

BN 00050062 ✓  
4700-211 ✓  
4780-211 ✓

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

POLÍMEROS COMO MATRIZES PARA  
REACÇÕES FOTOQUÍMICAS DE  
COMPÓSTOS ORGANOMETÁLICOS.

*A base*

SONIA MARIA DE OLIVEIRA<sup>(R)</sup>  
TESE DE MESTRADO

*reporte de...*

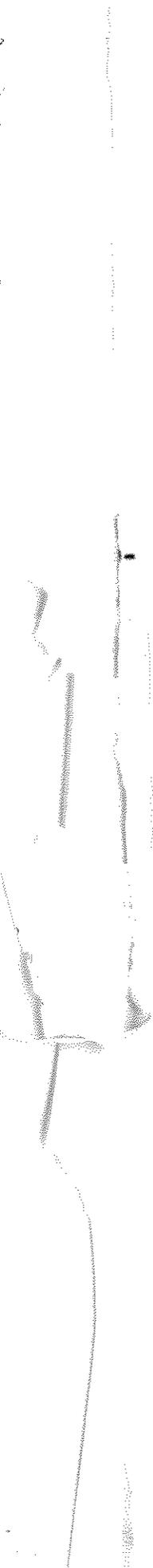
ORIENTADOR: PROF. DR. MARCO-AURELIO DE PAOLI

CAMPINAS

1983

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

*5 tomos de...*  
*5 tomos de...*



Guarde nos olhos  
A água mais pura da fonte  
Beba esse horizonte  
Toque nessas manhãs.

Ivan Lins

A meus pais,  
pelo amor,  
presença e estímulo.

Ao Silvio,  
pelo apoio e amizade.

Ao vovô Antonio  
(in memoriam).

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Wallace de Oliveira, Diretor do Instituto de Química.

- ao Marco, pela orientação.

- a Mina, Matos, Mara, Lídia, Roni, Cida, Dias e demais colegas do laboratório.

- a Li, Maria Helena e Bel, pelo convívio e amizade.

- a FAPESP e CNPq, pelas bolsas concedidas.

- ao CBPF, na pessoa da Profa. Dra. Elisa Baggio-Saitovich, pela utilização do espectrômetro Moessbauer e discussões.

- aos funcionários do Instituto de Química, em especial aos da biblioteca e vidraria.

- a Eliane, pelos desenhos.

- ao Sr. William, pela datilografia.

## RESUMO

Nesta tese desenvolveu-se uma nova técnica que utiliza matrizes poliméricas, mais precisamente politetrafluoretileno (PTFE) e polietileno de baixa densidade (LDPE) para estudar através de espectrofotometria de infravermelho em condições ambientais os seguintes tipos de reações fotoquímicas:

- a substituição de carbonilas do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por dienos conjugados e mono-olefinas.

- a fotofragmentação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

- a reação entre  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e o norbornadieno com a observação de alguns intermediários.

- a substituição de carbonilas de compostos carbonílicos de metais de transição do grupo VIB por dienos.

- a fotofragmentação do  $\text{W}(\text{CO})_6$ .

A fotofragmentação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foi estudada também por espectroscopia Moessbauer utilizando-se matriz de LDPE.

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com os relatos da literatura de trabalhos feitos a baixa temperatura com matrizes de gases congelados, chegou-se a conclusão que a técnica de matrizes poliméricas pode, em alguns casos, substituir essas técnicas com vantagens.

## ABSTRACT

In this thesis a new technique using polymers particularly polytetrafluorethylene (PTFE) and low-density polyethylene (LDPE) was developed, to study at ambient conditions by means of infrared spectrophotometry, the following photochemical reactions:

- the substitution of the carbonyls of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  by conjugated dienes and mono-olefins.

- the photofragmentation of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

- the reaction of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and norbornadiene, with the observation of some intermediates.

- the substitution of the carbonyls of carbonylic compounds of transition metals of the VIB groups by dienes.

- the photofragmentation of  $\text{W}(\text{CO})_6$ .

The photofragmentation reaction of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  was also studied by Moessbauer spectroscopy using LDPE matrices.

By comparing the results obtained in this work with those reported in the literature for low-temperature frozen gas matrices, it is concluded that the polymer matrix technique could in some cases, substitute for these techniques with advantage.

## ABREVIACOES

PTFE	- politetrafluoretileno
LDPE	- polietileno de baixa densidade
NBD	- norbornadieno
i.v.	- infravermelho
LF	- campo ligante
IL	- ligante interno
MLCT	- transferência de carga metal ligante
LMCT	- transferência de carga ligante metal
CT	- transferência de carga
L	- ligante
$M(CO)_n$	- compostos carbonílicos de metais de transio
u.v.	- ultravioleta
h $\nu$	- irradiao com luz
$ M(CO)_n ^*$	- composto carbonílico no estado excitado
PMMA	- polimetilmetacrilato
$ Cr(CO)_6 _{PMMA}$	- polimetilmetacrilato contendo hexacarbonil- crmio
T.A.	- temperatura ambiente
PVA	- poliacetato de vinila
RMN	- ressonância magnética nuclear
raios- $\gamma$	- raios gama
t	- tempo
v	- velocidade
cm	- centímetro
d	- dia
h	- hora
min.	- minuto
seg.	- segundo
$E_0$	- energia do estado excitado
$E_\gamma$	- energia do raio- $\gamma$
r	- energia de recuo
m	- massa do núcleo
c	- velocidade da luz
T	- largura da camada excitada
f	- frao livre de recuo
$\theta_D$	- temperatura de Debye

$\delta$	- deslocamento isomérico
$\Delta$	- desdobramento quadrupolar
$\phi$	- parâmetro de solubilidade
$\nu(\text{C=O})$	- estiramento das carbonilas metálicas
eq	- equatorial

## ÍNDICE

	<u>Página</u>
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Histórico .....	1
1.2. Ligante monóxido de carbono .....	2
1.3. Ligantes olefínicos .....	4
1.4. Estados excitados encontrados em compostos organometálicos .....	4
1.5. Pentacarbonilferro .....	8
1.5.1. Estrutura eletrônica .....	8
1.6. Compostos hexacarbonílicos .....	9
1.6.1. Estrutura eletrônica .....	10
1.7. Substituição de carbonilas do pentacarbonilferro por monoolefinas e dienos conjugados ..	12
1.8. Fotofragmentação do pentacarbonilferro .....	14
1.9. Substituição de carbonilas das hexacarbonilas do grupo VIB por dienos .....	16
1.10. Fotofragmentação das hexacarbonilas do grupo VIB .....	17
1.11. Reações fotoquímicas em polímeros .....	20
1.12. Espectroscopia Moessbauer .....	23
1.12.1. Introdução .....	23
1.12.2. Procedimento experimental .....	25
1.12.3. Tipos de interações .....	27
1.12.3.1. Deslocamento isomérico ( $\delta$ ) .....	27
1.12.3.2. Desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) .....	29
1.12.3.3. Interação magnética .....	29
2. OBJETIVOS .....	31
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	32
3.1. Aparelhos usados .....	32
3.2. Reagentes .....	32
3.3. Metodologia .....	34
3.4. Reações fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em matriz de PTFE .....	36

	<u>Página</u>
3.4.1. Com butadieno .....	36
3.4.2. Com isopreno .....	36
3.4.3. Com etileno e acetileno .....	37
3.5. Reações fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em matriz de LDPE .....	37
3.5.1. Com butadieno .....	37
3.5.2. Com isopreno .....	37
3.5.3. Com etileno .....	38
3.5.4. Com norbornadieno (NBD) .....	38
3.6. Fotofragmentação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .....	38
3.6.1. Espectrofotometria i.v. ....	38
3.6.2. Espectroscopia Moessbauer .....	38
3.6.3. Cinética de decomposição dos produtos de fotofragmentação .....	39
3.7. Reação fotoquímica de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com butadieno em matriz de LDPE .....	40
3.8. Reação fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ com butadieno em matriz de PTFE .....	40
3.9. Fotofragmentação de $\text{W}(\text{CO})_6$ em matriz de LDPE .....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
4.1. Sorção de compostos organometálicos em matrizes poliméricas .....	42
4.2. Reações fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com butadieno e isopreno em matriz de PTFE .....	51
4.3. Reações fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com etileno e acetileno em matriz de PTFE .....	54
4.4. Reação fotoquímica do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com NBD em matriz de LDPE .....	56
4.5. Reações fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com butadieno e isopreno em matriz de LDPE .....	58
4.6. Reação fotoquímica do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com etileno em matriz de LDPE .....	61
4.7. Fotofragmentação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em matrizes de LDPE e PTFE .....	63
4.8. Reação fotoquímica do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com butadieno em matriz de LDPE .....	77

4.9. Reação fotoquímica do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ com butadieno em matriz de PTFE .....	79
4.10. Fotofragmentação do $\text{W}(\text{CO})_6$ em matriz de LDPE .	81
5. CONCLUSÃO .....	87
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Histórico

O primeiro complexo carbonílico de metal de transição em seu mais baixo estado de oxidação foi o  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , isolado por Mond e cols. em 1890 (1). O tetracarbonilníquel foi obtido através da transformação do CO em  $\text{CO}_2$ , catalisado por níquel metálico. Em 1891, foi descoberto por Mond e Berthelot (2) uma nova classe de compostos, a do pentacarbonilferro. Neste século foi dado maior enfoque ao estudo de reações térmicas de inúmeros compostos carbonílicos de metais de transição.

Por volta de 1950 foi introduzida a utilização da luz como instrumento sintético no estudo de reações de compostos carbonílicos (3). Foi observado que a irradiação de compostos organometálicos pode levar a transformações utilizadas cataliticamente e sinteticamente.

Para estudar compostos carbonílicos de metais de transição, torna-se necessário obter informações a respeito do tipo de ligação, estrutura eletrônica e princípios fotoquímicos envolvidos. Considerando que no presente trabalho temos como ligantes o monóxido de carbono e olefinas, foi dado enfoque a ligação tipo metal-ligante.

Compostos carbonílicos de metais de transição são geralmente encontrados com o metal em baixo estado de oxidação ligado a um elemento com baixa eletronegatividade. A doação de elétrons do ligante para o metal dá origem a ligação  $\sigma$  e aumenta consideravelmente a densidade eletrônica no metal. Entretanto é necessário haver uma maneira na qual haja uma diminuição na densidade eletrônica do metal. Pauling sugeriu um meca



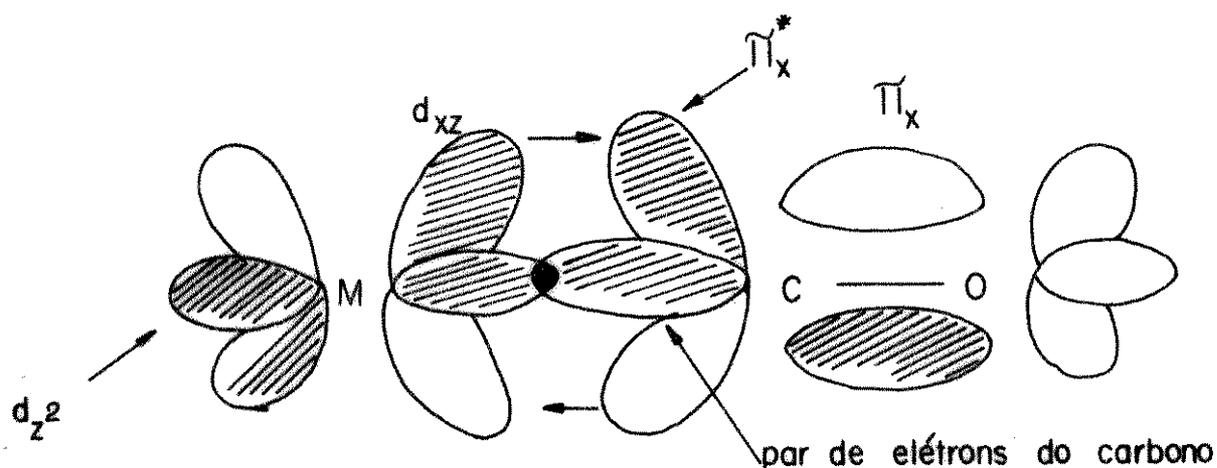


FIGURA 1.2. Prováveis ligações entre o monóxido de carbono e metais de transição.

O monóxido de carbono pode doar densidade eletrônica ao metal na forma  $\sigma$  através do par de elétrons desemparelhados do carbono ou receber densidade eletrônica do metal nos seus orbitais  $\pi^*$ . Desta forma pode ser considerado um ligante  $\sigma$ -doador ou  $\pi$ -aceitador.

As ligações  $\sigma$  e  $\pi$  podem provocar um enfraquecimento na ligação C-O; entretanto encontramos um maior efeito na interação  $\pi$  devido a ser populado o orbital  $\pi^*$  do ligante monóxido de carbono. Esta característica do CO de receber densidade eletrônica do metal, permite que o monóxido de carbono estabilize metais de transição em baixo estado de oxidação. Como consequência do alto grau de delocalização dos elétrons do átomo do metal central para o ligante, estes compostos podem ser considerados altamente covalentes.

### 1.3. Ligantes Olefínicos

Se considerarmos o etileno podemos observar na Figura 1.3 que este possui os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  ligantes preenchidos localizados principalmente entre os carbonos e orbitais  $\pi^*$  vazios localizados preferencialmente em cada carbono na direção fora do plano dos átomos de carbono.

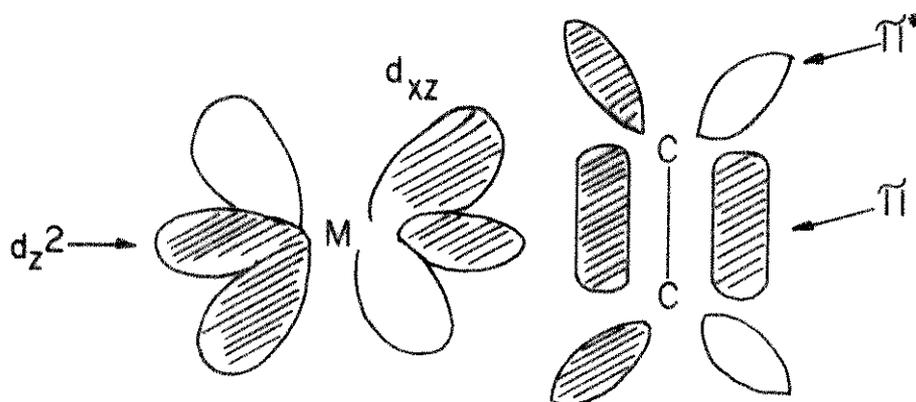


FIGURA 1.3. Prováveis ligações entre olefinas e metais de transição.

Considerando como sendo o eixo z, o eixo da ligação metal-olefina, haverá uma interação entre o orbital desocupado  $d_{z^2}$  do metal e os orbitais  $\pi$  preenchidos do ligante. Os orbitais  $\pi^*$  vazios podem interagir com os orbitais ocupados  $d_{xz}$  recebendo densidade eletrônica do metal. As olefinas podem ser consideradas como tendo menor habilidade  $\pi$ -aceitadora do que o monóxido de carbono devido a eletronegatividade dos átomos constituintes.

### 1.4. Estados Excitados Encontrados em Compostos Organometálicos

Transições eletrônicas observadas em um determinado com

posto organometálico estão diretamente relacionadas aos orbitais moleculares envolvidos (4). Quando são considerados os orbitais moleculares do MCO, podemos verificar o domínio do caráter:

a. do metal, se houver maior contribuição dos orbitais deste ( $\pi_b$ ,  $\sigma^*$ );

b. do ligante, quando ocorre a principal contribuição dos orbitais do CO ( $\sigma_b$ ,  $\pi^*$ ).

Desta maneira, podem ser consideradas três classes de transições eletrônicas como pode ser observado na Figura 1.4:

1. Transições entre orbitais moleculares, nos quais o caráter do orbital "d" predomina. Fazem parte deste tipo, as transições "d-d", campo ligante (LF) e metal-localizado.

2. Transições entre orbitais moleculares nas quais há uma maior contribuição dos orbitais do ligante. São transições do tipo intraligantes, ligante interno (IL) ou ligante localizado.

3. Transição de transferência de carga metal ligante (MLCT) ou ligante metal (LMCT)

Na Tabela 1.4 observamos exemplos de estados excitados de um  $e^-$  de compostos organometálicos (5).

Devido ao alto grau de delocalização dos elétrons do átomo central no ligante, compostos carbonílicos de metais de transição em baixo estado de oxidação são altamente covalentes. Desta forma, ocorre uma grande sensibilidade deste tipo de composto em relação a irradiação. Transições que envolvem estes elétrons provocam modificações nas ligações. Existe a possibi

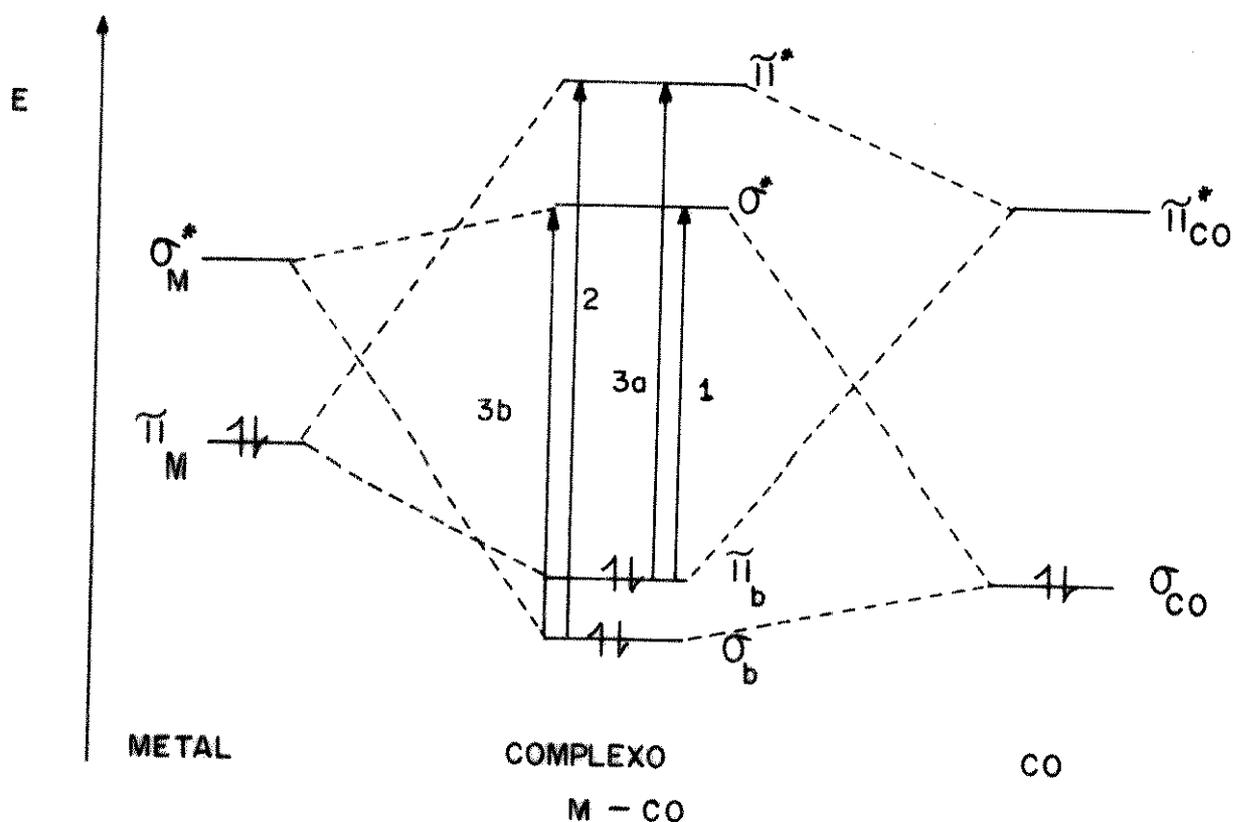


FIGURA 1.4. Esquema dos orbitais moleculares ligantes e transições eletrônicas para MCO.

- 1 - "d-d", LF
- 2 - IL
- 3a - MLCT
- 3b - LMCT

lidade de absorções do tipo LF bem como transições CT para os complexos  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) e  $Fe(CO)_5$ , envolvendo o monóxido de carbono ou outros ligantes e o átomo de metal central. Os estados excitados do tipo LF são responsáveis pela fotosubs

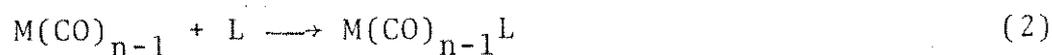
TABELA 1.4. Tipos de estados excitados de um elétron de compostos organometálicos (Ref. 5).

Estado excitado	Denominação	Exemplo
campo ligante	"d-d", LF	$ \text{W}(\text{CO})_5(\text{piperidina}) $
intra-ligante	IL	$\text{fac-} \text{ReCl}(\text{CO})_3(3\text{-estirilpiridina})_2 $
transferência de carga ligante-metal	LMCT	$ \text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2 ^+$
transferência de carga metal-ligante	MLCT	$ \text{W}(\text{CO})_5(4\text{-formilpiridina}) $
transferência de carga metal-solvente	MSCT	$ \text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_4 \cdot\text{CCl}_4$
metal-metal	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$	$ \text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2 $

tituição, especialmente quando ocorre através de um mecanismo dissociativo.

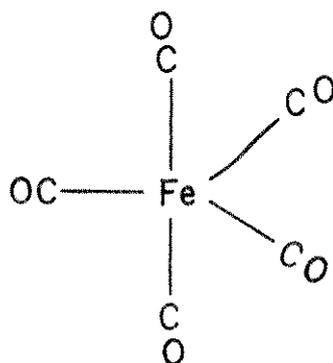
As reações fotoquímicas de compostos carbonílicos de metais de transição do tipo  $\text{M}(\text{CO})_n$  (onde  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  e  $n = 5, 6$ ) envolvem em sua maioria, a substituição de uma ou mais carbonilas pelo ligante (L), sendo dado neste trabalho ênfase a monoolefinas e dienos conjugados.

A formação fotoquímica de  $\text{M}(\text{CO})_{n-1}\text{L}$ , é obtida segundo as etapas abaixo:



### 1.5. Pentacarbonilferro

Estudos de difração de raio-X (6), difração de elétrons (7) além de espectroscopia de i.v. e Raman do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  líquido, gasoso ou em solução (8), levaram a determinação da estrutura de bipirâmide de base trigonal, de grupo pontual de simetria  $D_{3h}$  para o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .



#### 1.5.1. Estrutura Eletrônica

Pode ser observado na Figura 1.5.1 o espectro eletrônico do pentacarbonilferro, estudado por Dartiguenave e cols. (9) no qual foi detectada uma banda a  $35.500 \text{ cm}^{-1}$  atribuída como pertencente a transição d-d permitida por spin e orbital. Foram consideradas como pertencentes às bandas de transferência do tipo  $M \rightarrow L$ , as bandas a  $41.600$  e  $50.000 \text{ cm}^{-1}$ . A intensidade da banda a  $50.000 \text{ cm}^{-1}$  está diretamente relacionada ao solvente utilizado.

