$ ,  $Fe(Ph_3PO)_2(NO_3)_3$  e  $Fe(Ph_3AsO)_2(NO_3)_3$ <sup>16</sup>. Estes complexos que apresentam números de coordenação cinco, com simetria de grupo pontual  $D_{3h}$ , possuem os valores de  $\lambda$  compreendidos entre 0,1 a 0,067.

Podemos concluir deste trabalho que a técnica de RPE mostrou ser bastante conveniente e talvez uma das poucas disponíveis no estudo de íons metálicos com a configuração eletrônica  $d^5$ , quando estes se encontram adsorvidos numa matriz sólida organofuncionalizada. Técnicas como a espectroscopia eletrônica não trazem muitas informações no presente caso, desde que íons  $d^5$  possuindo um estado funda-

mental  $^6S$ , apresentam bandas de campo ligante extremamente fracas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Castrillo T.; Knozinger H.; Lieto J.; Wolf M.; Inorg. Chim. Acta., (1980), 44, L239.
- 2 Castrillo T.; Knozinger H.; Wolf M.; Inorg. Chim. Acta., (1980), 45, L235.
- 3 Gushikem Y.; Moreira J.C.; J. Colloid Interface Sci. (1985), 107, 70.
- 4 Gushikem Y.; da Silva M.A.A.; J. Colloid Interface Sci., (1985), 107, 81.
- 5 Field R.S.; Leyden D.E.; Murthy R.S.S.; Anal. Chim. Acta., (1986), 186, 123.
- 6 Leyden D.E.; Kendall D.S.; Burggraf L.W.; Pern F.J.; De Bello M.; Anal. Chem., (1982), 54, 101.
- 7 Tancredo A.; Moreira J.C.; Gushikem Y.; Nascimento O.R.; Colloids Surfaces, (1986), 19, 41.
- 8 Bleaney B.; Stevens K.W.H.; Rep. Prog. Phys., (1953), 16, 108.
- 9 Sands R.H.; Phys. Rev., (1955), 99, 1222.
- 10 Castner T.; Newell G.S.; Holton W.C.; Slichter C.P.; J. Chem. Phys., (1960), 32, 668.
- 11 Loreridge D.; Parke S.; Phys. Chem. Glasses, (1971), 12, 19.
- 12 Griscom D.L.; Griscom R.E.; J. Chem. Phys., (1967), 47, 2711.
- 13 Dowsing R.D.; Gibson J.F.; J. Chem. Phys., (1969), 50, 294.
- 14 Wickman H.H.; Klein, M.P.; Shirley D.A.; J. Chem. Phys., (1965), 42, 2113.
- 15 Dowsing R.D.; Nieuwenhuijse B.; Reedijk J.; Inorg. Chim. Acta., (1971), 5, 301.
- 16 Cotton S.A.; Gibson J.F.; J. Chem. Soc. (A), (1971), 859.

## ARTIGO

### UMA CONVENIENTE ASSOCIAÇÃO DE TÉCNICAS TITULOMÉTRICAS USADA NO ESTUDO DA INTERAÇÃO ÁCIDO-BASE EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL

Claudio Airoidi<sup>a</sup> e Luiz S. Santos Jr.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química - UNICAMP,  
C. Postal 6154; 13.081 - Campinas (SP)

<sup>b</sup>Departamento de Química - UFPI; 64000 - Teresina (PI)

(Recebido em 1/7/87)

## ABSTRACT

The silanol groups attached to the  $SiO_2$  skeleton of silica gel were calorimetrically and chromatographically

titrated by bases in 1,2-dichloroethane. From the variation of enthalpies of these interactions in forming hydrogen bond, an order of basicity was established.