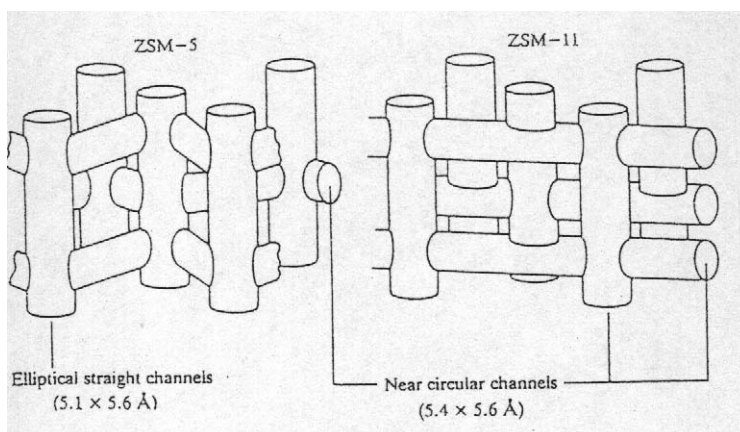


I setacci molecolari

I **setacci molecolari** sono **alluminosilicati** cristallini a struttura aperta e con **aperture e canali** di dimensione molecolare (vedi il ghiaccio I_h). Queste sostanze rappresentano uno dei trionfi principali della *chimica dello stato solido*.



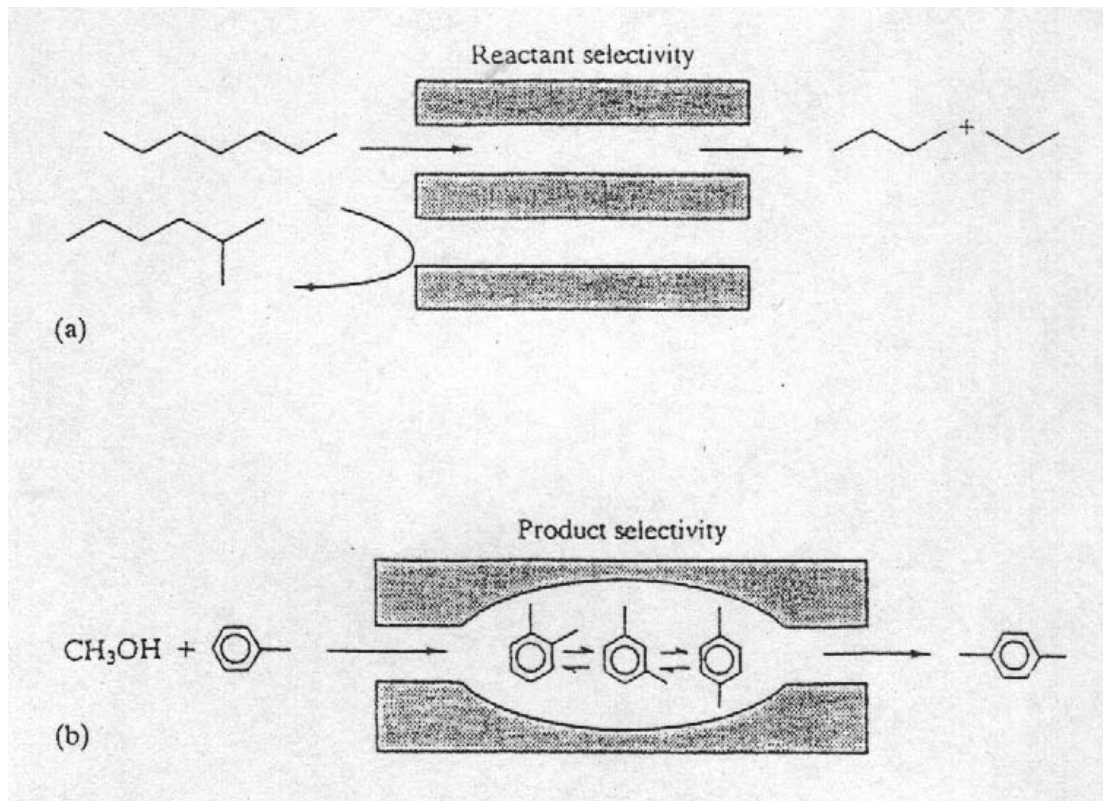
Sono in grado di catturare molecole di dimensione **minore** di quella delle **aperture**, e possono, quindi, servire a separare molecole di grandezza diversa. Una sottoclasse di setacci molecolari, le **zeoliti**, presenta un'intelaiatura a base di alluminosilicati con cationi (dei Gruppi 1 o 2) intrappolati in tunnel o gabbie.