Na Figura 1.5.2 temos os orbitais "d" pertencentes a simetria do tipo  $D_{3h}$ . A transição  $d_{xy}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$  é a primeira transição observada no  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Transições de alta energia observadas nos complexos  $|\text{M}(\text{CO})_5 L_{5-n}|$  são devido a absorções do tipo  $M \rightarrow \pi^* \text{CO}$  (MLCT).

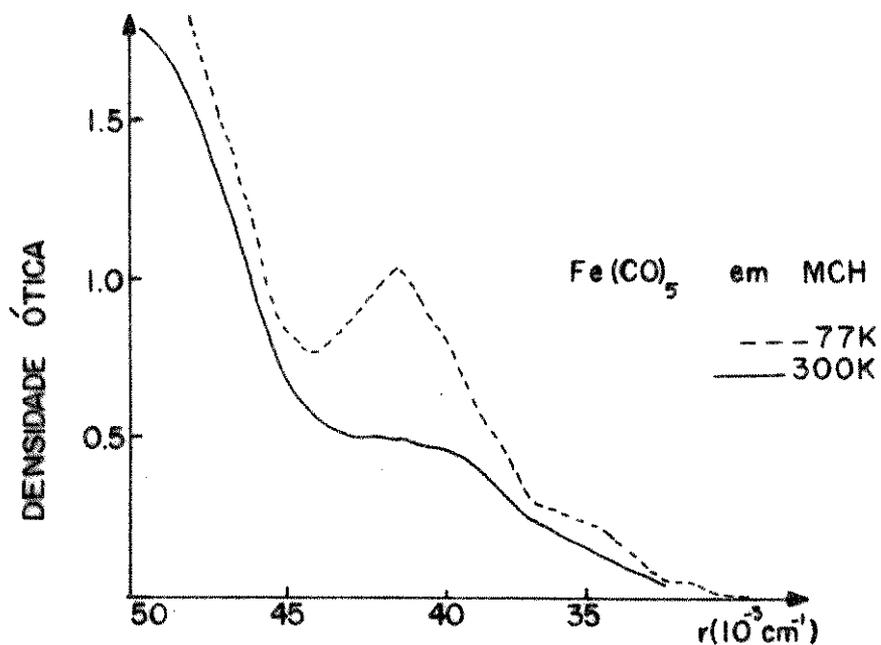


FIGURA 1.5.1. Espectro eletrônico de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (Ref. 9).

A baixa energia da transição  $d_{xy}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_z^2$  acarreta instabilidade do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  quando da irradiação com luz ultravioleta.

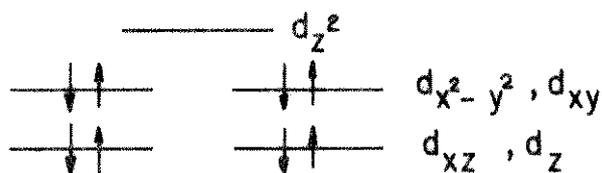


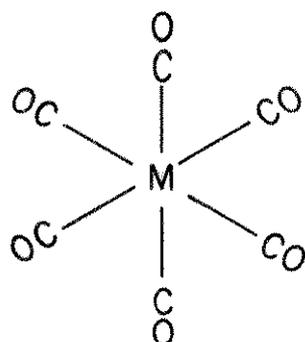
FIGURA 1.5.2. Diagrama dos orbitais "d" para o composto carbonílico  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  de grupo pontual de simetria  $D_{3h}$ .

### 1.6. Compostos Hexacarbonílicos

Quando consideramos reações fotoquímicas, foi descrito anteriormente que compostos carbonílicos de metais de transi-

ção são muito reativos (3,10,11). Em vista disso surgiram também muitos trabalhos onde se estudou a fotoquímica dos compostos  $M(CO)_6$ , onde  $M$  é um metal do grupo VIB.

Para os compostos carbonílicos de metais de transição do grupo VIB, nos estados sólido e gasoso, estudos de difração de raio-X (12) e difração de elétrons (13) confirmaram a estrutura octaédrica que pode ser vista abaixo.



onde  $M = Cr, Mo, W$ .

### 1.6.1. Estrutura Eletrônica

Espectros eletrônicos de compostos carbonílicos de metais do grupo VIB, mostram transições com  $\epsilon > 10^2$  na região do visível e do ultravioleta, que podem ser associadas às transições LF, MLCT ou LMCT. Os espectros eletrônicos de  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) foram determinados por Gray e Beach (14) que atribuíram as absorções na região de  $30.000\text{ cm}^{-1}$  como pertencentes à transição LF de  $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ ; um ombro por volta de  $35000\text{ cm}^{-1}$  como pertencente a transição CT  $M \rightarrow \pi^* CO$ ; uma segunda banda LF por volta de  $37.500\text{ cm}^{-1}$  e uma segunda transição CT  $M \rightarrow \pi^* CO$  por volta de  $43.000\text{ cm}^{-1}$ . Na Figura 1.6.1 podem ser observados os espectros eletrônicos dos compostos carbonílicos do grupo VIB.

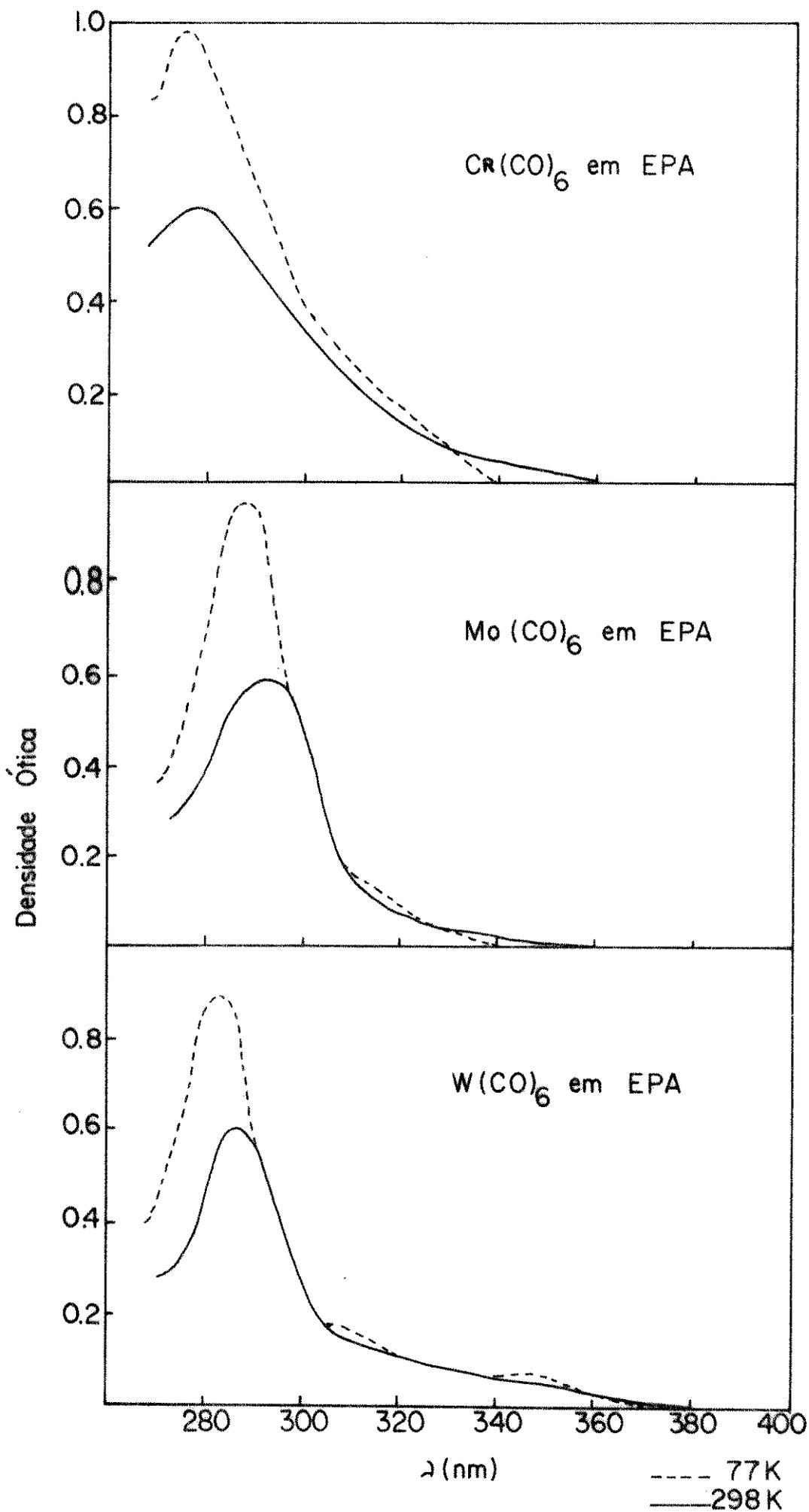


FIGURA 1.6.1. Espectro eletrônico de  $\text{M}(\text{CO})_6$  (onde  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (Ref. 14). (EPA = mistura éter/isopentano/metanol).

Embora proibida pela regra de seleção de spin, pode ser observada nos compostos  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), uma transição singlete  $\rightarrow$  tripleto,  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ .

Na Figura 1.6.2 temos um diagrama de energia, no qual o estado eletrônico fundamental  ${}^1A_{1g}$  tem configuração eletrônica  $t_{2g}^6$  e quando ocorre excitação a configuração eletrônica passa a ser  $t_{2g}^5 e_g^1$  resultando nos estados excitados  ${}^{1,3}T_{1g}$  e  ${}^{1,3}T_{2g}$ . Devido a modificação eletrônica nos orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$ , poderão ocorrer mudanças quando ocorrer substituição das carbonilas do  $M(\text{CO})_6$ , pois as ligações  $\sigma$  e  $\pi$  diminuem de energia devido a saída de um elétron do orbital  $t_{2g}$  ( $\pi_6$ ) e a população do orbital  $e_g$  ( $\sigma^*$ ) (15).

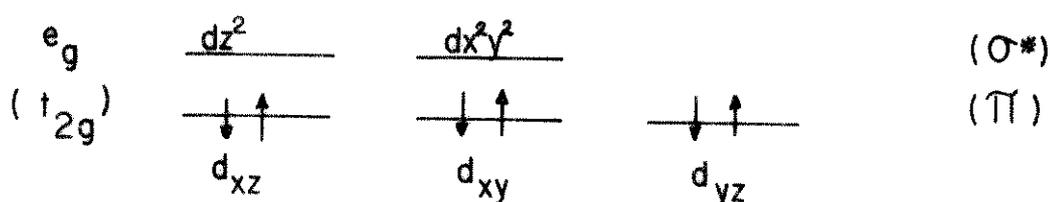


FIGURA 1.6.2. Diagrama de orbitais "d" dos compostos carbonílicos  $M(\text{CO})_6$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ).

### 1.7. Substituição de Carbonilas do Pentacarbonilferro por Monoolefinas e Dienos Conjugados

A primeira constatação da substituição de carbonilas do pentacarbonilferro pelo ligante butadieno foi feita em 1930 por Rheilen e cols. (16), através da reação em autoclave do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com butadieno, com a formação do composto  $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Posteriormente através de estudos de difração de raio-X, Mills e Robinson (17) propuseram a estrutura apresentada na Figura 1.7 para o composto  $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$ , na qual os três átomos de carbo

no pertencentes ao monóxido de carbono e os dois carbonos terminais do butadieno estão ligados ao átomo de ferro em uma coordenação do tipo pirâmide de base quadrada.

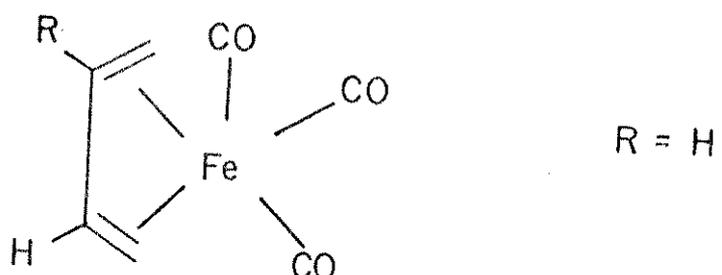


FIGURA 1.7. Provável estrutura para  $(C_4H_6)Fe(CO)_3$  (Ref. 17).

A substituição de duas carbonilas do pentacarbonilferro pelo ligante butadieno foi observada através da reação térmica de  $Fe(CO)_5$  com  $C_4H_6$  (18).

É relatada na literatura a substituição fotoquímica das carbonilas do pentacarbonilferro por ligantes que contenham ligações duplas conjugadas, formando compostos do tipo dienotricarbonilferro (19) e bis(dieno)monocarbonilferro (20).

A reação do diferroeneacarbonilo e etileno sob alta pressão, leva a formação de  $(C_2H_4)Fe(CO)_4$  (21). Mais recentemente, Newlands e Ogilvie (22) reagiram etileno e pentacarbonilferro em matriz de Ar a 17 K na proporção 10:1:100 e observaram através de espectroscopia i.v. a formação do composto  $(C_2H_4)Fe(CO)_4$ . Reação similar utilizando como ligante acetileno resultou na formação de 1-buten-3-ino, o qual de acordo com os autores complexa com o ferro via grupo alcino (22).

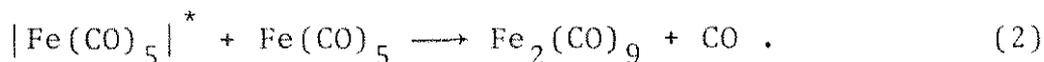
Um outro ligante utilizado na substituição de carbonilas metálicas de metais de transição é o 2,2,1-bicicloheptadie

no (NBD). Embora não possua ligações duplas conjugadas sofre o mesmo tipo de reação que os dienos conjugados. Provavelmente as duplas ligações possuem um arranjo espacial satisfatório para uma possível interação com os orbitais atômicos do metal. O refluxo do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com excesso de NBD por 15 horas seguido de destilação fracionada, leva ao isolamento de (NBD)tricarbonilferro em maior percentagem e pequena quantidade de uma cetona com alto ponto de ebulição (23). A irradiação com luz solar por 5 horas do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em presença de NBD teve como produto uma cetona não identificada e provavelmente o dímero do bicicloheptadieno (23).

#### 1.8. Fotofragmentação do Pentacarbonilferro

Há uma controvérsia em relação ao produto formado quando o composto pentacarbonilferro é irradiado: se ocorre a formação do fragmento tetracarbonilferro ou se a molécula de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  no estado excitado reage com outra molécula de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  no estado fundamental produzindo  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

A formação de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  em fase gasosa foi proposta em 1959 por Keeley e Johnson (24), segundo o mecanismo abaixo:



Entretanto este mecanismo foi considerado obsoleto, pois foi baseado na velocidade de incorporação de  $^{14}\text{CO}$  no composto  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

Não foi possível detetar através de nenhum método espectroscópico a formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , embora tenha sido proposto que a fotólise relâmpago em fase gasosa ou solução do com-

posto pentacarbonilferro leve a formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (25).

O composto carbonílico  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foi isolado por Stolz e cols. em matriz vítrea de hidrocarbonetos a 77 K (26,27). Foi observado após a fotólise, o aparecimento de novas absorções na região das frequências de estiramento das carbonilas metálicas e foram atribuídas como pertencentes a formação de espécies originais do tipo  $[\text{Fe}(\text{CO})_x]$ , onde  $x < 5$ . Após a matriz vítrea de hidrocarboneto ter sido fundida foi observado o aparecimento de uma nova absorção a  $1834 \text{ cm}^{-1}$ .

Uma série de artigos que estudam a fotofragmentação do pentacarbonilferro em matrizes de gases congelados como metano, nitrogênio, argônio podem ser encontrados na literatura. As novas bandas que aparecem no espectro de i.v. na região  $\nu(\text{C}=\text{O})$  foram atribuídas pelos autores, como pertencentes aos fotofragmentos tetracarbonilferro (28) e tricarbonilferro (29). Foi também observada a coordenação de nitrogênio ou metano ao fotofragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , após a irradiação com o "Nearst Glower" do espectrofotômetro i.v. em matriz de nitrogênio ou metano. As atribuições foram feitas por comparação com espectros calculados (30).

A recombinação do monóxido de carbono livre com o fotofragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  foi observada em matrizes de gases congelados e pode ser denominada de recozimento. A reformação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ocorre não só devido a irradiação com o "Nearst Glower" como também ao "efeito de grade", pois como a matriz é de gás congelado, o monóxido de carbono livre fica preso aos interstícios da matriz e a recombinação com o fotofragmento formando o pentacarbonilferro é muito rápida, podendo ser considerado mui

tíssimo curto o tempo de vida do  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (31)

O método de matrizes também pode ser utilizado no estudo de processos fotoquímicos bimoleculares de compostos carbonílicos de metais de transição. Em matrizes a baixas temperaturas, o efeito de grade faz com que os tipos de reações que ocorrem fotoquimicamente sejam limitados. Geralmente, torna-se difícil a produção de espécies pela fotólise "in situ", fazendo-se uso de matrizes a baixa temperatura, através da fotoinjeção de um determinado ligante, pois no retículo da matriz o ligante poderá recombinar-se. Entretanto o efeito de grade faz com que possamos observar a reversibilidade do processo, ocorrendo uma recombinação do ligante com o metal.

O estudo da espectroscopia Moessbauer de espécies instáveis torna-se dificultado em matrizes a baixa temperatura, pois a meia vida das novas espécies é muito pequena quando comparada ao tempo necessário para termos um número suficiente de contagens. O estudo do espectro Moessbauer de polímeros tem-se restringido a polímeros organometálicos ou ao estudo de estabilizantes metálicos sorvidos nos polímeros (32) ou amostras de  $\text{PTFE-Fe}_2\text{O}_3$  contendo ou não ácido acrílico (33).

#### 1.9. Substituição de Carbonilas das Hexacarbonilas do Grupo VIB por Dienos

A substituição de duas carbonilas de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  pelo ligante butadieno foi observada através da técnica de evaporação do metal e cocondensação (34).

A reação fotoquímica de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  a temperatura ambiente e sob pressão de 1 atm de  $\text{H}_2$  provoca a hidrogenação de 2,3-di-

metilbutadieno e 1,3-ciclohexadieno com formação de 2,3-dimetil-2-buteno e ciclohexeno (35).

Fischler e cols. (36) isolaram os compostos carbonílicos  $[\text{Cr}(\text{butadieno})(\text{CO})_4]$  e  $[\text{Cr}(\text{trans-trans-2,4-hexadieno})(\text{CO})_4]$  através da fotólise do  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  com estes dienos. Constataram que o intermediário butadienotetracarbonilcromo poderia induzir a dissociação do ligante segundo os mecanismos propostos na Figura 1.9 e que o composto trans-trans-2,4-hexadienotetracarbonilcromo poderia ser um intermediário da hidrogenação catalítica do trans-trans-2,4-hexadieno. O mecanismo (II) foi reforçado por Rietvelde e Wilputte-Steinert (37) no qual a fotólise do composto dienotetracarbonilcromo provoca a rotação ao redor da ligação C-C dos carbonos terminais do dieno provocando uma abertura do sítio de coordenação. A irradiação em uma matriz de Ar do composto trans-trans-2,4 hexadienotetracarbonilcromo provocou a dissociação de um monóxido de carbono evidenciando que o composto dienotricarbonilcromo seria a peça chave do esquema de hidrogenação.

A adição 1,4 de hidrogênio a 1,3 dienos catalisada termicamente por  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  foi observada por Schroeder e Wrighton (38).

Um dos trabalhos mais recentes da hidrogenação fotoinduzida do NBD por  $\text{M}(\text{CO})_6$  foi feito utilizando a espectroscopia i.v. e  $^{13}\text{C}$ -RMN, através da incorporação fotoinduzida do  $^{13}\text{CO}$  em  $[\text{M}(\text{NBD})(\text{CO})_4]$  (onde  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (39).

#### 1.10. Fotofragmentação das Hexacarbonilas do Grupo VIB

A irradiação com luz u.v. de hexacarbonilas de Cr, Mo

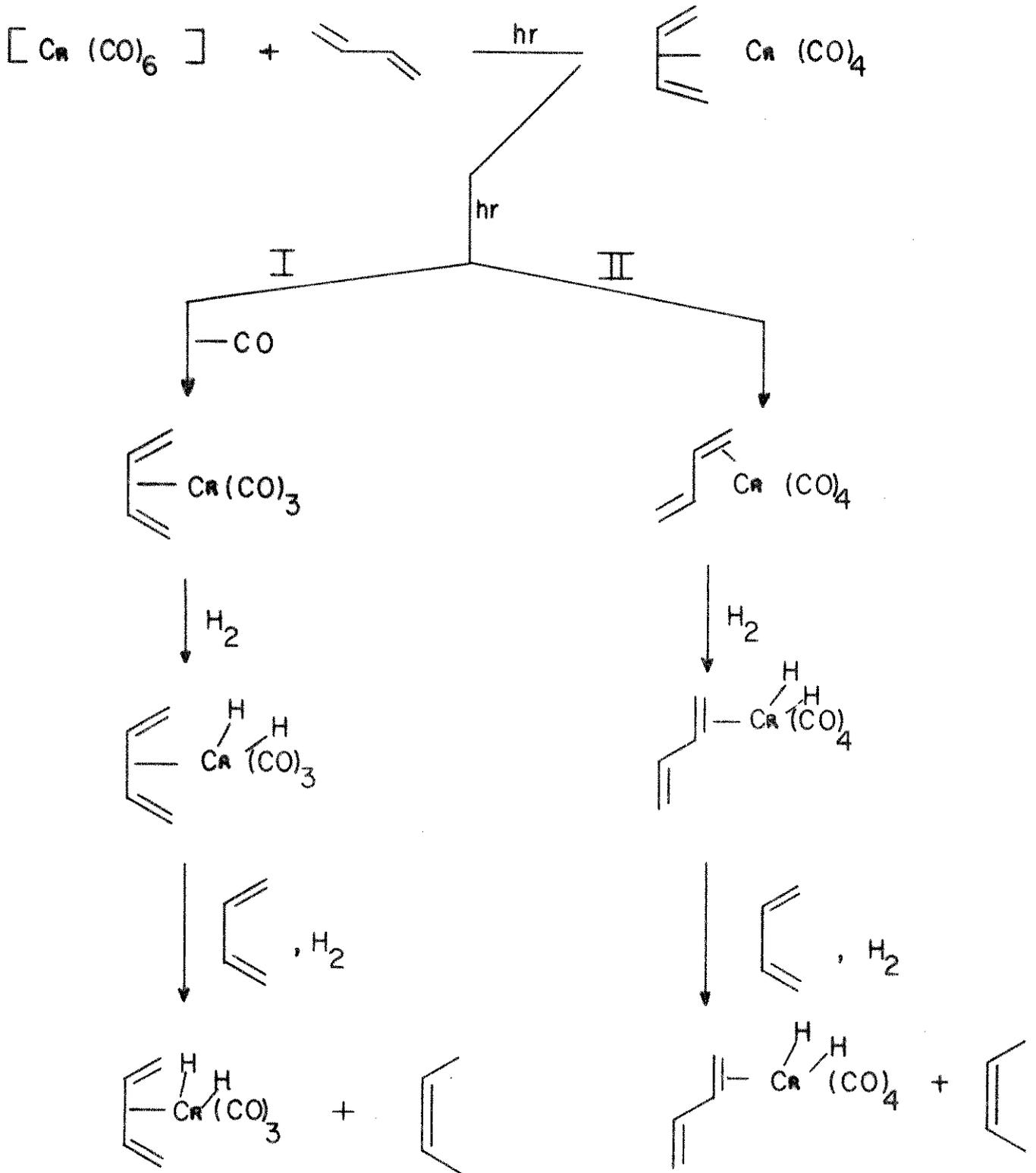
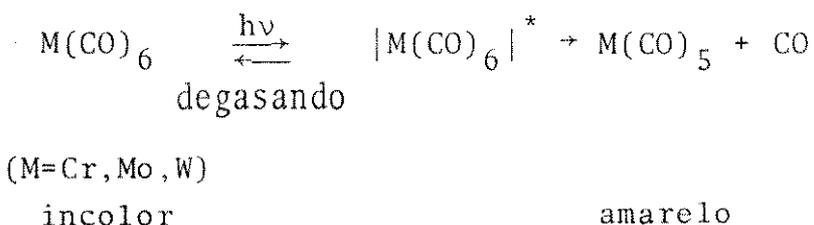
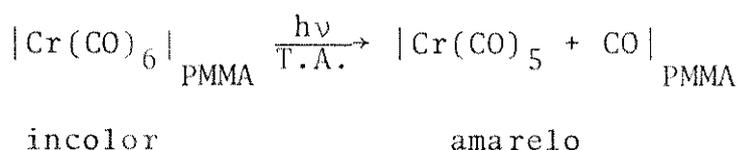


FIGURA 1.9. Mecanismo proposto para a hidrogenação fotocatalisada de  $Cr(CO)_6$  (Ref. 36).

e W quando dissolvidas em solventes como o ciclohexano, causam a substituição de uma ou mais moléculas de monóxido de carbono pelo solvente, apresentando o produto final coloração amarela (40). Removendo a irradiação u.v. e degasando a solução foi observado o desaparecimento da coloração amarela, tornando-se a solução novamente incolor. A esta reversibilidade da fotoreação é dada a denominação de fotocromismo de carbonilas metálicas.



O mesmo comportamento foi observado por Orgel e Massey (41), quando observaram que a irradiação com luz u.v. ou luz solar de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo 0,1% da hexacarbonila de crômio, provoca o aparecimento de coloração amarela no polímero, resultante da reação abaixo:

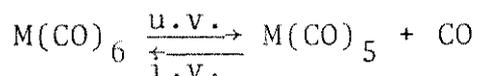


T.A. = temperatura ambiente.

Observaram que à temperatura ambiente, ao ar ou alto vácuo, a coloração amarela desaparece quando no escuro por um período de quatro horas. A formação da hexacarbonila é lenta e ocorre devido ao efeito de retículo. O aquecimento a 100°C do filme de PMMA contendo a pentacarbonila, produz um relaxamento da matriz polimérica causando a reformação muito mais rápida de Cr(CO)<sub>6</sub>.

Graham e cols. (42), através de espectroscopia de i.v.

e u.v. estudaram a fotoquímica das hexacarbonilas do grupo VIB em matrizes de gases inertes a 20 K. Observaram a formação do fotofragmento  $M(CO)_5$ , ao qual foi atribuída uma estrutura com grupo pontual de simetria  $C_{4v}$ . A irradiação a 20 K na frequência de i.v. onde as carbonilas absorvem, evidencia a reformação de  $M(CO)_6$ .



(M = Cr, Mo, W).

Sheline (43) obteve o espectro de i.v. do fotofragmento  $M(CO)_5$  a 77 K em metilciclohexano. Através do espectro i.v. sugeriu que o produto primário possuía estrutura com simetria  $C_{4v}$ . Obteve o rendimento quântico inicial para a formação de  $M(CO)_5L$  como sendo 1,0, evidenciando que a formação do produto independia de M (onde M = Cr, Mo, W) ou mesmo de L.

Mais recentemente, Tyler e cols. (44) observaram através de espectroscopia de i.v. que a irradiação de  $M(CO)_6$  em uma solução de metilciclohexano com luz de  $\nu = 366$  nm a uma temperatura de 195 K, provoca a formação de  $M(CO)_5(MCH)$  onde (M = Cr, Mo, W e MCH = metilciclohexano).

Perutz e Turner (45) detetaram através de espectros de i.v. em matrizes de gases congelados a formação dos fotofragmentos tetracarbonilmolibdênio e tricarbonilmolibdênio.

### 1.11. Reações Fotoquímicas em Polímeros

O estudo das reações fotoquímicas de moléculas adsorvidas em um suporte sólido tem se restringido na maioria das vezes, aos processos de superfície. O trabalho mais antigo nes-

ta área foi feito por Boer e cols. (46), que observaram uma mudança significativa nos máximos de absorção e nos coeficientes de extinção de halogêneos e fenóis adsorvidos em filmes salinos. Kellog e Bennett (47) utilizaram filmes plásticos finos para obter uma amostra com baixa densidade ótica de "acceptor" de maneira que este não absorva a fosforescência residual do doador. Nichols e Leermakers estudaram as propriedades fotoquímicas de sólidos microporosos transparentes (48).

O uso de reações fotoquímicas para modificar polímeros foi feito pela primeira vez por Oster e Shibata (49). Neste trabalho foi observado que polietileno pode reticular ("crosslink") quando exposto a irradiação u.v. na faixa de comprimento de onda de 200 a 300 nm. O enxerto ("grafting") superficial em polímeros vinílicos foi feito também por Oster e Shibata (50), quando da irradiação de um filme de borracha natural não vulcanizada contendo benzofenona em contacto com uma solução aquosa de acrilamida. Cooper e Fielden (51) repetiram este processo utilizando uma emulsão de borracha natural e observaram que a eficiência do processo de enxerto está diretamente interrelacionado ao fotosensibilizador utilizado. Através da fotólise de uma solução de poliácridonitrila contendo alfa-cloroacridonitrila, Miller obteve um copolímero com 100% de rendimento (52). Monômeros vinílicos também podem ser enxertados por irradiação com luz u.v. em filmes de celofane e outros derivados de celulose (53). A copolimerização por enxerto de metacrilato de metila (MMA) sobre celulose por irradiação com luz u.v. foi estudada por Kubota e Ogiwara (54). Recentemente, a adição via fotoquímica de benzofenona a cis-poliisopreno por meio de uma reação tipo "Paterno-Büchi" foi observada por Ng e

Guillet (55), apesar de ser parcialmente impedida pela formação de ligações cruzadas provocada pela abstração de hidrogênio pelo tripleto  $\eta$  da cetona aromática. Em polímeros saturados como o polipropileno, o enxerto superficial só é obtido mediante o uso de fotosensibilizadores (56). Em nosso laboratório foi observada a formação de um compósito através da reação fotoquímica de um filme de politetrafluoretileno (PTFE) impregnado de acetato de vinila. Este tem a sua polimerização foto-iniciada e o compósito PTFE-poliacetato de vinila (PTFE-PVA) é formado em pouco tempo. A incorporação não é apenas superficial pois o espectro i.v. de camadas interiores do filme ainda indica a presença de PVA (57). Este método pode ser estendido a outros polímeros suporte e outros monômeros, desde que os polímeros suporte não absorvam luz no comprimento de onda em que o monômero tem a sua polimerização iniciada.

A primeira observação a respeito da utilização de polímeros como matrizes em reações fotoquímicas usando compostos organometálicos, mais precisamente o composto hexacarbonílico de cromo, foi feita por Orgel e Massey (41). A formação do fotofragmento  $W(CO)_5$  seguida da regeneração de  $W(CO)_6$  foi observada em uma matriz de poliestireno após uma fotólise relâmpago (58).

Galembeck (59) observou que uma solução de  $Fe(CO)_5$  em etanol era sorvida em uma matriz de PTFE tratada térmicamente, devido a alta cristalinidade do PTFE. Constatou a formação de  $Fe_2O_3$  na superfície do polímero e que o filme de PTFE contendo em seu interior  $Fe(CO)_5$  quando exposto a irradiação solar, sofre uma reação fotoquímica com formação do dímero  $Fe_2(CO)_9$  (60).

## 1.12. Espectroscopia Moessbauer

### 1.12.1. Introdução

Foi descoberta por R.L. Moessbauer em 1957 (61), a espectroscopia com o seu nome e que nos dá informações a respeito das interações que possam ocorrer entre um núcleo e o ambiente ao seu redor. Destas interações podemos ter informações do tipo magnitude do campo magnético local, tensão de ligação entre o núcleo e o retículo ao qual pertence, densidade eletrônica, distribuição de carga eletrônica, etc. Juntamente com outras técnicas espectroscópicas, tais como i.v. e a RMN, a espectroscopia Moessbauer pode nos dar informações que levem à possível estrutura e tipo de ligações de um composto.

O efeito Moessbauer tem sido observado em isótopos de quarenta e quatro elementos (62). O isótopo mais utilizado neste tipo de espectroscopia é o  $^{57}\text{Fe}$  que possui uma abundância natural de 2,2%.

Na Figura 1.12.1, temos o processo Moessbauer: a esquerda um núcleo no estado excitado com energia  $E_0$ , e a direita o mesmo núcleo no estado fundamental. Há uma de-excitação do núcleo a esquerda, seguida pela emissão de raios- $\gamma$ , que são absorvidos pelo núcleo no estado fundamental e levado ao estado excitado. Caso o núcleo esteja livre, sofrerá um processo de recuo tanto no processo de emissão bem como no de absorção.

A energia do raio- $\gamma$  emitida ( $E_\gamma$ ) pode ser obtida pela equação (1) abaixo:

$$E_\gamma = E_0 - r = E_0 - \frac{E_0^2}{2mc^2} \quad (1)$$

onde:

$r$  = energia de recuo

$m$  = massa do núcleo

$c$  = velocidade da luz

$\tau$  = largura da camada excitada, dada em energia.

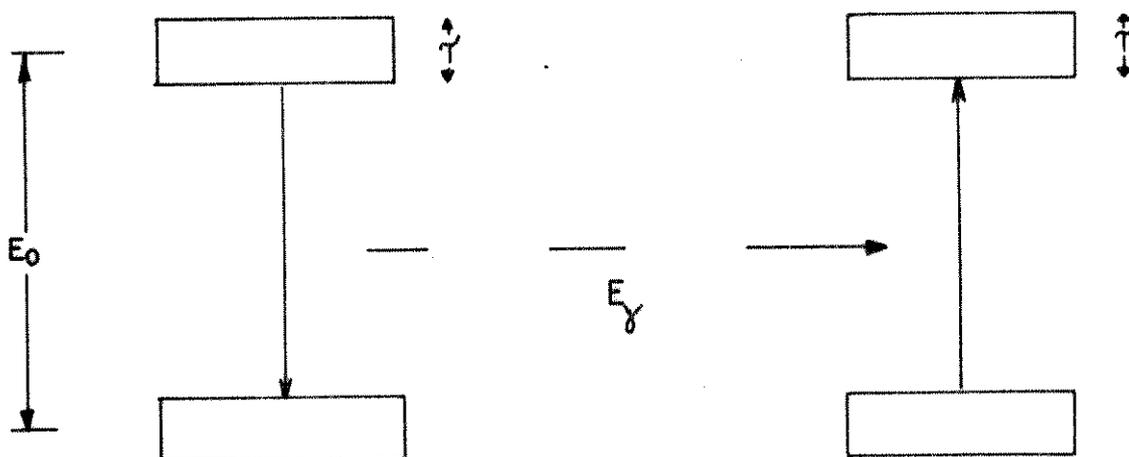


FIGURA 1.12.1. Diagrama de energia que ilustra o processo Moessbauer. Quando o núcleo em seu estado energético excitado decai ao estado fundamental emite raios- $\gamma$  com energia  $E_0$ , a qual excita um outro núcleo idêntico.

No estudo de um núcleo Moessbauer,  $r$  é aproximadamente  $10^{-3}$  ev, um valor muito pequeno quando comparado com  $E_0$  (10-100 Kev) e muito grande quando comparado com  $\tau$  ( $10^{-9}$  ev). Desta forma, como pode ser observado na Figura 1.12.1, o menor valor de energia necessário para excitar um núcleo é da ordem de  $E_0 - \tau$ . Como o valor de  $r$  é muito maior que  $\tau$ , podemos concluir através da equação (1), que o experimento não poderá ser feito com um núcleo livre.

Foi observado por Moessbauer que tanto o núcleo que emite como aquele que absorve, estão encrustados em sólidos; assim a energia de recuo é transmitida ao retículo por

excitação. Se ao considerarmos um sólido, no qual a energia de recuo é menor ou igual a energia de vibração do retículo, haverá uma pequena probabilidade de que os processos de emissão e absorção ocorram sem que haja a vibração do retículo por excitação. O "momentum" é então conservado pelo recuo do cristal como um todo e a energia de recuo do núcleo é desprezada. A fração de raios- $\gamma$  que é detectada através de espectroscopia Moessbauer pode ser emitida ou absorvida sem que ocorra recuo do núcleo e pode ser derivada da Teoria do Retículo. Na aproximação de Debye (63) é observado que a baixas temperaturas (T), a fração livre de recuo (f) pode ser dada por:

$$\frac{\ln 1}{f} = \frac{E_0^2}{2mc^2 K \theta_D} \left( \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \quad (2)$$

onde:

$\theta_D$  = temperatura de Debye.

Foi constatado que o valor de f aumenta com o decréscimo nos valores da energia dos raios- $\gamma$  e temperatura e com o aumento nos valores de m e  $\theta_D$ . Desta forma, dois requisitos são necessários quando consideramos um isótopo no estudo da espectroscopia Moessbauer:

(1) que o seu estado excitado decaia por emissão de raios- $\gamma$  de baixa energia ( $E_0 \sim 10-100$  Kev);

(2) que possua uma alta massa nuclear.

#### 1.12.2. Procedimento Experimental

Podemos obter um espectro Moessbauer através de uma amostra que contenha um núcleo de mesma espécie do nú-

cleo da fonte (Figura 1.12.2a).

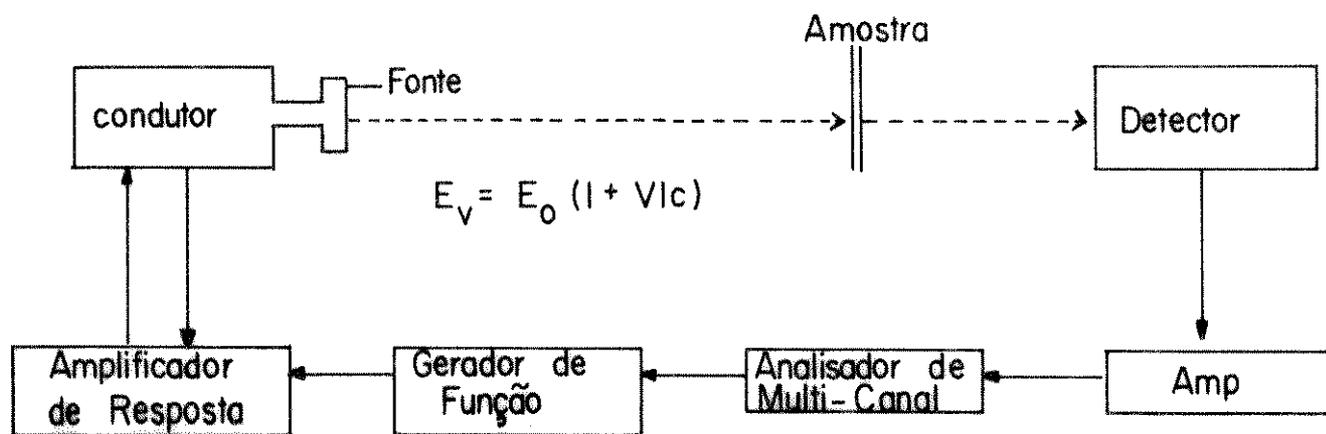


FIGURA 1.12.2.a. Esquema de um espectrômetro Moessbauer.

No caso do  $^{57}\text{Fe}$ , a fonte radioativa é derivada do  $^{57}\text{Co}$  (20-100 mCi) contida em uma matriz cúbica e não magnética de Pd, Rh, Cr ou Cu. O  $^{57}\text{Co}$  que possui uma vida média de 270 dias, decai ao estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  através de captura eletrônica, que decai por intermédio de emissões sucessivas de raios- $\gamma$  de 123 KeV e 14,4 KeV, o último sendo utilizado na espectroscopia Moessbauer.

A amostra deve conter uma concentração de  $^{57}\text{Fe}$  da ordem de 5-20  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , estando o isótopo na forma de pó ou de folhas finas.

Devido às interações que ocorrem entre o núcleo e os elétrons da amostra, ocorrem mudanças e desdobramentos dos níveis do núcleo, que podem ser observados através de um espectro que mostre as modificações nas energias da fonte. Para obter este espectro, a fonte vibra com uma velocidade de

1 cm/seg e o efeito Doppler causará uma variação no valor das energias dos raios- $\gamma$ . Como pode ser observado na Figura 1.12.2.b, a velocidade da fonte é uma função linear do tempo.

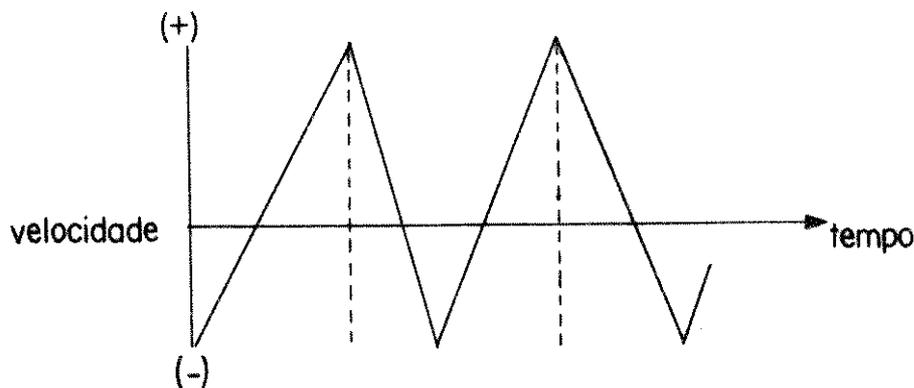


FIGURA 1.12.2.b. Gráfico que mostra a velocidade da fonte em função do tempo.

A mudança no valor da energia dos raios- $\gamma$  emitidos quando a fonte é movida com uma velocidade  $v$ , pode ser obtida pela equação 3:

$$E_v = E_o \left( 1 + \frac{v}{c} \right) \quad (3)$$

### 1.12.3. Tipos de Interações

Na espectroscopia Moessbauer, podem ocorrer três tipos de interações entre o núcleo e os elétrons:

1. deslocamento isomérico;
2. desdobramento quadrupolar;
3. interação magnética.

#### 1.12.3.1. Deslocamento isomérico ( $\delta$ )

Ao deslocamento isomérico ( $\delta$ ) está relacionada a interação eletrostática do núcleo com a densida-

de eletrônica do mesmo. Esta interação produz um deslocamento nas camadas de energia, tanto do estado fundamental como do estado excitado (Figura 1.11.3.1.a). Caso ocorra somente o tipo de interação eletrostática, o pico de absorção desloca-se na escala de velocidade a partir do valor zero como pode ser observado na Figura 1.11.3.1.b.  $\delta$  corresponde ao valor de velocidade de quando ocorre absorção máxima.

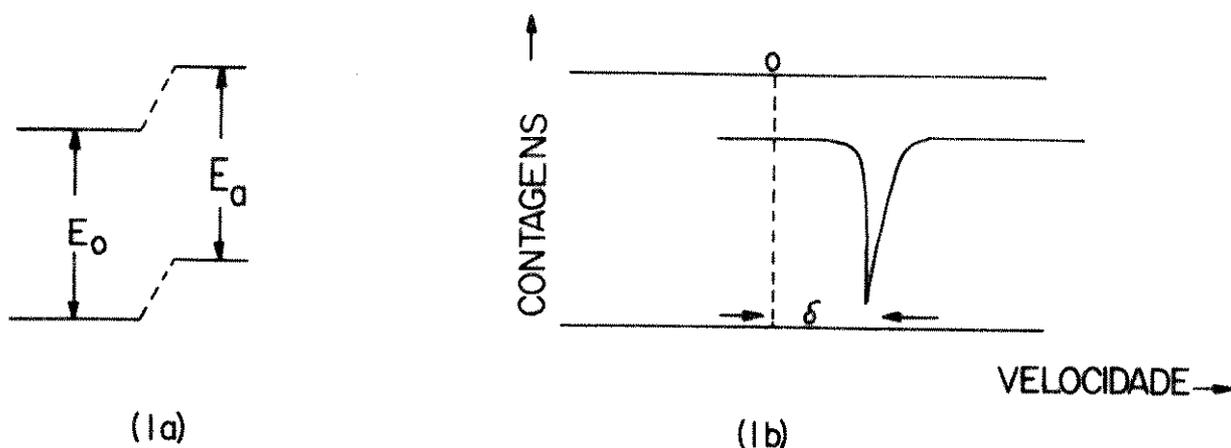


FIGURA 1.12.3.1. (a) Deslocamento isomérico observado após a interação entre núcleos e elétrons.  
(b) Espectro correspondente.

Os eletrons dos orbitais "s" são os únicos que contribuem no valor de  $\delta$ , pois são os únicos orbitais que interagem diretamente com o núcleo. Desta forma, um aumento no valor de  $\delta$  é devido a uma diminuição na densidade eletrônica dos eletrons "s".

Considerando a substituição do monóxido de carbono em compostos carbonílicos por ligantes que fazem ligação  $\sigma$  ou  $\pi$ , é observado um aumento no valor de  $\delta$  ( $0,05 \text{ mms}^{-1}$ ) atribuído a um decréscimo na retrodoação e um aumento na densidade eletrônica dos orbitais "d" do átomo de ferro.

1.12.3.2. Desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ )

Haverá uma quebra da degenerescência da camada nuclear superior em duas sub-camadas como pode ser observado na Figura 1.12.3.2.a e como duas transições tornar-se-ão possíveis, haverá o aparecimento de um dublete (Figura 1.12.3.2.b).