Oltre a funzionare da setacci molecolari, le zeoliti possono anche **scambiare i propri ioni** con quelli presenti nelle soluzioni che le bagnano.

Poiché le gabbie sono definite dalla **struttura cristallina**, esse sono altamente **regolari** e di dimensione **esattamente definita**. I setacci molecolari catturano le molecole con elevata **selettività**, maggiore rispetto ai solidi di superficie molto estesa (gel di silice o carbone attivo, dove le molecole sono catturate entro i **vuoti irregolari** fra le piccole particelle principalmente per adsorbimento, con **poco controllo sterico**).

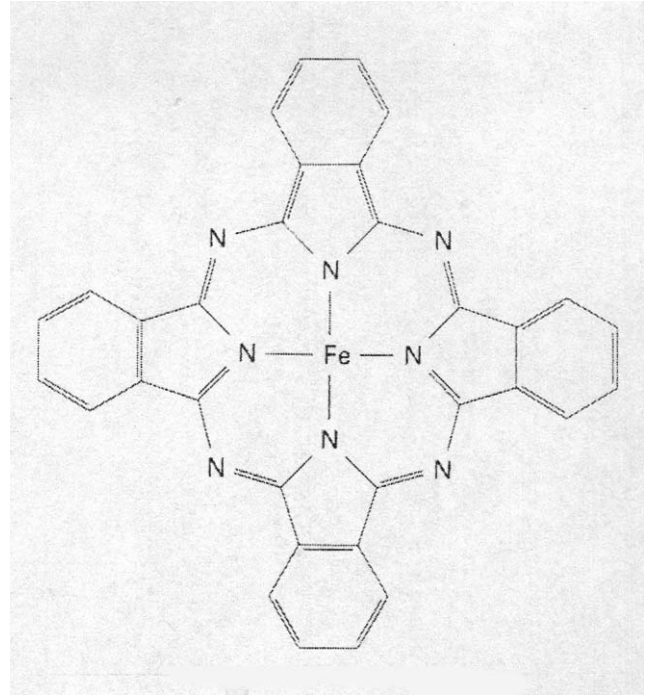
Le zeoliti trovano anche impiego nella **catalisi eterogenea selettiva rispetto alla forma**. Per fare un esempio, il setaccio molecolare

ZSM-5 serve a sintetizzare l'1,2-metilbenzene (*o*-xilene) usato come additivo delle benzine. Gli altri xileni non vengono prodotti, per selezione di forma.



Effetto «**nave nella bottiglia**»: una molecola **costruita** all'interno di una cavità zeolitica può essere **troppo grande** per sfuggire.

Es. gli ioni Na^+ di una zeolite di tipo Y si possono sostituire con ioni Fe^{2+} (**scambio ionico**). La risultante **zeolite- Fe^{2+}** reagisce con ftalonitrile, che vi diffonde dentro e si lega a Fe^{2+} formando la **ferro-ftalocianina**, che è troppo voluminosa per poter evadere dalla gabbia.



Le **zeoliti sintetiche** si fabbricano talvolta a pressione atmosferica, ma il più delle volte si realizzano in autoclave sotto pressioni elevate. Le loro strutture aperte sembrano formarsi intorno ai cationi idrati o ad altri grandi cationi, come NR_4^+ introdotti nella miscela di reazione.

Il campo delle zeoliti sintetiche si sta attualmente arricchendo con il **crystal engineering** di polimeri di coordinazione.

In Tabella sono indicati alcuni impieghi delle zeoliti

Alcuni impieghi delle zeoliti

Funzione	Applicazione
Scambio ionico	{ Addolcimento di H ₂ O nei detergenti per lavanderia
Assorbimento di molecole	{ Separazione selettiva di gas in: processi industriali gascromatografia esperimenti di laboratorio
Acido solido e selettività di forma	{ <i>Cracking</i> di idrocarburi ad alto peso molecolare per intermedi della fabbricazione di carburanti e prodotti petrolchimici. Alchilazione e isomerizzazione di prodotti aromatici per intermedi della fabbricazione di benzine e polimeri.