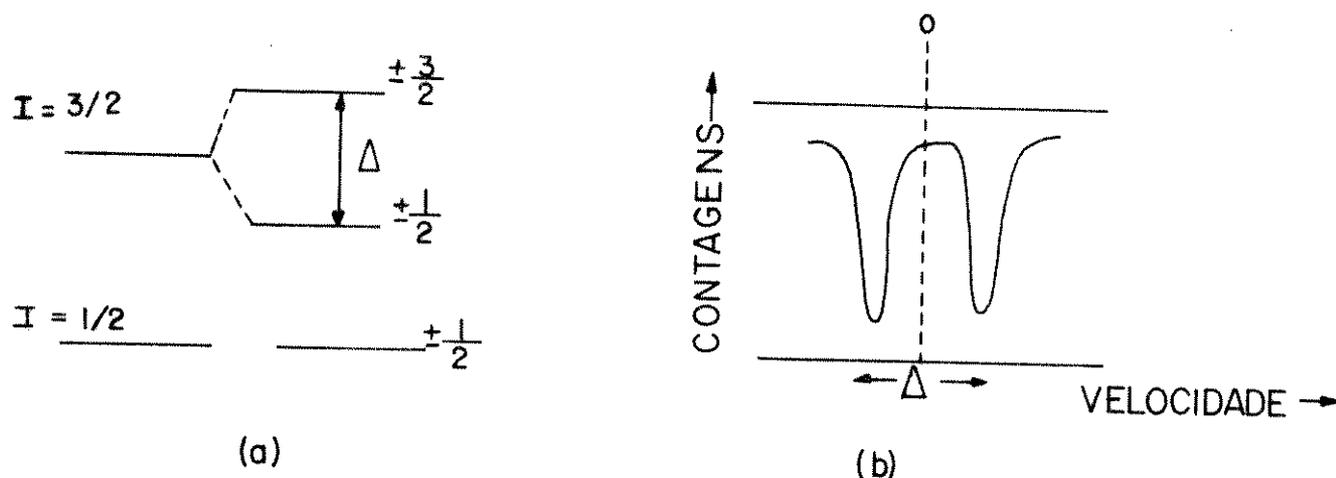


FIGURA 1.12.3.2. (a)  $\Delta$  dos níveis de energia de  $^{57}\text{Fe}$ .  
(b) Espectro correlacionado.

Um valor  $\Delta$  positivo provém de uma deficiência de carga ao longo do eixo  $z$ , quando comparada a densidade eletrônica observada ao longo dos outros dois eixos. Considerando-se um ligante  $\sigma$ -doador, haverá uma contribuição negativa ao gradiente de campo ao longo do eixo de ligação metal-carbono, enquanto para um ligante  $\pi$ -aceitador será observada uma contribuição positiva. Desta maneira, a diferença entre a ligação  $\pi$  e  $\sigma$  será representada pelo desdobramento quadrupolar.

## 1.12.3.3. Interação magnética

A presença de um campo magnético ( $H$ )

pode provocar uma interação entre os elétrons desemparelhados (64) com o núcleo, acarretando um desdobramento dos níveis nucleares em  $2I + 1$  níveis. Devido as regras de seleção onde  $M_I = \pm 1,0$  são esperadas para o  $^{57}\text{Fe}$  seis transições, resultando em um espectro com seis picos como pode ser observado na Figura 1.12.3.

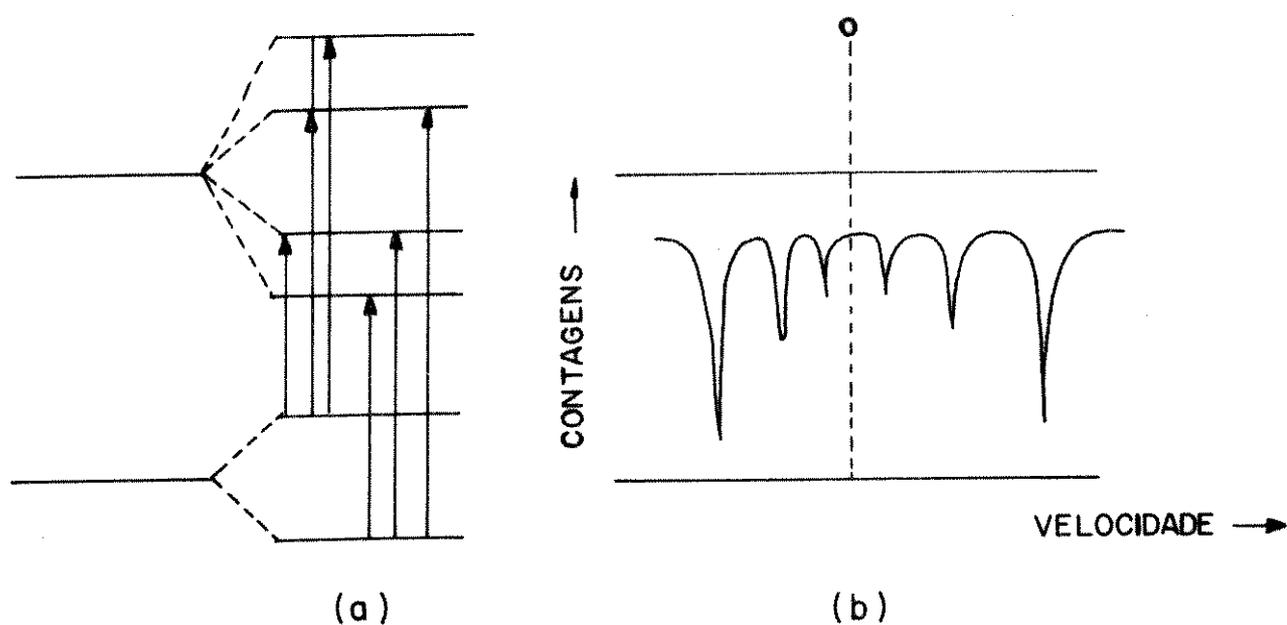


FIGURA 1.12.3. (a) Transições observadas do  $^{57}\text{Fe}$  devido a interação do núcleo com o campo magnético.  
(b) Espectro correlacionado.

## 2. OBJETIVOS

Neste trabalho temos como principal objetivo o desenvolvimento de uma nova técnica, que faz uso de polímeros inertes como o PTFE e o LDPE, no estudo das reações fotoquímicas dos compostos carbonílicos de metais de transição com monoolefinas e dienos conjugados.

Inicialmente, usamos o pentacarbonilferro e como ligantes a substituírem as carbonilas através da fotólise com luz u.v.: butadieno, isopreno, etileno, acetileno e norbornadieno. As reações são seguidas utilizando espectroscopia de i.v.

Temos também como objetivo a detecção de intermediário (s) formado(s) após a retirada da(s) carbonila(s) utilizando espectroscopia de i.v. e Moessbauer.

Estes compostos sensíveis ao ar e a temperatura, tem um tempo de vida suficientemente longo em matrizes poliméricas para que sejam detetadas por técnicas espectroscópicas convencionais.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Aparelhos Usados

Espectrofotômetros de Infravermelho:

Perkin-Elmer mod. 339

Perkin-Elmer mod. 180

JASCO mod. 202

Perkin-Elmer mod. 337.

O espectrômetro Moessbauer usado foi construído no CBPF e utiliza um "drive" tipo Kankeleit com um contador proporcional de Xe-Kr acoplado a um Analisador Multicanal Hewlett-Packard 4096. Os dados foram transferidos para um computador IBM/370 através de fita perfurada e analisados por meio de um programa de mínimos quadrados que ajusta os pontos às curvas Lorentzianas.

Para as fotólises utilizamos o aparelho descrito por De Paoli e Rodrigues (65). Como fonte de irradiação usamos uma lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão Philips HPLN-125W adaptada segundo a referência (65) em uma camisa de refrigeração de vidro pyrex. A lâmpada utilizada possui sua intensidade máxima a 366 nm como pode ser verificado nas figuras 3.1 e 3.2.

#### 3.2. Reagentes

Pentacarbonilferro - BASF/RFA

Hexacarbonilmolibdênio - Alfa Products

Hexacarbonilcromo e hexacarboniltungstênio -

Riedel - De Haen AG

Butadieno - Petroquímica União

Isopreno - Ega Chemie

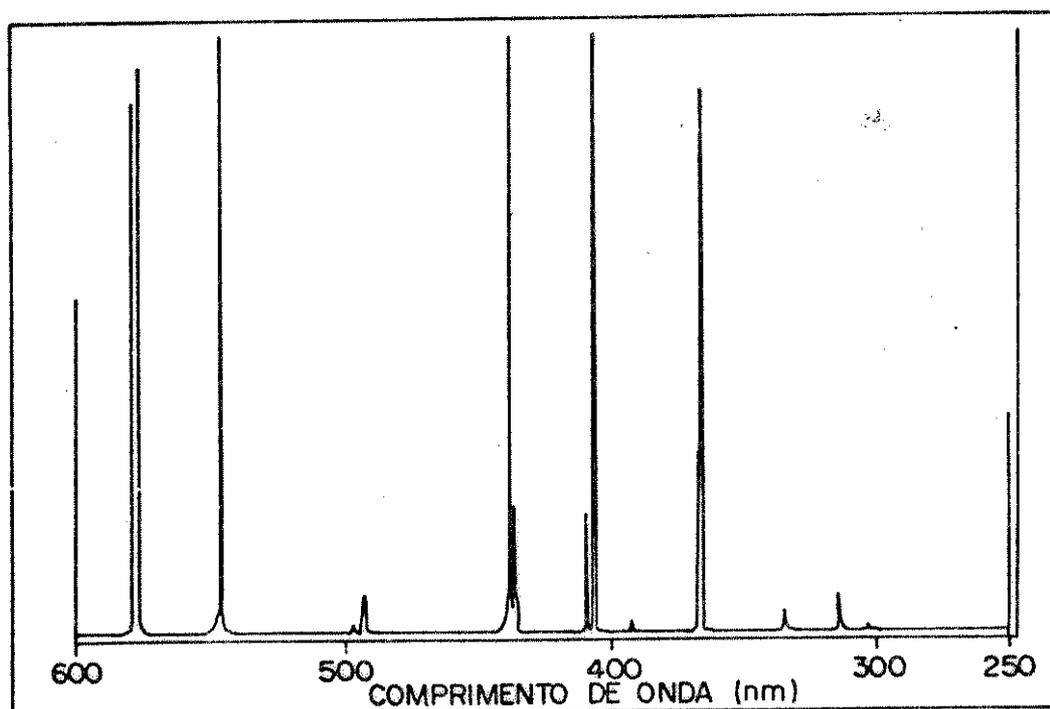


FIGURA 3.1. Espectro de emissão da lâmpada Phillips HPK-125w.

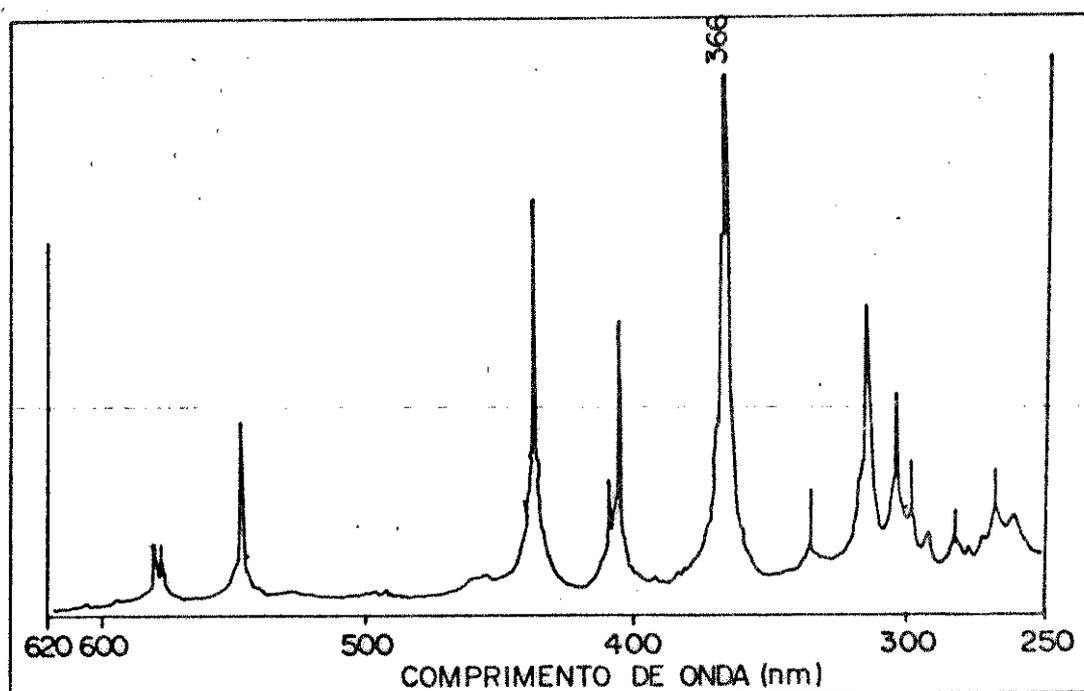


FIGURA 3.2. Espectro de emissão da lâmpada Phillips HPL-N 125w sem o bulbo externo.

Acetileno e Etileno - White Martins

Norbornadieno - Eastman

Tetracloroeto de carbono - Merck

Politetrafluoretileno - Du Pont

Polietileno de baixa densidade - Poliolefinas.

O éter de petróleo usado apresenta faixa de ebulição 30-60°C.

Devido a alta sensibilidade do pentacarbonilferro a umidade e ao oxigênio, o tratamento dos filmes poliméricos com este composto foi feito utilizando vidraria especial e atmosfera inerte conforme (66).

O argônio foi tratado com catalisador BTS a 110°C para eliminar o oxigênio e com peneira molecular de 4 Å para eliminar a umidade contida no mesmo.

Os solventes foram refluxados com potássio e/ou outros dessecantes, destilados e degasados.

### 3.3. Metodologia

Foram utilizados filmes de PTFE de 0,2 mm de espessura e de LDPE de 0,5 mm de espessura. Os filmes foram utilizados nas dimensões 2 x 2 cm.

As matrizes poliméricas foram imersas a temperatura ambiente e sob pressão de argônio em uma solução 10% de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em hexano degasado. Devido a diferença do grau de cristalinidade entre o PTFE e o LDPE, foi necessário fazer um tratamento térmico nos filmes de PTFE. Os filmes foram aquecidos até a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), aproximadamente 327°C,

por um período de 2 h e resfriados rapidamente por imersão em álcool etílico comercial. Após este tratamento foi considerado que houve uma diminuição no grau de cristalinidade do PTFE, o que facilita a sorção.

Para que tivéssemos uma maior quantidade de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvida em PTFE, foi necessário um tempo de imersão de 24 h. Entretanto, não ocorre saturação no espectro de i.v. na região das frequências de estiramento das carbonilas metálicas nem uma modificação considerável no peso dos filmes.

Para os filmes de LDPE foram necessários 3 min. de imersão na solução de pentacarbonilferro, para que ocorresse saturação. Após 24 h de imersão foi observado um aumento em massa dos filmes de  $\approx 1\%$ .

Os filmes de PTFE bem como os de LDPE quando retirados da solução de pentacarbonilferro, foram lavados com álcool etílico comercial, prevenindo a formação de óxido de ferro na superfície dos polímeros.

Quando foram utilizados como compostos organometálicos as hexacarbonilas de metais de transição do grupo VIB, os filmes poliméricos foram imersos por 20d a temperatura ambiente em soluções 0,03 M de hexacarbonilcromo em tetracloreto de carbono degasado. Não foi observada saturação do espectro de i.v. na região de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  nem mudança da massa dos filmes mesmo após o tratamento térmico da matriz. Em LDPE, os filmes foram imersos por 1 d e foi observada saturação do espectro de i.v. na região das  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , mas nenhuma variação significativa na massa dos filmes foi observada.

As reações foram seguidas através de espectroscopia de

i.v., na região de  $2200-1500\text{ cm}^{-1}$ , tendo sido utilizados os espectrofotômetros Perkin-Elmer mod. 399 B ou JASCO A-202. Como referência foram utilizados filmes poliméricos de mesma espessura. A determinação das posições dos picos foi feita no espectrofotômetro de i.v. Perkin-Elmer mod. 180.

### 3.4. Reações Fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em Matriz de PTFE

#### 3.4.1. Com Butadieno

Filmes de PTFE foram imersos em uma solução 10% de pentacarbonilferro em hexano por 1 d sob argônio, retirados e lavados com álcool etílico. Um espectro de i.v. foi medido na região de  $2200-1500\text{ cm}^{-1}$ . Os filmes contendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foram colocados em um aparelho de fotólise contendo butadieno gasoso sob pressão normal durante 24 h. Após este tempo foram retirados e um espectro de i.v. foi medido. Em seguida os filmes foram fotolisados por dois períodos de 60 min. Durante a fotólise foi passado um pequeno fluxo de butadieno no aparelho de fotólise.

#### 3.4.2. Com Isopreno

Os filmes de PTFE foram tratados na solução de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  por 24 h e foi medido o espectro de i.v. Em seguida, os filmes foram imersos em isopreno por 24 h e o espectro de i.v. foi medido. Após este tratamento, os filmes foram irradiados por um período inicial de 60 min. e posteriormente por mais 60 min.

### 3.4.3. Com Etileno e Acetileno

Foi utilizado o mesmo procedimento da secção 3.4.1 para ligantes gasosos. No caso do ligante etileno, os filmes foram irradiados em presença do gás por 75 min. e quando foi utilizado como ligante o gás acetileno, os filmes foram irradiados em presença do gás por 24 h.

## 3.5. Reações Fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em LDPE

### 3.5.1. Com Butadieno

Filmes de LDPE foram imersos por 3 min. sob pressão normal de argônio, em uma solução 10% de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em hexano. Os filmes foram retirados e lavados com álcool etílico comercial. Um espectro de i.v. foi medido na região de 2200-1500  $\text{cm}^{-1}$  com expansão 2 na abcissa. Os filmes foram colocados em um aparelho de fotólise contendo butadieno gasoso sob pressão normal por 20 min. e um novo espectro de i.v. foi medido. Os filmes foram irradiados por 3 min. e o produto foi detetado através de espectroscopia i.v.

### 3.5.2. Com Isopreno

Os filmes de LDPE foram imersos em isopreno conforme secção 3.5.1, após terem sido tratados com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . O espectro de i.v. foi medido e os filmes de LDPE foram irradiados por 4 min. Foi constatada através de espectros de i.v. a substituição de carbonilas.

### 3.5.3. Com Etileno

O procedimento foi o mesmo da secção 3.5.1, tendo sido os filmes tratados durante 1 d com etileno e irradiados por um período de 3 min.

### 3.5.4. Com Norbornadieno (NBD)

Os filmes foram tratados com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  conforme secção 3.5.1 e imersos em NBD por 20 min., tendo sido medido em seguida o espectro de i.v. Os filmes foram irradiados primeiramente por 3 min. e posteriormente por mais 2 min.

## 3.6. Fotofragmentação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$

### 3.6.1. Espectrofotometria i.v.

Os filmes foram tratados com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sob atmosfera de argônio, lavados com álcool etílico comercial e irradiados. A irradiação foi iniciada somente depois da estabilização da fonte de u.v. (2 min). A reação foi controlada através de espectros de i.v.

No caso do PTFE, o tempo de irradiação foi de 10 min e quando utilizamos LDPE os filmes foram irradiados por 3 min.

### 3.6.2. Espectroscopia Moessbauer

O coeficiente de atenuação dos 14,4 KeV dos raios- $\gamma$  na espectroscopia Moessbauer em filmes de LDPE é muito baixo. Desta forma, foi possível preparar um absorvedor Moessbauer através da superposição de no mínimo sete filmes polimé

ricos de LDPE saturados com pentacarbonilferro. Este procedimento foi utilizado devido a baixa sensibilidade da espectroscopia Moessbauer quando comparada com a espectroscopia de i.v.. Somente as moléculas contendo  $^{57}\text{Fe}$  (abundância natural 2,2%) estão aptas para contribuir no espectro Moessbauer.

O espectro Moessbauer foi obtido com a fonte de  $^{57}\text{Co/Rh}$  e o absorvedor colocados em hélio líquido por duas razões:

1) para evitar que ocorresse recozimento na amostra irradiada durante o tempo necessário para se obter um espectro Moessbauer bom, aproximadamente 10 h;

2) os filmes de LDPE apresentam um baixo grau de cristalinidade a temperatura ambiente e de nitrogênio líquido.

O procedimento estabelecido para as medidas dos espectros Moessbauer foi a seguinte: um espectro foi obtido através da superposição de sete filmes de LDPE saturados com pentacarbonilferro. Os filmes foram retirados do criostato, aquecidos até a temperatura ambiente e colocados ao redor da fonte de luz para serem irradiados por 3 min. Foram resfriados em nitrogênio líquido e colocados no criostato contendo hélio líquido para obter o espectro. O procedimento foi repetido para diferentes condições de irradiação. Quando foram utilizados filmes de PTFE foi necessária a utilização de doze filmes contendo pentacarbonilferro e um tempo de irradiação de 10 min.

### 3.6.3. Cinética de Decomposição dos Produtos de Fotofragmentação

Esta experiência foi feita de duas maneiras: 1)

os filmes de LDPE foram tratados do mesmo modo que nas experiências anteriores e 2) filmes de LDPE foram degasados em vácuo durante 2 d e saturados com Ar antes do tratamento com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

Foi considerado como tempo zero o primeiro espectro medido após a irradiação, sendo que o tempo necessário para medir o espectro i.v. na faixa de  $2200-1800 \text{ cm}^{-1}$  com expansão 2 na abcissa é de 3 min. Foi constatado um intervalo de 7 min. entre o fim de um espectro e o começo de outro, de modo que, a cada medida corresponde um intervalo de 10 min. A reação foi seguida até que não se observasse mais modificações no espectro.

### 3.7. Reação Fotoquímica de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com Butadieno em Matriz de LDPE

Filmes de LDPE foram imersos por 1 d em uma solução 0,03 M de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  em éter de petróleo. Um espectro de i.v. foi medido na região de  $2200-1500 \text{ cm}^{-1}$  e os filmes foram colocados em um aparelho de fotólise sob pressão normal de butadieno gasoso por 25 min. Um novo espectro de i.v. foi medido e os filmes de LDPE contendo a carbonila metálica e butadieno foram irradiados por 2 min.

### 3.8. Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ com Butadieno em Matriz de PTFE

Filmes de PTFE foram imersos por 20 d em uma solução 0,03 M de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em tetracloreto de carbono e um espectro de i.v. é medido na região de  $2200-1500 \text{ cm}^{-1}$ . Os filmes contendo  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  foram colocados em um aparelho de fotólise sob pressão

normal de butadieno gasoso por 1 d e um novo espectro de i.v. foi medido. Os filmes contendo a carbonila metálica e o butadieno foram irradiados por 4 min.

### 3.9. Fotofragmentação de $W(CO)_6$ em Matriz de LDPE

Filmes de LDPE foram imersos em solução 0,03 M de  $W(CO)_6$  em éter de petróleo por 1 d. Os filmes foram retirados e um espectro de i.v. foi medido na região de 2200-1850  $cm^{-1}$ . Os filmes foram irradiados 30 seg. e um novo espectro de i.v. foi medido.

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1. Sorção de Compostos Organometálicos em Matrizes Poliméricas

O tempo de imersão dos filmes poliméricos na solução de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  necessário para que tenhamos uma saturação do espectro de i.v. na região de 2100 a 1900  $\text{cm}^{-1}$  é de 24 h para os filmes de PTFE e de 3 min para os filmes de LDPE. Esta diferença nos tempos de imersão dos polímeros nas soluções, pode ser explicado por vários fatores:

#### (1) Grau de Cristalinidade

O grau de sorção é inversamente proporcional à cristalinidade. Devido ao alto grau de cristalinidade do PTFE é necessário aquecermos o filme polimérico a aproximadamente 327°C por um período de 2 h, temperatura na qual ocorrerá o amolecimento do polímero. O resfriamento brusco para a temperatura ambiente, deverá provocar uma diminuição no grau de cristalinidade do PTFE, facilitando a sorção dos compostos organometálicos utilizados. Quando utilizamos como matriz o LDPE, devido a possuir um menor grau de cristalinidade que o PTFE, não é necessário um tratamento térmico prévio.

#### (2) Parâmetro de solubilidade ( $\phi$ )

Dizemos que uma substância é solúvel em outra ou em um polímero, caso os dois possuam valores próximos dos parâmetros de solubilidade ( $\phi$ ).

Como pode ser observado na Tabela 4.1, o valor de  $\phi$  do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é bem próximo do valor de  $\phi$  do LDPE, o que nos induz a considerar uma maior afinidade entre este polímero e o

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  e maior facilidade de sorção do que quando utilizamos o PTFE.

TABELA 4.1. Parâmetros de solubilidade (Ref. 67,68).

Espécie	$\phi$ ( $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ )
PTFE	6,2
LDPE	7,9
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	8,0

O grau de cristalinidade juntamente com os valores de parâmetros de solubilidade podem vir a explicar a diferença de tempo de sorção necessária para a sorção, detetada pela saturação do espectro de i.v.

Quanto a posição das absorções das frequências de estiramento das carbonilas metálicas do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , Bigorgne (69) observou a presença de bandas a 2002 e 1979  $\text{cm}^{-1}$  do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  líquido e quando utilizou como solvente hexano, absorções a 2022 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ , frequências correspondentes ao modo  $A_2'' \nu_6 |\text{CO}(\text{eq})|$  e  $\nu_{10} |\text{CO}(\text{eq})|$  de simetria  $D_{3h}$ . Espectros de i.v. do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foram medidos em matrizes de Xe e Ar a 20 K (70), observando-se cinco absorções, Tabela 4.1.1. As bandas a 2023,4 e 1996,4 observadas em matriz de Xe e a 2026,6 e 2004,1 em matriz de Ar foram consideradas como pertencentes ao  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com grupo pontual de simetria  $D_{3h}$  e as três absorções remanescentes devido a um isômero geométrico de simetria mais baixa. Recozimento da matriz de Ar a 30 K e da matriz de Xe a 70 K, provocam uma diminuição em intensidade das absorções pertencentes aos modos

TABELA 4.1.1. Frequências de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
líquido <sup>(69)</sup>	2002
	1979
solvente hexano <sup>(69)</sup>	2022
	2000
matriz Xe <sup>(70)</sup>	2023,4
	2021,1
	2000,5
	1996,4
	1993,5
matriz Ar <sup>(70)</sup>	2026,6
	2024,6
	2008,5
	2004,1
	1998,6
matriz PTFE	2021
	1999
	1961
matriz LDPE	2019
	1996
	1959

normais de vibração  $A_2''$  e  $E'$ . Podemos dizer então que existe uma interação entre as matrizes de gases inertes a baixas temperaturas e o composto organometálico de ferro.

Utilizando como matriz para a sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a temperatura ambiente, os polímeros PTFE e LDPE, verificamos grande semelhança na posição das absorções de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  quando comparadas as observadas por Bigorgne quando utilizou como solvente hexano (69). Através da Figura 4.1.1, constatamos o apareci-

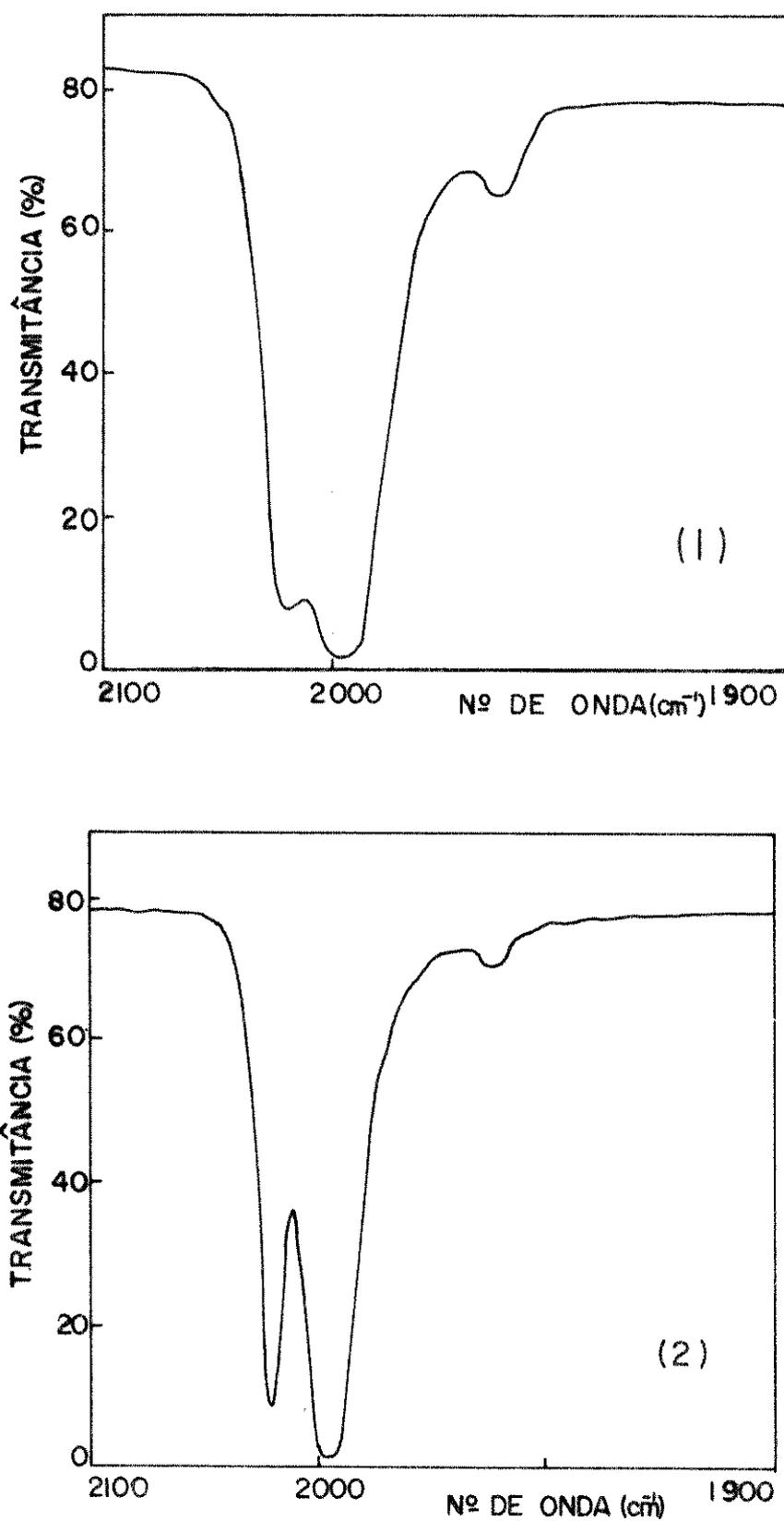


FIGURA 4.1.1. Espectros de i.v. dos filmes de LDPE e PTFE tratados com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , na região das frequências de  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

1 - LDPE

2 - PTFE

mento de absorções do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a 2021 e 1999  $\text{cm}^{-1}$  em LDPE e a 2019 e 1996  $\text{cm}^{-1}$  em PTFE além da presença de uma terceira absorção na região de baixas frequências a 1961  $\text{cm}^{-1}$  em PTFE e a 1959  $\text{cm}^{-1}$  em LDPE, as quais foram consideradas como sendo bandas satélite devido a ocorrência natural de  $^{13}\text{CO}$ . Carbonilas metálicas,  $\text{M}(\text{CO})_n$ , podem vir a conter mais do que n % de moléculas com um grupo  $^{13}\text{CO}$ . A substituição isotópica leva ao aparecimento de bandas satélites bem definidas situadas na região de frequências 35-40  $\text{cm}^{-1}$  abaixo das frequências de estiramento das carbonilas metálicas (71).

A região de frequência de estiramento C-O em compostos  $\text{M}(\text{CO})_6$  octaédricos, mostra apenas uma banda, o modo  $T_{1u}$ , o qual em fase gasosa ocorre em 2000, 2004 e 1998  $\text{cm}^{-1}$  para Cr, Mo e W respectivamente (72). Poliakoff e cols. (42), quando utilizaram matriz de Ar a 20 K detetaram a presença de absorções a 1990, 1992 e 1986  $\text{cm}^{-1}$  para as hexacarbonilas metálicas de Cr, Mo e W. Além disso observaram outras absorções de baixíssima intensidade atribuídas como pertencentes a uma provável distorção da estrutura octaédrica. Utilizando matriz de LDPE à temperatura ambiente, observamos que as frequências de estiramento C-O ocorrem a 1980, 1982 e 1984  $\text{cm}^{-1}$  para os compostos hexacarbonílicos de Cr, Mo e W. Observamos também a presença de outra absorção de intensidade fraca na região de frequências mais baixas para Cr, Mo e W (Figura 4.1.2). Estas absorções podem ter ocorrido devido a algum tipo de distorção molecular da estrutura octaédrica. Por outro lado, não podemos eliminar a possibilidade destas absorções serem "bandas satélites" devido a ocorrência natural de  $^{13}\text{CO}$  (71) que poderia ser evidenciado por meio de enriquecimento isotópico. A presença de uma segunda ab

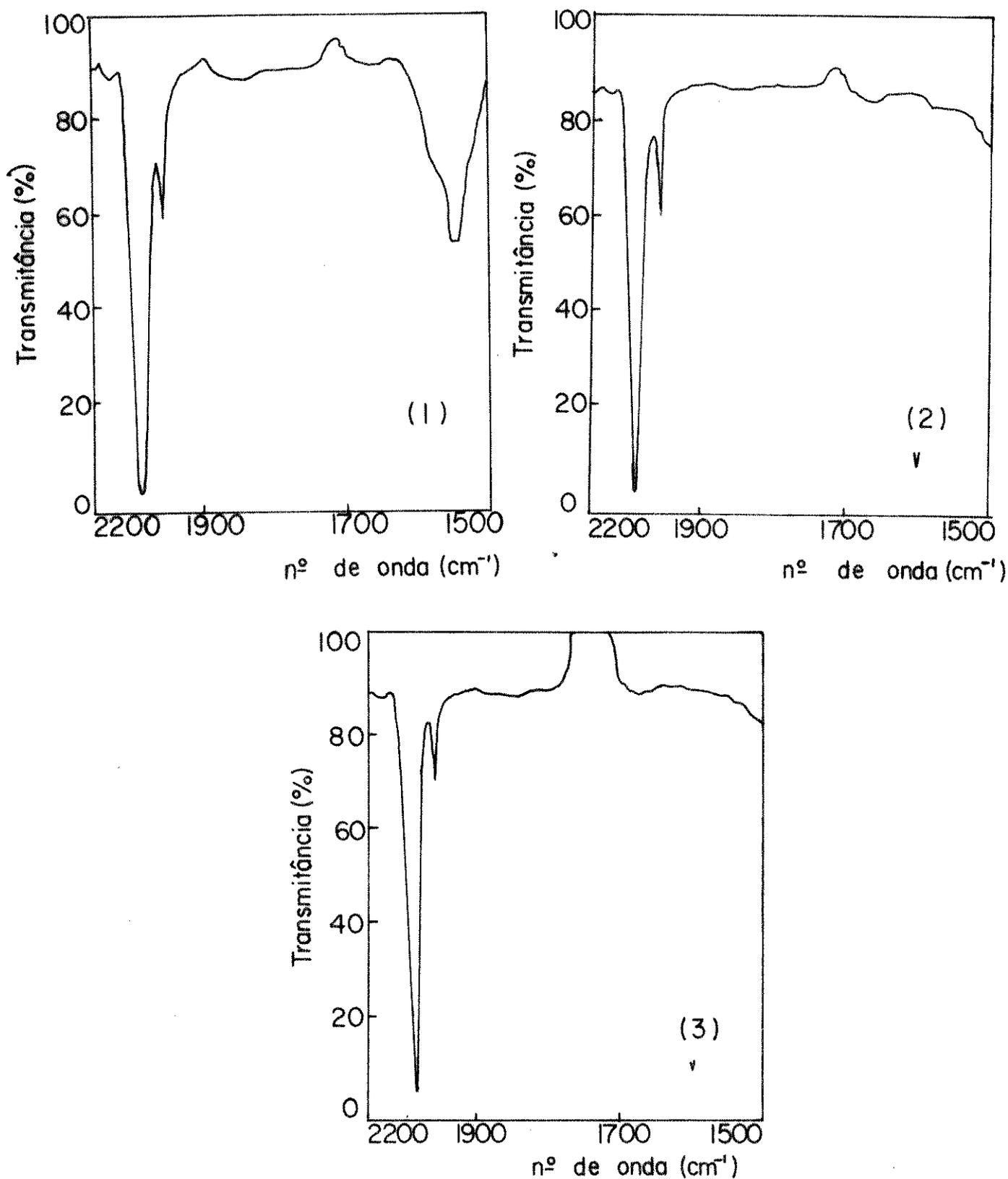


FIGURA 4.1.2. Espectros de i.v. dos filmes de LDPE tratados com  $M(CO)_6$  (onde  $M = Cr, Mo, W$ ), na região das frequências de  $\nu(C=O)$ .

1 -  $Cr(CO)_6$ ; 2 -  $Mo(CO)_6$ ; 3 -  $W(CO)_6$ .

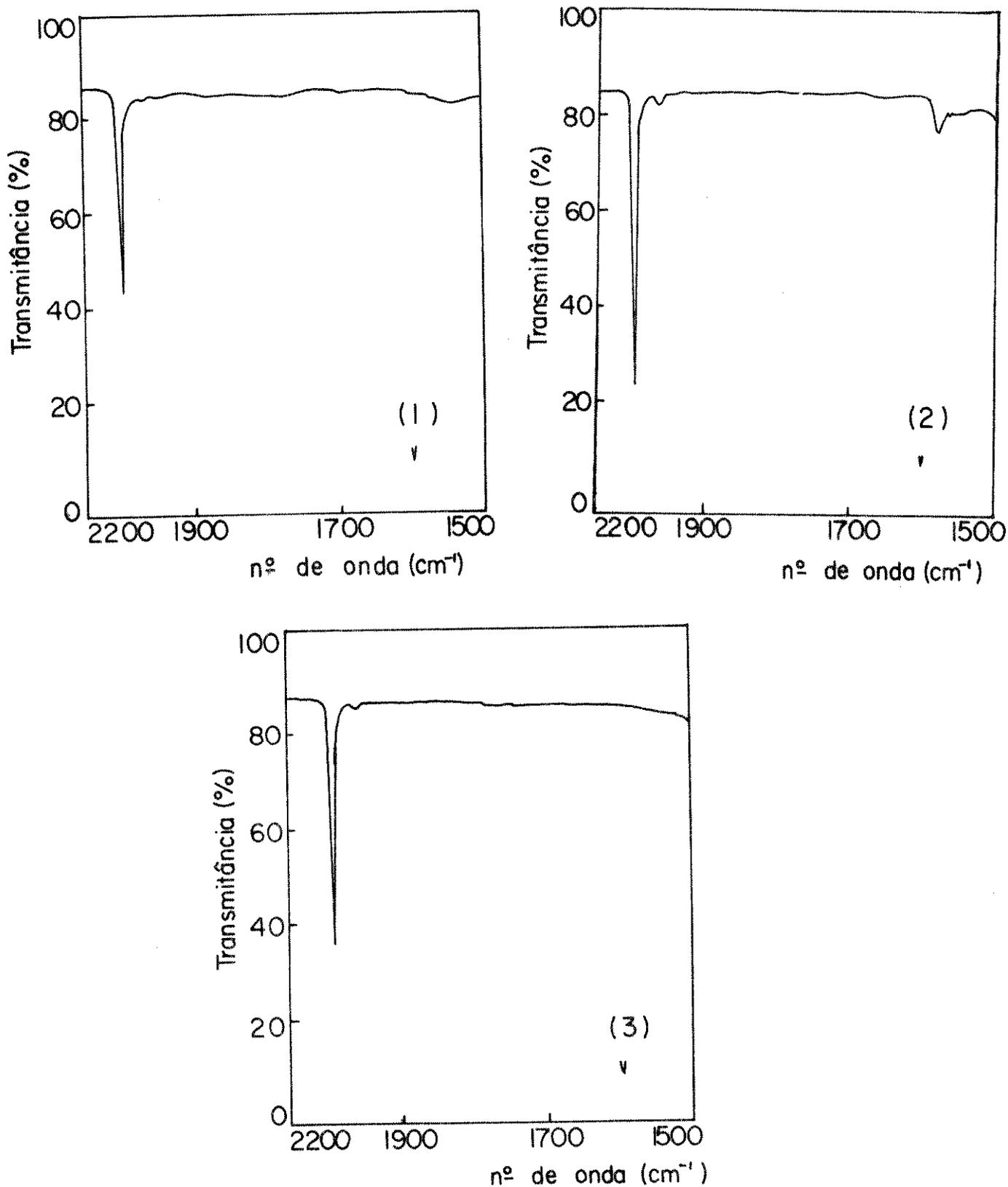


FIGURA 4.1.3. Espectros de i.v. dos filmes de PTFE tratados com  $M(CO)_6$  (onde  $M = Cr, Mo, W$ ), na região das frequências de  $\nu(C=O)$ .

1 -  $Cr(CO)_6$ ; 2 -  $Mo(CO)_6$ ; 3 -  $W(CO)_6$ .

sorção na região das frequências de estiramento das carbonilas metálicas também foi observada por Poliakoff e cols. (42).

Quando utilizamos como matriz polimérica o PTFE, foi necessário um tempo de imersão de 20 d para que se pudesse detectar a presença da carbonila metálica da matriz (Figura 4.1.3). Como pode ser observado na Tabela 4.1.2, as frequências de estiramento C-O ocorrem a 1988, 1996 e 1999  $\text{cm}^{-1}$  acompanhados de fracas absorções a 1952, 1958 e 1956  $\text{cm}^{-1}$  para Cr, Mo e W respectivamente. Observamos a seguinte ordem decrescente de sorção em matriz de PTFE:  $\text{Mo}(\text{CO})_6 > \text{W}(\text{CO})_6 > \text{Cr}(\text{CO})_6$ .

Através de dados de difração de raios-X Griffith e cols. (73) observaram que o diâmetro molecular diminui na ordem  $\text{Mo}(\text{CO})_6 > \text{W}(\text{CO})_6 > \text{Cr}(\text{CO})_6$ . Estas últimas observações concordam com a ordem de sorção observada em uma matriz de PTFE das hexacarbonilas.

Quando comparamos as posições das absorções das  $\nu(\text{C}=\text{O})$  das hexacarbonilas de Cr, Mo e W verificadas em matrizes de PTFE e LDPE com os valores das mesmas em fase gasosa (72) ou em matriz de gás congelado (42), Tabela 4.1.2, podemos dizer que comparadas com os valores em fase gasosa, as matrizes poliméricas apresentam um efeito de "solvente". Este efeito é mais pronunciado quando utilizamos matriz de LDPE. Comparando-se o valor de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em matriz de PTFE com o medido em fase gasosa e o da matriz de LDPE com o medido em matriz de Ar a 20 K, não se observa nenhuma variação dentro do erro experimental.

Comparando a sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e das hexacarbonilas de Cr, Mo, W nas matrizes de PTFE e LDPE, podemos concluir que a

TABELA 4.1.2. Frequências de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  das hexacarbonilas metálicas.

Composto	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	LDPE	PTFE	gás <sup>(72)</sup>	Ar (20K) <sup>(42)</sup>
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1980(F)	1988(m)	2000(F)	1990(f)
	1944(f)	1952(f)		1958(f)
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	1982(F)	1996(m)	2004(F)	1992(f)
	1956(f)	1958(f)		1960(f)
$\text{W}(\text{CO})_6$	1984(F)	1992(m)	1998(F)	1986(f)
	1952(f)	1956(f)		1955(f)

f - fraca; F - forte; m - média.

BC/4887  
 sorção é bem maior e em menor período de imersão quando utilizamos  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  do que os compostos hexacarbonílicos. Podemos dizer que em LDPE, a pentacarbonila de ferro é sorvida 100 vezes mais rápido do que as hexacarbonilas dos metais de transição do grupo VIB e que em PTFE a sorção é 4 vezes mais rápido. Embora não tenha sido encontrado na literatura valores dos parâmetros de solubilidade dos hexacarbonilas de Cr, Mo e W, consideramos que os valores de  $\phi$  destes compostos organometálicos diferem consideravelmente dos valores de  $\phi$  de PTFE e LDPE.

Como em todas as reações fotoquímicas em PTFE e LDPE observamos apenas uma diminuição em intensidade das bandas pertencentes aos ligantes utilizados, daremos enfoque somente as absorções nas regiões das frequências de estiramento das carbonilas metálicas.

#### 4.2. Reações Fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com Butadieno e Isopreno em Matriz de PTFE

Pode ser observado na Figura 4.2.1 a presença de duas absorções de forte intensidade na região das frequências de estiramento das carbonilas metálicas pertencentes ao pentacarbonilferro presente na matriz de PTFE. Quando butadieno é sorvido na matriz que contém  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , observamos uma diminuição em intensidade nas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e o aparecimento das absorções pertencentes ao butadieno (Figura 4.2.2). Após 1 h de fotólise, verificamos o desaparecimento das absorções do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e o aparecimento de três novas absorções de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  que através de dados na literatura (74,75) foram atribuídas ao composto  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$ . A substituição de duas carbonilas do pentacarbonilferro por ligantes como butadieno e isopreno foi observada também em matrizes de gases congelados (76). Como pode ser observado na Figura 4.2.3 e na Tabela 4.2, as três novas absorções foram consideradas como pertencentes aos modos normais de vibração 2060 ( $A_1'$ ), 1995 ( $A'$ ) e 1984 ( $A''$ )  $\text{cm}^{-1}$  pertencentes ao grupo pontual de simetria  $C_s$ . Um período posterior de fotólise provoca o desaparecimento das três absorções e a presença de uma única absorção (Figura 4.2.4) que através de comparação com dados da literatura (20) foi atribuído ao composto  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{Fe}(\text{CO})$ . Os valores das frequências de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  quando utilizamos como ligante isopreno são mostrados na Tabela 4.2.