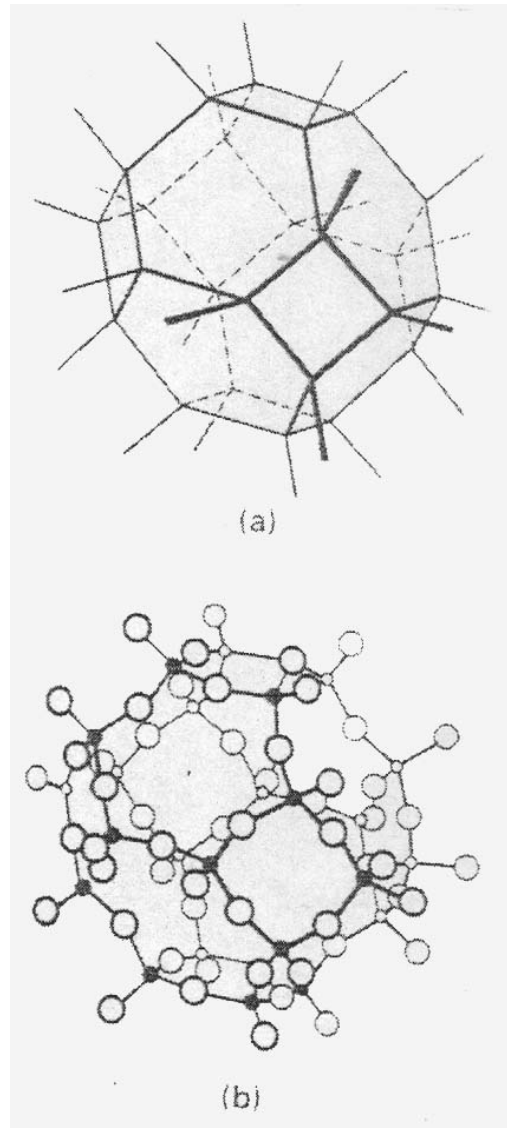
Setaccio molecolare	Composizione	Dimensione del poro/Å	Proprietà chimiche
A	Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂] · xH ₂ O	4	Assorbe le piccole molecole; scambiatore di ioni idrofilo
X	Na ₈₆ [(AlO ₂) ₈₆ (SiO ₂) ₁₀₆] · xH ₂ O	8	Assorbe le molecole di media dimensione; scambiatore di ioni idrofilo
Cabasite	Ca ₂ [(AlO ₂) ₄ (SiO ₂) ₈] · xH ₂ O	4 – 5	Assorbe le piccole molecole; scambiatore di ioni idrofilo
ZSM-5	Na ₃ [(AlO ₂) ₃ (SiO ₂)] · xH ₂ O		Moderatamente idrofilo
ALPO-5	AlPO ₄ · xH ₂ O	8	Moderatamente idrofilo
Silicalite	SiO ₂	6	Idrofobo

Rappresentazione del reticolo tridimensionale

Si è riusciti a preparare un gran numero di zeoliti con varie dimensioni delle gabbie e dei pori.

La loro struttura si basa su unità EO_4 (SiO_4 e AlO_4) di forma approssimativamente tetraedrica.

E' d'uso comune rinunciare alla rappresentazione per poliedri a favore di una rappresentazione che mette in evidenza gli atomi di Si e di Al.



Le zeoliti a gabbia sodalitica

Una classe numerosa e importante di zeoliti naturali sono le **ultramarine** che presentano alternanza di Si e Al ai vertici delle gabbie.

Esempi sono la **sodalite** [$\text{Na}_8\text{Cl}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$] e l'**ultramarina** [$\text{Na}_8(\text{S}_2)(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})$]. Nella sodalite (incolore) la parziale sostituzione del Cl con S genera il minerale blu brillante lapislazzulo.

Molte zeoliti si basano sulla **gabbia** tipo **sodalite**. Si tratta di un ottaedro tronco ottenuto con taglio tutti i vertici. Ciascun troncamento forma una faccia quadrata e le facce triangolari dell'ottaedro si trasformano in esagoni regolari. La «**zeolite A**» si basa su gabbie sodalitiche congiunte da ponti O fra due facce quadrate. Otto di tali gabbie sono collegate secondo uno schema **cubico**, con una grande cavità al centro detta **gabbia** .

Sono qui rappresentate:

- a) una gabbia sodalitica
- b) la **sodalite** (apertura 2.60 Å)
- c) la **zeolite A** (apertura 4.20 Å)
- d) la **faujasite** (apertura 11.40 Å)