As prováveis estruturas dos compostos obtidos no interior da matriz do polímero após a fotólise estão na página 53.

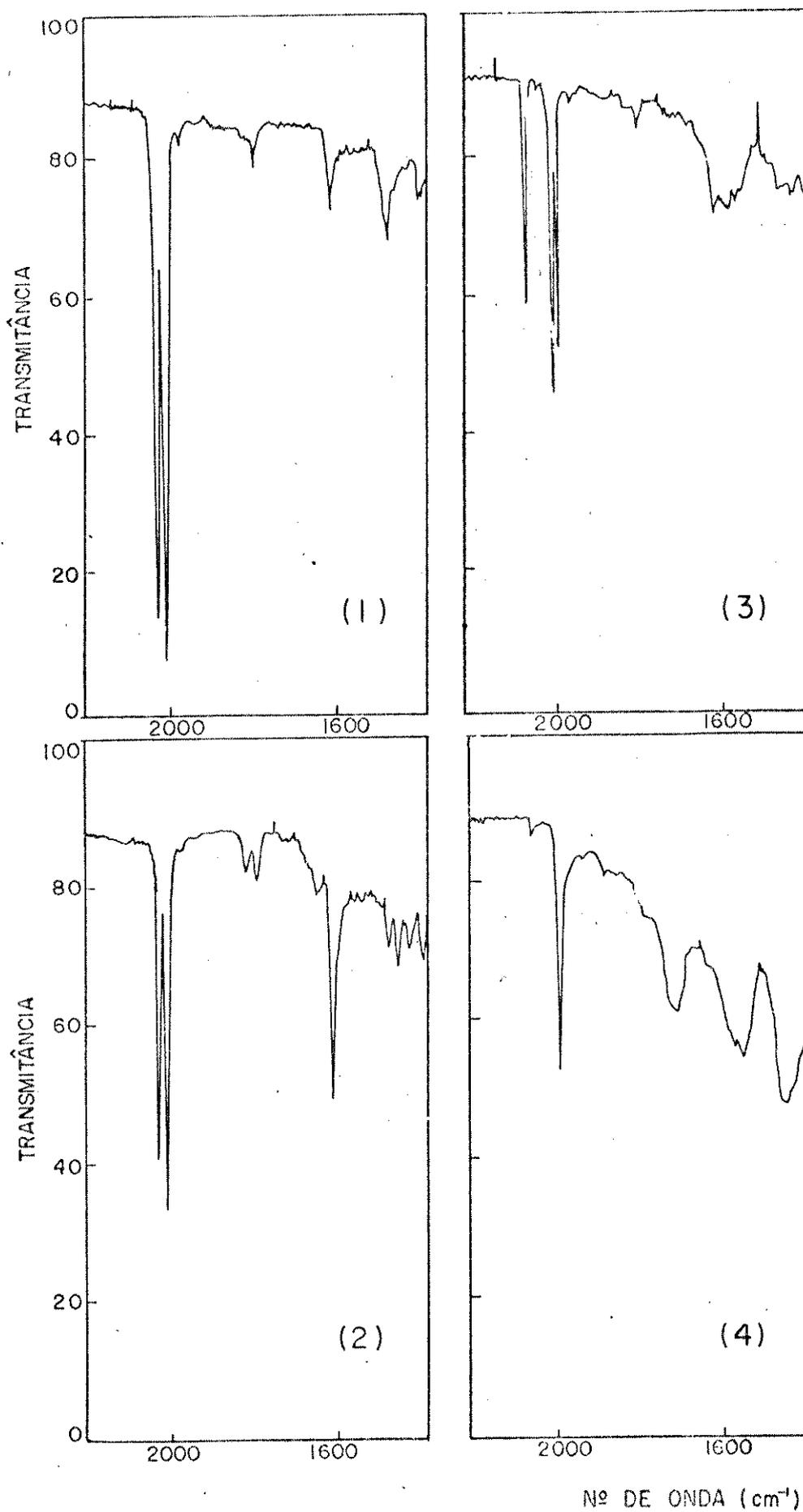


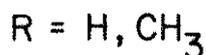
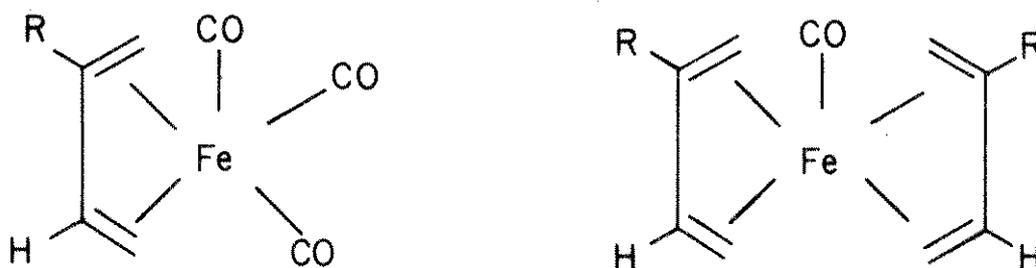
FIGURA 4.2. Espectros de i.v. dos filmes de PTFE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

1 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; 2 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{C}_4\text{H}_6$ ;  
 3 - 60 min de fotólise; 4 - 120 min de fotólise.

TABELA 4.2. Frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  observadas após a fotólise dos filmes de PTFE tratados.

Tratamento	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Produto
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2024(F) <sup>(a)</sup> 2003(F) <sup>(a)</sup>	-
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_4\text{H}_6$	2060(F) <sup>(b)</sup> 1995(F) <sup>(b)</sup> 1984(F) <sup>(b)</sup>	$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_4\text{H}_6$	1985(F) <sup>(c)</sup>	$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)_2\text{Fe}(\text{CO})$
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_5\text{H}_8$	2055(F) <sup>(b)</sup> 1991(F) <sup>(b)</sup> 1980(F) <sup>(b)</sup>	$(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_5\text{H}_8$	1985(F) <sup>(c)</sup>	$(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)_2\text{Fe}(\text{CO})$

F - forte. (a) antes da fotólise; (b) período curto de fotólise; (c) período longo de fotólise.

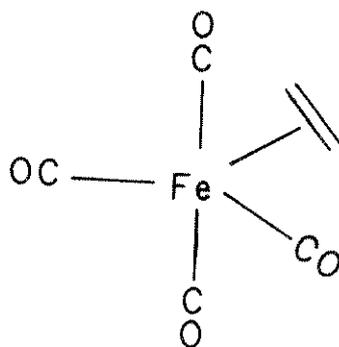


Os compostos obtidos no interior da matriz de PTFE são estáveis ao ar e a temperatura ambiente. Quando aquecidos a  $160^\circ\text{C}$ , não foi observada nenhuma decomposição. Os valores obtidos na literatura (74,75,20) para as  $\nu(\text{C}=\text{O})$  destes compostos foram medidos em solução e diferem dos valores medidos na ma-

triz. Esta diferença pode ser atribuída ao efeito do solvente.

#### 4.3. Reações Fotoquímicas do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com Etileno e Acetileno em Matriz de PTFE

Quando utilizamos como ligantes etileno ou acetileno, não foi possível constatar a absorção pertencente ao  $\nu(\text{C}=\text{C})$  ou  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  e os filmes foram irradiados em presença dos ligantes. O composto  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$  foi obtido anteriormente por Murdock e Weiss (21) através da reação entre etileno e diferrenoacarbonilo apresentando no espectro i.v. três absorções na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a 2088, 2007 e 1986  $\text{cm}^{-1}$  e uma inflexão a 2013  $\text{cm}^{-1}$ . O mesmo composto foi obtido em matriz de Ar a 17 K (22) com  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a 2090, 1992 e 1982  $\text{cm}^{-1}$ . Na Figura 4.3.1.a temos um espectro de i.v. na região de 2200-1900  $\text{cm}^{-1}$  de um filme de PTFE contendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Estes filmes foram fotolisados por 75 min (Figura 4.3.1.b) e através de espectros de i.v. observamos uma diminuição em intensidade da absorção a 2024  $\text{cm}^{-1}$  o deslocamento da absorção de 2003  $\text{cm}^{-1}$  para 2008  $\text{cm}^{-1}$  e o aparecimento de duas novas absorções a 2088 e 1989  $\text{cm}^{-1}$ . Estas absorções foram consideradas como pertencentes ao composto  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$  através de comparações com dados da literatura (21,22). Abaixo temos a provável estrutura para o composto  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$ :



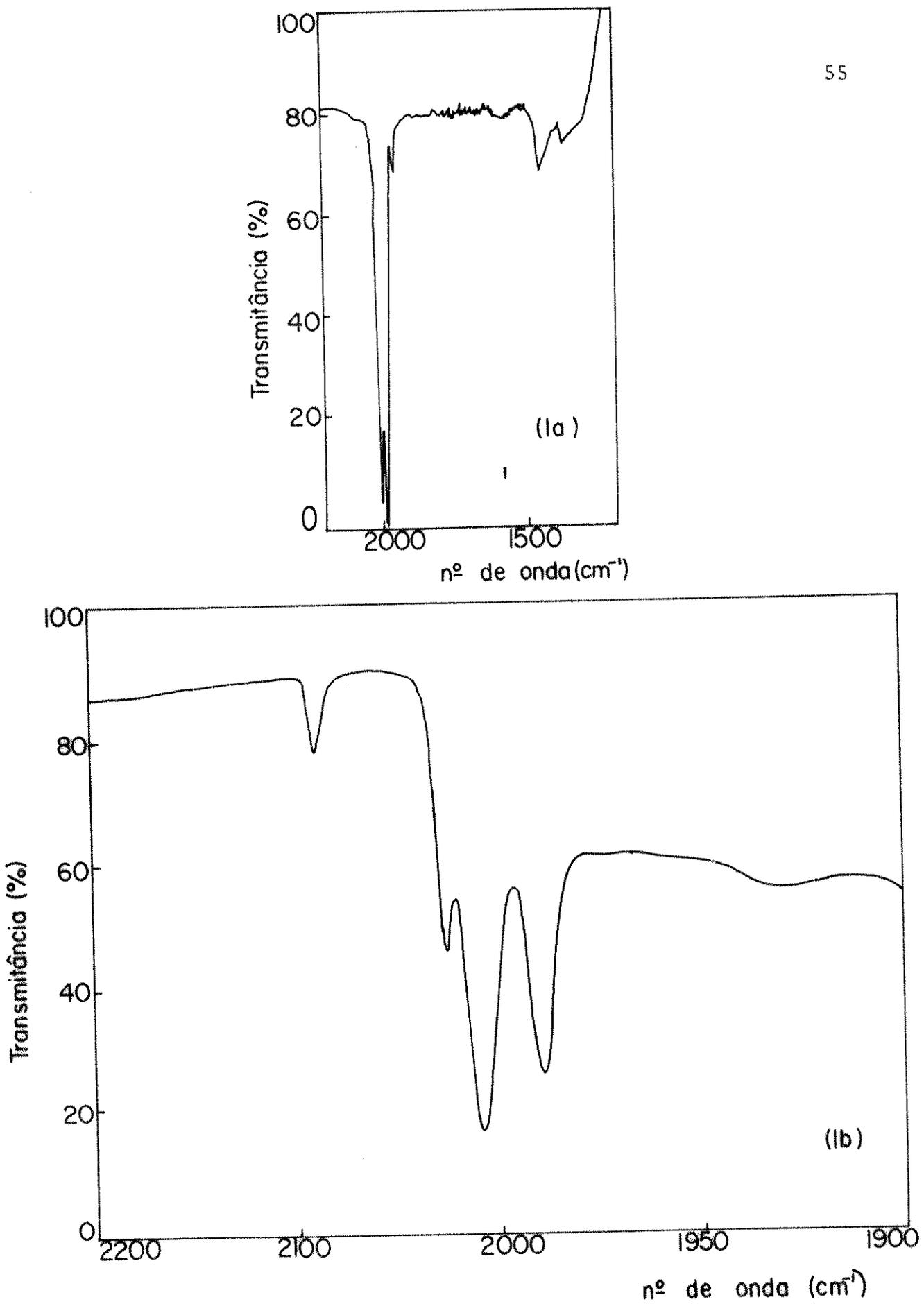


FIGURA 4.3. Espectros de i.v. dos filmes de PTFE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .  
1a -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ .  
1b - 75 min de fotólise.

No caso do acetileno, após 1 dia de irradiação observamos o aparecimento das absorções apresentadas na Tabela 4.3 atribuídas a formação do composto  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Não ocorre diminuição considerável na intensidade das absorções do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  presente na matriz, indicando que este composto não reagiu em quantidade considerável (Figura 4.3.2).

TABELA 4.3. Frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  observadas após a fotólise dos filmes de PTFE.

Tratamento	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Produto
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2024(F) <sup>(a)</sup> 2003(F) <sup>(a)</sup>	-
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_2\text{H}_2$	2088(m) <sup>(b)</sup> 2024(m) <sup>(c)</sup> 2008(F) <sup>(b)</sup> 1989(F) <sup>(b)</sup>	$(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{CH}_2$	2096(f) <sup>(b)</sup> 2025(F) <sup>(c)</sup> 2004(F) <sup>(c)</sup> 1990(o) <sup>(b)</sup> 1967(f) <sup>(b)</sup>	$(\eta^2\text{-CH}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$

F - forte; f - fraca; m - média; o - ombro.

(a) antes da fotólise; (b) após a fotólise - formação do novo composto; (c) após a fotólise -  $\nu(\text{C}=\text{O})$  remanescentes do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

#### 4.4. Reação Fotoquímica do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com NBD em Matriz de LDPE

Foi observado que o ligante NBD não é sorvido em PTFE. Desta forma resolvemos utilizar como matriz o LDPE, na qual foi

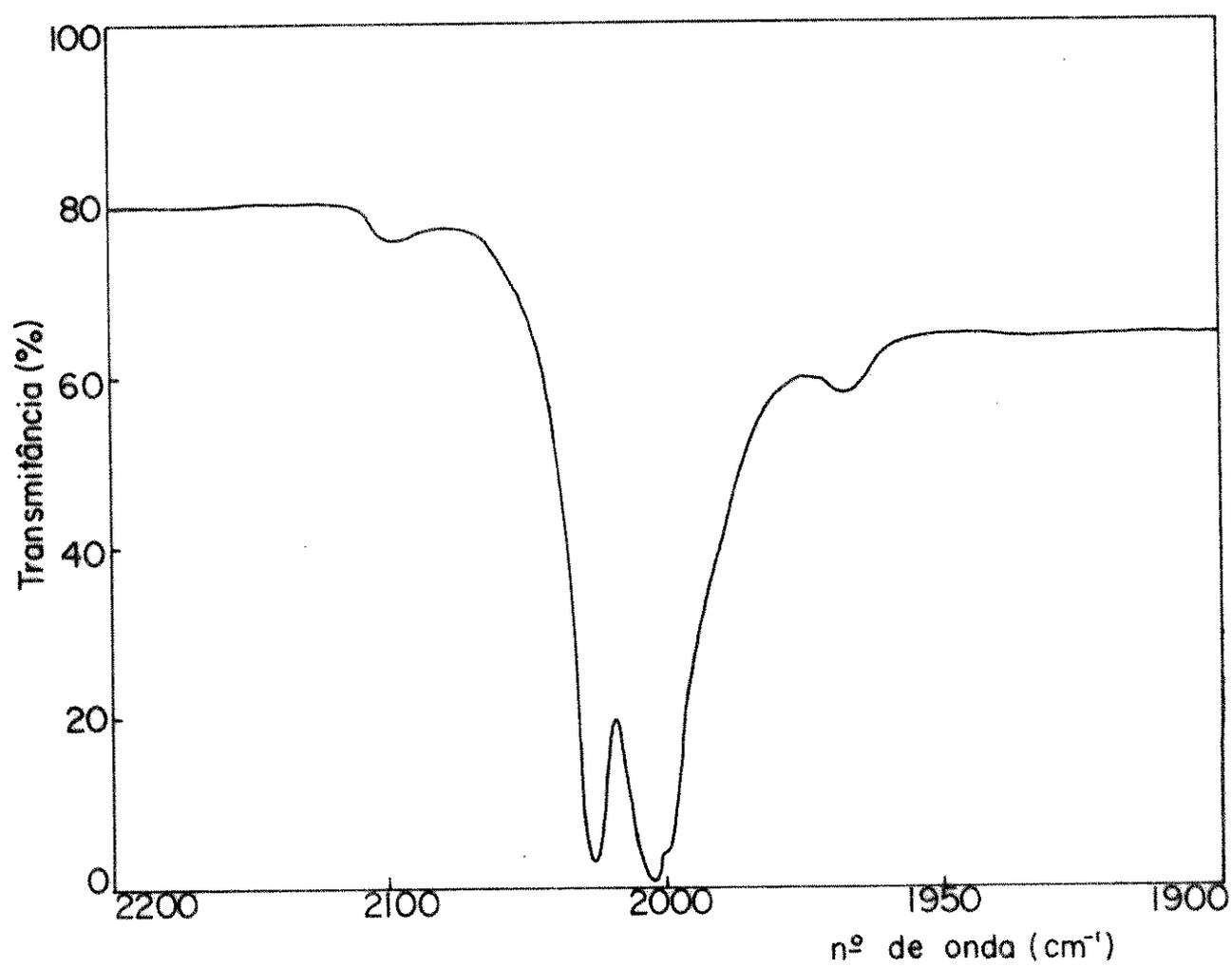


FIGURA 4.3.2. Espectro de i.v. dos filmes de PTFE tratados com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{CH}_2$ , e irradiados por 24 h, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

observada sorção do NBD. Na Figura 4.4.1 temos o espectro de i.v. na região das frequências de estiramento das carbonilas metálicas dos filmes de LDPE contendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e NBD. Após 3 min. de irradiação são observadas o aparecimento de quatro novas absorções na região  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a 2098, 2032, 2020 e 2010  $\text{cm}^{-1}$  e uma absorção a 1730  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.4.2) além da diminuição em intensidade das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  pertencentes ao  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Um tempo subsequente de 2 min. de irradiação acarreta um desaparecimento nas quatro absorções formadas e o aumento em intensidade da absorção a 1730  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.4.3). O aparecimento de quatro novas absorções sugere a formação de um composto do tipo  $(\eta^2\text{-NBD})\text{Fe}(\text{CO})_4$ , através de comparação com os valores obtidos quando da irradiação de uma solução de 5,6-dimetileno-7-oxabicyclo 2,2,1 hept-2-eno e  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (77), onde foram observadas as absorções a 2097, 2032, 2017 e 1984  $\text{cm}^{-1}$ . A absorção a 1730  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a inserção de uma carbonila em um dímero de NBD como foi observado por Bird e cols. (78).

Mantzaris e Weissberger (79) propuseram um mecanismo de inserção das carbonilas, no qual dois NBD com caráter de ligante de dois elétrons ligar-se-ão ao fotofragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  como pode ser verificado no mecanismo proposto por Mantzaris e Weissberger (18), Figura 4.4.

Através dos dados obtidos por espectroscopia de i.v. observamos a formação dos compostos (1) e (2). A formação do composto intermediário (1) confirma o mecanismo proposto.

#### 4.5. Reações Fotoquímicas com Butadieno e Isopreno em Matriz de LDPE

Embora a sorção da solução de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em matriz de LDPE

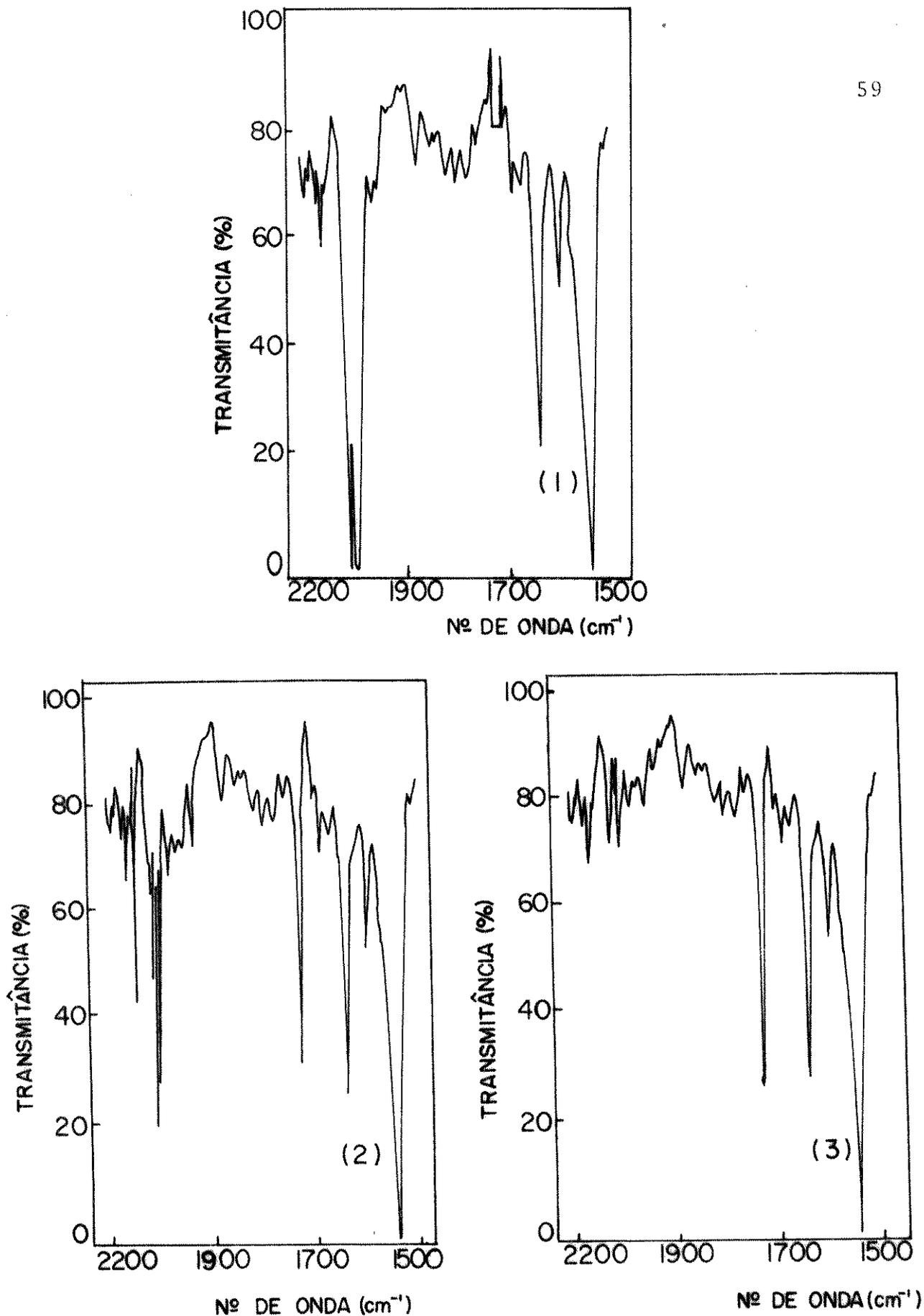


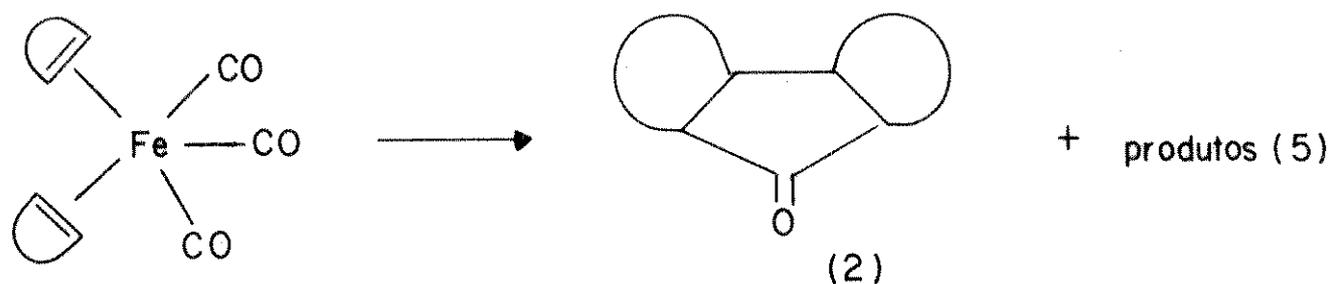
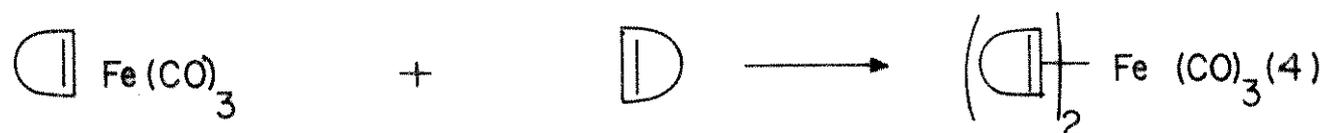
FIGURA 4.4. Espectro de i.v. dos filmes de LDPE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

1 - Fe(CO) e NBD

2 - 3 min.<sup>5</sup> de fotólise

3 - 5 min. de fotólise.

TABELA 4.4. Mecanismo proposto para a inserção de CO (Ref. 79).



seja bem mais rápida do que em matriz de PTFE, a dessorção dos ligantes líquidos no caso o isopreno é bem mais rápida em LDPE do que em PTFE, como pode ser observado quando consideramos a

parte experimental. Os filmes de LDPE contendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  são colocados em presença do ligante butadieno (20 min.) e através da Figura 4.5.1 observamos a presença das absorções pertencentes ao pentacarbonilferro a 2016, 1996, 1960  $\text{cm}^{-1}$  e as pertencentes ao ligante. Após um período de 3 min. de irradiação observamos o desaparecimento das absorções do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  bem como a diminuição em intensidade das absorções pertencentes ao dieno e o aparecimento de três novas absorções a 2052, 1988 e 1978  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.5.2) que foram consideradas como pertencentes ao composto  $(\eta^4\text{-dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$  quando comparados aos valores da literatura e também aos valores obtidos por nós em matriz de PTFE. Na Tabela 4.5 temos os valores das  $\nu(\text{C}=\text{O})$  quando utilizamos como ligantes isopreno e butadieno.

#### 4.6. Reação Fotoquímica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com Etileno em Matriz de LDPE

Na Figura 4.6.1 temos o espectro de i.v. de um filme de LDPE contendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$  e como pode ser observado nesta figura não observamos o aparecimento da  $\nu(\text{C}=\text{C})$  do filme de LDPE contendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Após a irradiação deste filme, Figura 4.6.2, constatamos o aparecimento de duas novas absorções de baixa intensidade na região das  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , além da diminuição em intensidade das absorções do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a 2016 e 1996  $\text{cm}^{-1}$ . Através de comparação com os valores observados na literatura (21, 22) e os obtidos por nós em matriz de PTFE quando utilizamos e

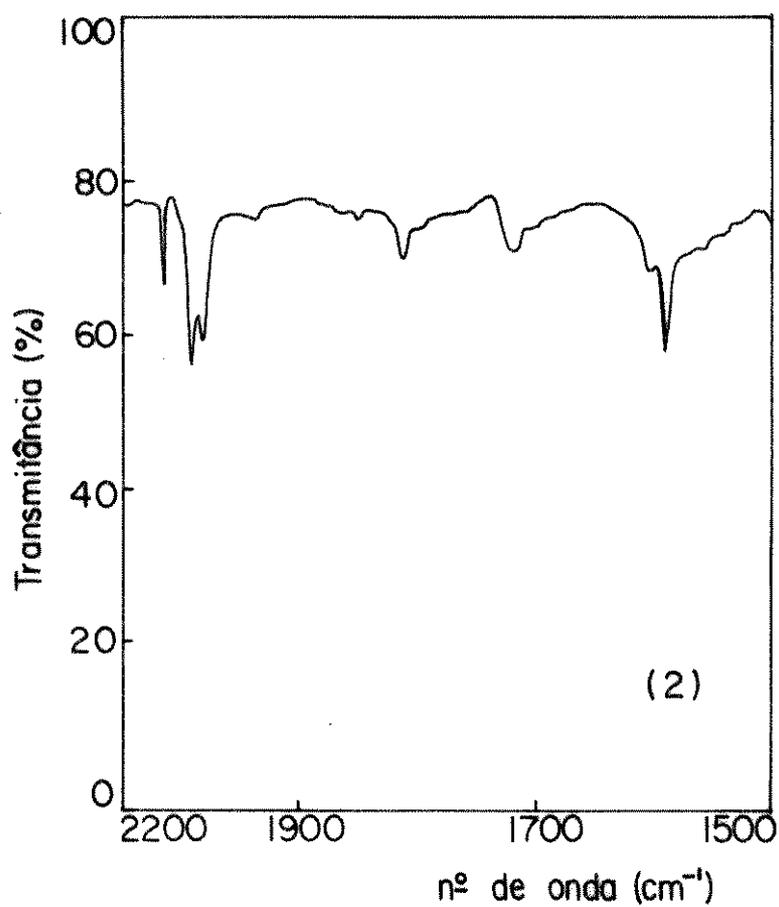
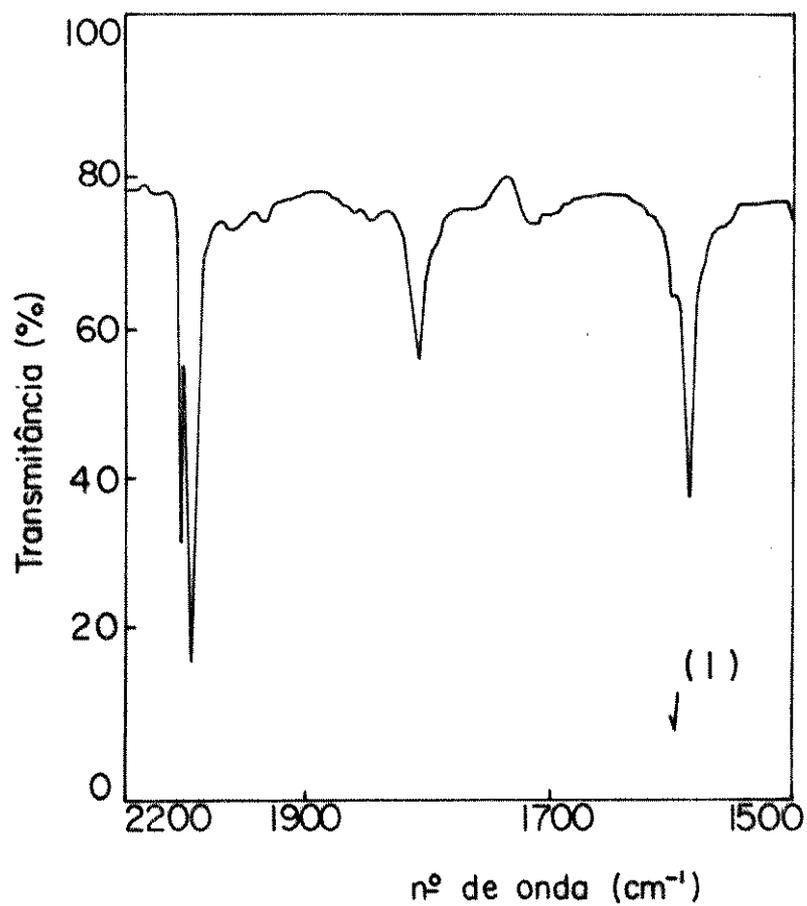


FIGURA 4.5. Espectros de i.v. dos filmes de LDPE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .  
1 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{C}_4\text{H}_6$   
2 - 3 min. de fotólise.

TABELA 4.5. Frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas após a fotólise dos filmes de LDPE.

Tratamento	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Produto
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2016(F) <sup>(a)</sup> 1996(F) <sup>(a)</sup> 1960(m) <sup>(a)</sup>	-
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_4\text{H}_6$	2052(m) <sup>(b)</sup> 1988(m) <sup>(b)</sup> 1978(m) <sup>(b)</sup>	$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_5\text{H}_8$	2050(m) <sup>(b)</sup> 1984(m) <sup>(b)</sup> 1972(m) <sup>(b)</sup>	$(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$

F - forte; m - média; <sup>(a)</sup> antes da fotólise;  
<sup>(b)</sup> após a fotólise.

tileno como solvente, consideramos que houve a formação do composto  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$  no interior da matriz de LDPE, desde que as outras absorções observadas na literatura estejam encobertas pelas fortes absorções do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Na Tabela 4.6 observamos os valores das  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

Quanto a substituição do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  contido em matriz de LDPE por acetileno, não foi constatada a sorção do ligante no polímero e após a irradiação foi observada somente a diminuição em intensidade das absorções  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

#### 4.7. Fotofragmentação do $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Estudamos a fotofragmentação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com o intuito de isolar e caracterizar por i.v. o(s) intermediário(s) formado(s) durante a reação de fotosubstituição de ligantes. Utili

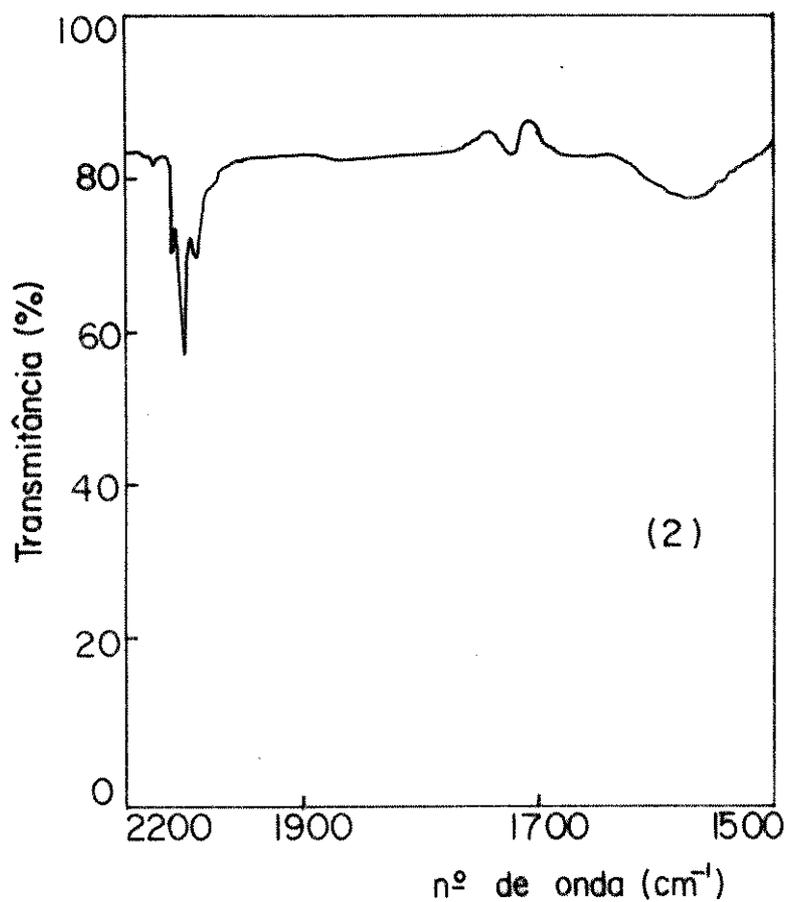
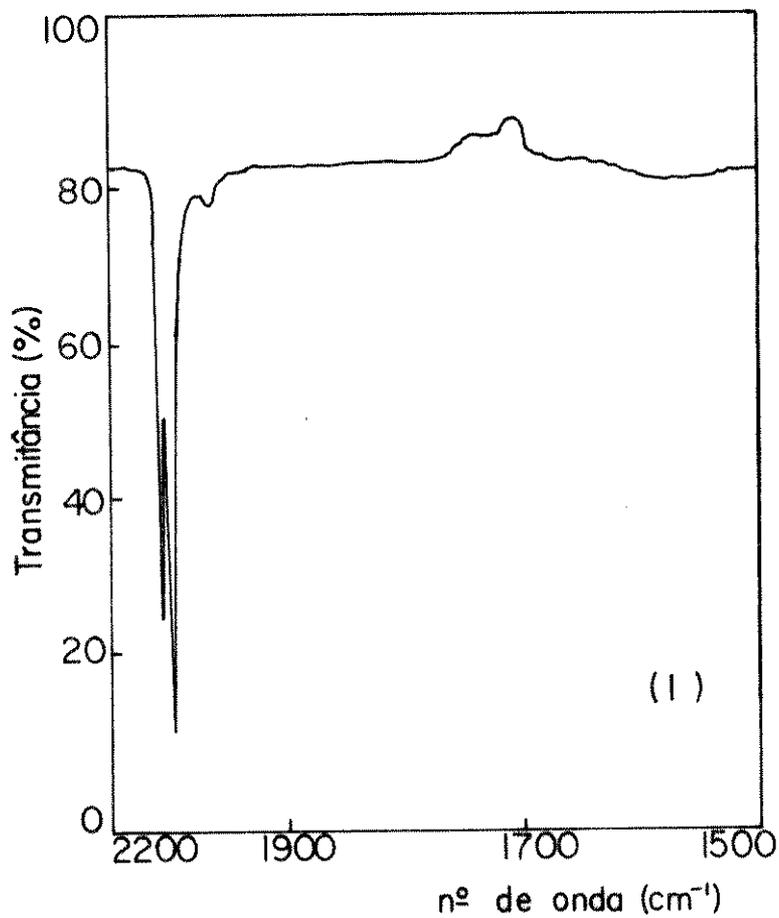


FIGURA 4.6. Espectros de i.v. dos filmes de LDPE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .  
1 -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{C}_2\text{H}_4$   
2 - 3 min. de fotólise.

TABELA 4.6. Frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas após a fotólise dos filmes de LDPE.

Tratamento	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Produto
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2016(F) <sup>(a)</sup>	-
	1996(F) <sup>(a)</sup>	
	1960(m) <sup>(a)</sup>	
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{C}_2\text{H}_4$	2080(mf) <sup>(b)</sup>	$(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Fe}(\text{CO})_4$
	2016(f) <sup>(c)</sup>	
	1996(m) <sup>(c)</sup>	
	1984(f) <sup>(b)</sup>	

F - forte; f - fraca; m - média; mf - muito fraca;  
 (a) antes da fotólise; (b) após a fotólise - provável  
 formação do composto; (c) após a fotólise -  
 $\nu(\text{C}=\text{O})$  remanescentes do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

zamos primeiramente como matriz polimérica o LDPE, devido a esta sorver uma maior quantidade de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em menor tempo de imersão do filme na respectiva solução.

A Figura 4.7.1a mostra o espectro de i.v. do pentacarbonilferro sorvido em uma matriz de LDPE. O espectro é saturado de modo que a concentração dos produtos após a irradiação seja suficiente para serem detectados. Após 3 min de irradiação (Figura 4.7.1b) observamos o aparecimento de duas novas absorções e a diminuição em intensidade das absorções do pentacarbonilferro a 2020 e 1996  $\text{cm}^{-1}$  bem como o desaparecimento da absorção a 1961  $\text{cm}^{-1}$ . Uma absorção possui intensidade fraca a 2074  $\text{cm}^{-1}$  e a outra de intensidade forte a 1975  $\text{cm}^{-1}$ . Podemos observar uma modificação na relação de intensidade entre as bandas do pentacarbonilferro, indicando que provavelmente uma terceira absorção das espécies formadas está encoberta pela banda

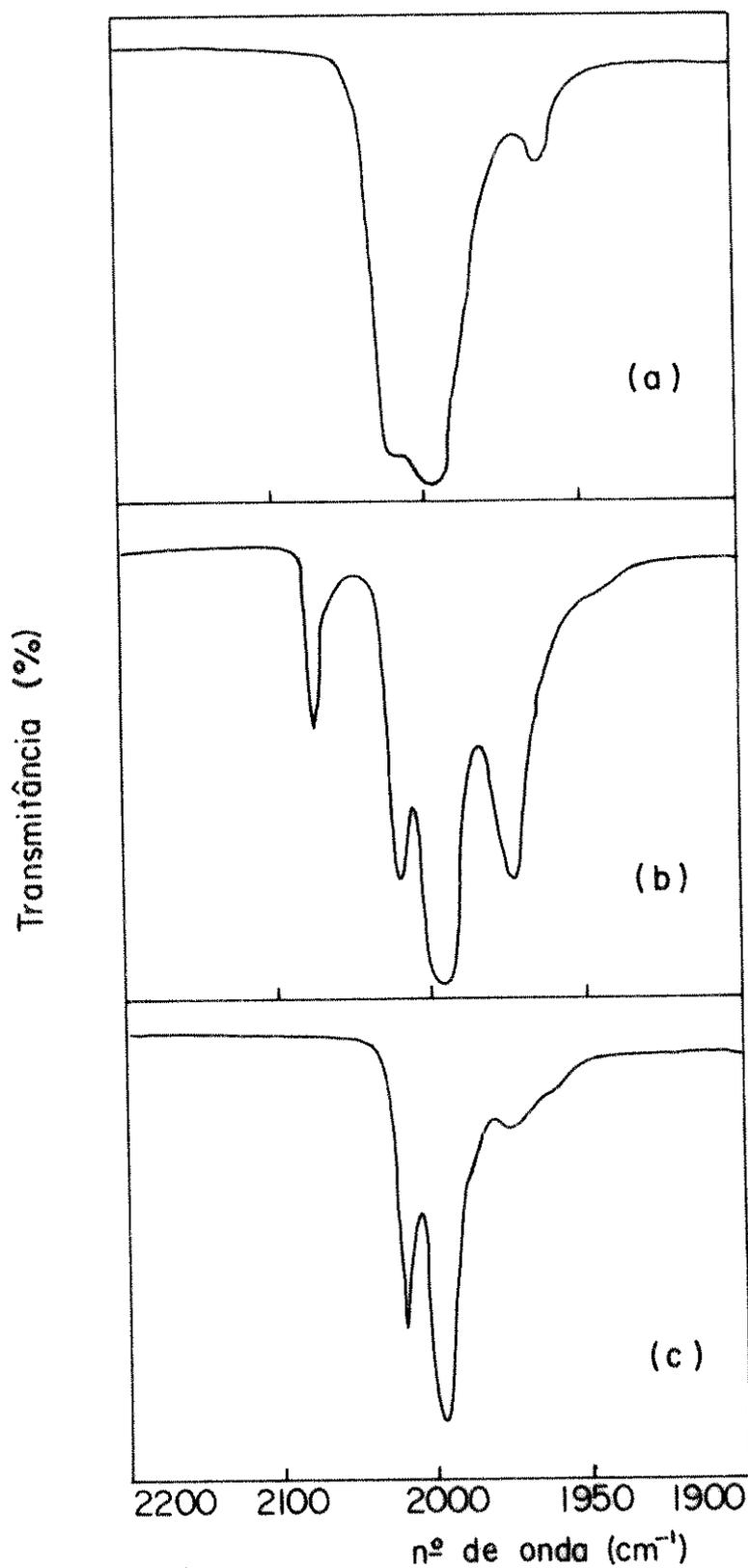


FIGURA 4.7.1. Espectros de i.v. dos filmes de LDPE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .  
a -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$   
b - 3 min de fotólise  
c - irradiação com o Nearst Glower.

a  $1996\text{ cm}^{-1}$ . Irradiando o mesmo filme com o "Nearst Glower" do espectrofotômetro de i.v., as novas absorções desaparecem, permanecendo somente as bandas pertencentes ao pentacarbonilferro residual presente na matriz polimérica (Figura 4.7.1c). As novas absorções observadas após a fotólise foram atribuídas ao fotofragmento  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , em uma estrutura com simetria  $C_{2v}$ . Esta atribuição concorda com o número de bandas no espectro de i.v., bem como com os valores obtidos em matriz de gases congelados (28). Na Tabela 4.7.1 temos as frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvido em LDPE e após a fotólise com a formação do fotofragmento tetracarbonílico.

TABELA 4.7.1. Frequências de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvido em LDPE.

	$\nu(\text{C}=\text{O})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
antes da fotólise	2020(F) <sup>(a)</sup>
	1996(F) <sup>(a)</sup>
	1959(f) <sup>(a)</sup>
após a fotólise	2074(f) <sup>(b)</sup>
	2060(mf) <sup>(c)</sup>
	2020(m) <sup>(a)</sup>
	1997(F) <sup>(a,b)</sup>
	1975(F) <sup>(b)</sup>

F - forte; f - fraca; m - média; mf - muito fraca; <sup>(a)</sup>  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; <sup>(b)</sup>  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ; <sup>(c)</sup> banda satélite.

Os fotofragmentos formados são espécies coordenativamente insaturadas, portanto muito reativas. Ocorrendo difusão de  $\text{O}_2$  na matriz estes compostos se decompõem rapidamente. Com

o intuito de detetar se as novas absorções que ocorrem após a fotofragmentação pertencem a apenas uma espécie, seguimos cineticamente a diminuição em intensidade das absorções a 2074 e 1975  $\text{cm}^{-1}$  a intervalos de tempos regulares. De acordo com Frost e Pearson (80), a constante de velocidade (K), considerando-se uma reação de 1.ª ordem, pode ser expressa como:

$$K = \frac{1}{t} \ln |(A_{\infty} - A_0)/(A_{\infty} - A_t)|$$

onde: t = tempo em minutos

$A_{\infty}$  = absorção no tempo infinito

$A_0$  = absorção no tempo zero

$A_t$  = absorção no tempo t.

Neste caso, onde estamos estudando a cinética de desaparecimento,  $A_{\infty}$  pode ser aproximado para o valor zero e a expressão se reduz a:

$$K = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{A_0}{A_t} \right)$$

$$K \cdot t = \ln \left( \frac{A_0}{A_t} \right)$$

Através de dados obtidos na Tabela 4.7.2 e considerando a relação  $\ln (A_0/A_t) \times t$ , foram feitos cálculos utilizando regressão linear e obtivemos os valores de  $K = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  e  $1,70 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para as absorções a 2074 e 1975  $\text{cm}^{-1}$ , o que nos induz a concluir que estas duas absorções pertencem a mesma espécie formada após a fotofragmentação.

Foi estudada também a cinética de desaparecimento das absorções do fotofragmento de um filme previamente degasado, antes da imersão na solução do pentacarbonilferro e posterior fotólise com irradiação u.v. Os valores obtidos na Tabela 4.7.3

TABELA 4.7.2. Parâmetros utilizados para obtenção das constantes de velocidade na reação de decomposição da(s) espécie(s) que absorvem a 2074 e 1975  $\text{cm}^{-1}$ .

t (min)	2074 $\text{cm}^{-1}$			1975 $\text{cm}^{-1}$			
	$A_0$	$A_t$	$\ln(A_0/A_t)$	t (min)	$A_0$	$A_t$	$\ln(A_0/A_t)$
0	0,183	0,183	0	0	0,680	0,680	0
10	0,183	0,158	0,147	10	0,680	0,583	0,154
20	0,183	0,131	0,334	20	0,680	0,484	0,340
30	0,183	0,118	0,439	30	0,680	0,437	0,442
40	0,183	0,106	0,543	40	0,680	0,396	0,541
50	0,183	0,0977	0,627	50	0,680	0,379	0,584
60	0,183	0,0479	1,040	60	0,680	0,213	1,160
70	0,183	0,0443	1,419	70	0,680	0,203	1,208

$K = 1,83 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ; correlação = 0,96.  $K = 1,70 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ; correlação = 0,96.

TABELA 4.7.3. Parâmetros utilizados para a obtenção das constantes de velocidade na reação de decomposição da(s) espécie(s) que absorvem a 2074 e 1975  $\text{cm}^{-1}$ .

t (min)	2074 $\text{cm}^{-1}$			1975 $\text{cm}^{-1}$			
	$A_0$	$A_t$	$\ln(A_0/A_t)$	t (min)	$A_0$	$A_t$	$\ln(A_0/A_t)$
0	0,114	0,114	0	0	0,415	0,415	0
3	0,114	0,0927	0,207	3	0,415	0,358	0,148
9	0,114	0,0845	0,299	9	0,415	0,336	0,211
15	0,114	0,0725	0,453	15	0,415	0,301	0,321
21	0,114	0,0686	0,508	21	0,415	0,281	0,390
27	0,114	0,0647	0,566	27	0,415	0,257	0,479
47	0,114	0,0570	0,693	47	0,415	0,222	0,626
57	0,114	0,0532	0,762	57	0,415	0,211	0,676
77	0,114	0,0495	0,834	77	0,415	0,200	0,730
107	0,114	0,0421	0,996	107	0,415	0,184	0,813
137	0,114	0,0348	1,186	137	0,415	0,174	0,869
167	0,114	0,0136	2,126	167	0,415	0,0647	1,858

$K = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , correlação = 0,95       $K = 1,34 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ; correlação = 0,93.

e para as constantes de desaparecimento das absorções a 2074 e 1975  $\text{cm}^{-1}$  são respectivamente  $1,57 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$  e  $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ . Podemos concluir que nos filmes dos quais  $\text{O}_2$  foi retirado, o fotofragmento é mais estável.

Com o intuito de detetar a formação do(s) fotofragmento(s) no interior da matriz de LDPE, utilizamos espectroscopia Moessbauer. Não foram observadas modificações consideráveis nos valores de  $\delta$  e  $\Delta$  para o pentacarbonilferro sorvido em LDPE (Figura 4.7.2a), em relação aos valores encontrados na literatura (64). Após a fotólise (Figura 4.7.2b) um novo dublete é observado com um valor de  $\delta = -0,25$  e  $\Delta = -0,29$ . A soma da área dos picos indica que 40% do pentacarbonilferro contido na matriz de LDPE foi convertido na nova espécie considerada como sendo o  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Com um período maior de irradiação (Figura 4.7.2c), observamos a formação de um novo dublete além dos dois dubletes existentes na Figura 4.7.2b e com suas diminuições de intensidades. Comparando os valores de  $\delta$  e  $\Delta$  (Tabela 4.7.4) da nova espécie com os valores obtidos na literatura (64), atribuímos a nova espécie formada no interior da matriz de LDPE como sendo o diferroeneacarbonilo. Novamente, a soma da área dos picos, indica dentro do erro experimental que o pentacarbonilferro residual presente no polímero reage com a nova espécie formada, produzindo o diferroeneacarbonilo. Através desta observação atribuímos o segundo dublete observado como sendo o tetracarbonilferro.

Deixando os filmes de LDPE contendo as novas espécies a temperatura ambiente e sob pressão de argônio por 1 d, foi observado através de um novo espectro Moessbauer que houve uma diminuição de cerca de 30% na soma total das áreas dos picos.

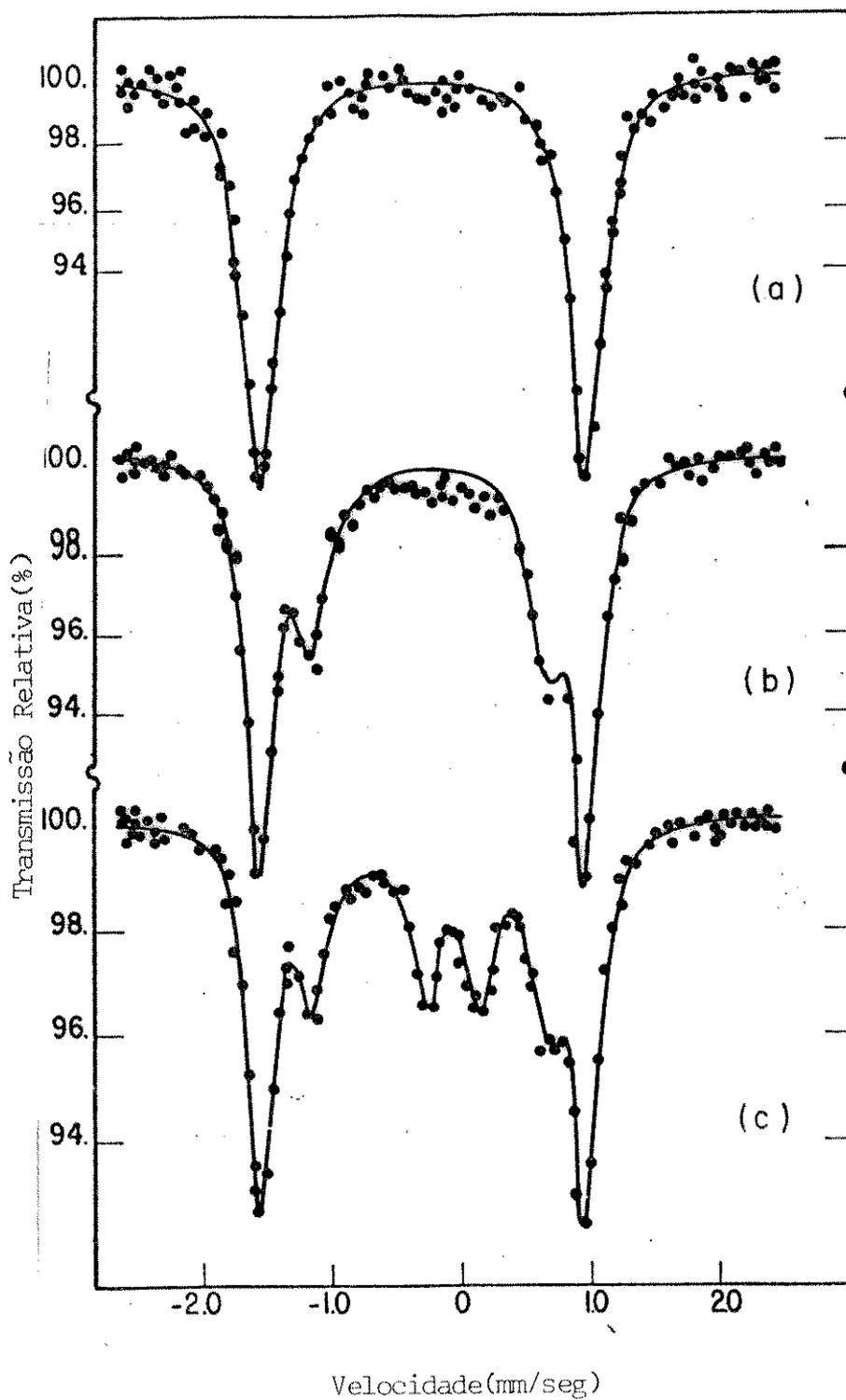


FIGURA 4.7.2. Espectros Moessbauer do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvido em LDPE, a temperatura ambiente.

a -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  antes da fotólise

b - 3 min de fotólise

c - 8 min de fotólise.

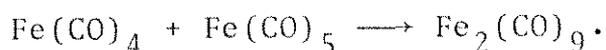
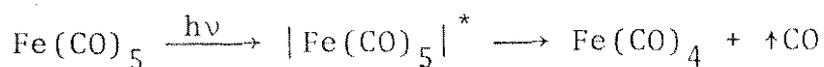
TABELA 4.7.4. Valores experimentais dos parâmetros Moessbauer e área dos picos.

Espectro	Espécie	$\delta_{\text{Cu}}$ (mm/seg)	$\Delta$ (mm/seg)	Área	$\Sigma$ área
4.7.2a	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-0,30	2,52	7,00	7,00
4.7.2b	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-0,29	2,53	4,31	6,87
	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	-0,25	1,83	2,56	
4.7.2c	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	-0,29	2,53	3,35	7,08
	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	-0,23	1,83	2,00	
	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	-0,066	-0,42	1,73	

A remoção de uma carbonila do pentacarbonilferro, produz um composto de 16 elétrons, o qual tem uma grande tendência de rearranjar, para assumir uma configuração eletrônica mais estável. Considerando que no presente estudo não houve substituição do ligante CO por outro ligante, mas apenas a sua saída, podemos explicar a diminuição no valor de  $\Delta$  quando da formação do fotofragmento, como influência direta de um rearranjo espacial. Sob outro aspecto, um aumento na densidade eletrônica no núcleo é causada pela saída de uma carbonila que é considerada como um forte aceitador  $\pi$ , concordando com o aumento no valor de  $\delta$ , como pode ser observado na Tabela 4.7.4.

A conversão do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  em matriz de LDPE e a posterior reação do pentacarbonilferro residual com o tetracarbonilferro formando o diferroeneacarbonilo são evidenciados pelos parâmetros do espectro Moessbauer e pelas áreas dos picos. Através dos valores das áreas, constatamos que não houve des-sorção de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ou de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Após a fotólise observamos que a soma das áreas permanece praticamente constante, o que

nos leva crer que a seguinte reação esteja ocorrendo:



Através de diferentes condições nos experimentos utilizados, observamos que a quantidade de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  e  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  constatados na fotofragmentação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvido em matriz de LDPE está diretamente relacionada com as condições de irradiação. Uma amostra irradiada com uma lâmpada u.v. com refrigeração por 10 min. produz uma maior quantidade de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  do que  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  quando comparada com uma irradiação em um sistema sem refrigeração.

A fotofragmentação também foi estudada através de espectro de i.v. em matriz de PTFE. A Figura 4.7.3a mostra as fortes absorções do pentacarbonilferro sorvido em PTFE a 2020 e 1998  $\text{cm}^{-1}$  e uma absorção de fraca intensidade a 1961  $\text{cm}^{-1}$  que foi designada como pertencente a banda satélite de ocorrência natural do  $^{13}\text{C}$  conforme dados da literatura (71). Após 10 min de irradiação (Figura 4.7.3b), observamos o aparecimento de seis novas absorções bem como uma diminuição em intensidade nas frequências de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Dois ombros de fraca intensidade a 2040 e 2030  $\text{cm}^{-1}$  e duas absorções de intensidade forte a 2074 e 1973  $\text{cm}^{-1}$  são observadas. Houve um deslocamento da absorção a 1998  $\text{cm}^{-1}$  para 1992  $\text{cm}^{-1}$ . Este deslocamento pode ser associado a diferença de intensidade das  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , indicando que uma outra banda está encoberta pela absorção a 1992  $\text{cm}^{-1}$ . A absorção a 1950  $\text{cm}^{-1}$  foi considerada como sendo uma superposição de duas outras bandas. Na Tabela 4.7.5 temos

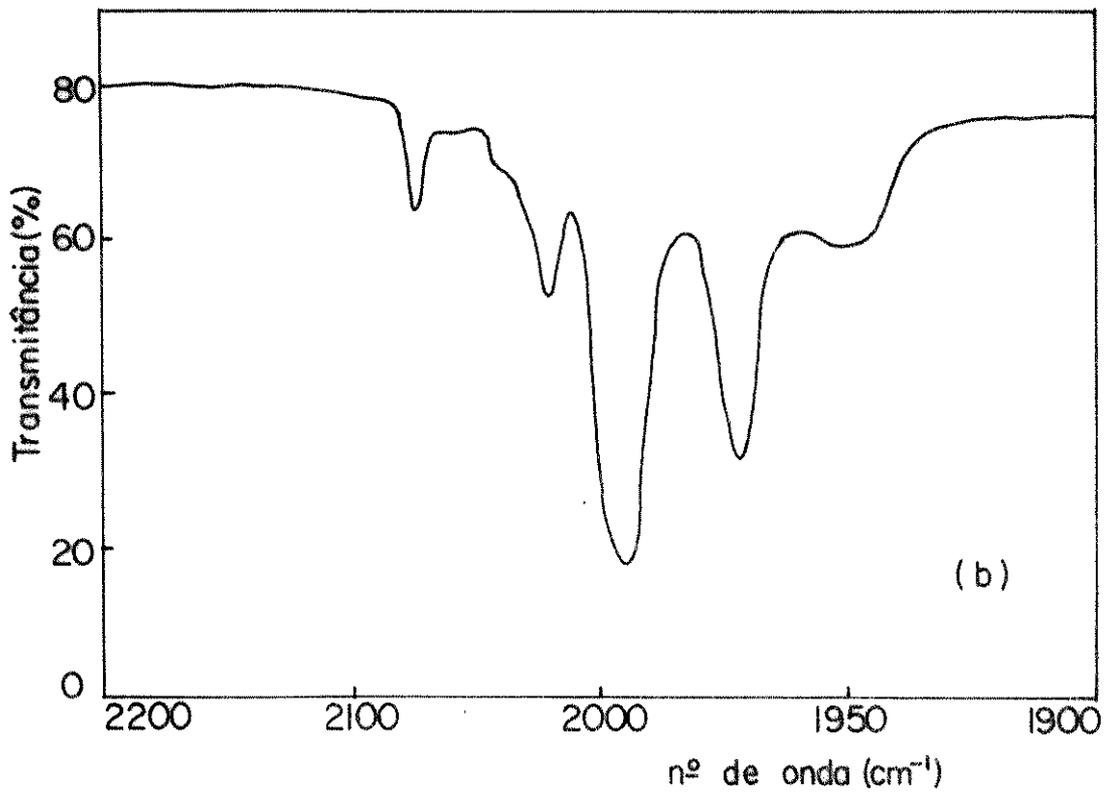
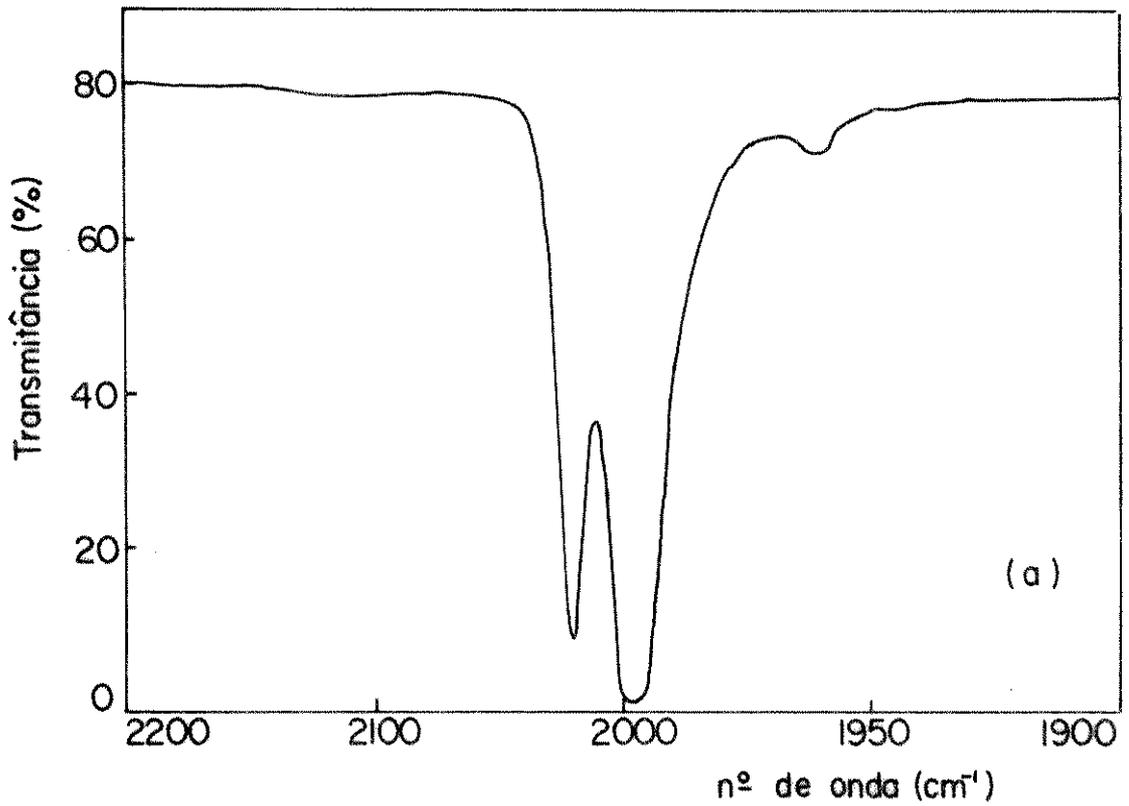


FIGURA 4.7.3. Espectros de i.v. dos filmes de PTFE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .  
a -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$   
b - 10 min de fotólise.

os valores das frequências das  $\nu(\text{C}=\text{O})$  dos filmes de PTFE contendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  antes e após a fotólise.

TABELA 4.7.5. Frequências de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvido em PTFE.

	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
antes da fotólise	2020(F) <sup>(a)</sup>
	1998(F) <sup>(a)</sup>
	1961(f) <sup>(a)</sup>
após a fotólise	2074(F) <sup>(b)</sup>
	2040(o) <sup>(c)</sup>
	2030(o) <sup>(c)</sup>
	2020(f) <sup>(a)</sup>
	1992(F) <sup>(b)</sup>
	1973(F) <sup>(b)</sup>
	1950(f) <sup>(c)</sup>

F - forte; f - fraca; o - ombro;

(a)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ; (b)  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ; (c)  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

A Figura 4.7.3b, através de suas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  sugere a formação de mais do que uma espécie. A formação dos fotofragmentos  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  foi observada em matrizes de gases congelados (28,30). Comparando os valores obtidos em matriz de PTFE com os valores em matrizes de gases congelados (28,30) e com os valores do fotofragmento em matriz de LDPE, atribuímos as absorções a 2074, 1992 e 1973  $\text{cm}^{-1}$  como pertencentes ao tetracarbonilferro com provável grupo pontual de simetria  $C_{2v}$  e a 2040, 2030 e 1950  $\text{cm}^{-1}$  poderiam ser designadas ao tricarbonilferro com provável grupo pontual de simetria  $C_{3v}$ .

As espécies formadas em matrizes poliméricas de PTFE e

LDPE, são estáveis o tempo suficiente para que espectros de i.v. possam ser medidos. Podemos explicar esta estabilidade dos fotofragmentos no interior das matrizes através de dois fatores:

– Possibilidade do ligante CO livre permear da matriz para o meio ambiente, sem que ocorra o efeito de retículo observado em matrizes de gases congelados;

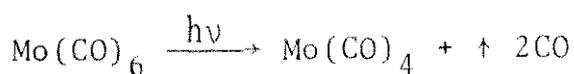
– Baixa permeabilidade de O<sub>2</sub> principalmente em PTFE, evitando que ocorra a oxidação das espécies coordenativamente insaturadas de ferro (o).

Os polímeros utilizados LDPE e PTFE não absorvem luz no comprimento de onda utilizado durante o experimento, embora sofram fotodegradação após longos períodos de exposição a luz u.v. Quanto a irradiação  $\gamma$  utilizada na espectroscopia Moessbauer, a quantidade de irradiação não é suficiente para que ocorram modificações na matriz de LDPE. Varilenko e cols. (81) observaram que filmes de LDPE de espessura entre 100-200  $\mu$  quando irradiados com raios  $\gamma$  em hélio e posterior irradiação com luz u.v. a 300 nm e 77 K provocavam a formação de ligações duplas trans-vinílicas e ligações cruzadas.

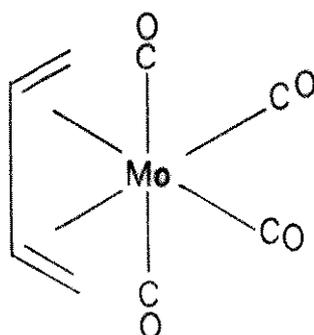
#### 4.8. Reação Fotoquímica do Mo(CO)<sub>6</sub> com Butadieno em Matriz de LDPE

Na Figura 4.8.1 temos o espectro de i.v. de um filme de LDPE contendo em seu interior Mo(CO)<sub>6</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>. Além das bandas do butadieno, observamos na região das frequências de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  uma absorção de intensidade forte a 1982 cm<sup>-1</sup> e de intensidade média a 1948 cm<sup>-1</sup> provavelmente pertencente a banda satélite <sup>13</sup>CO. Após a irradiação (Figura 4.8.2), observamos a formação

de uma absorção de intensidade forte a  $1948\text{ cm}^{-1}$  pertencente a uma nova espécie e o aparecimento de quatro novas absorções a 2080, 2048, 1970 e  $1926\text{ cm}^{-1}$  além da diminuição em intensidade da banda a  $1982\text{ cm}^{-1}$ . Através de comparação com os valores obtidos para um composto carbonílico de cromo (34), atribuímos as quatro absorções a 2048, 1970, 1948 e 1926 que podem ser observadas na Tabela 4.8 ao composto  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_4$  obtido no interior da matriz de LDPE, no qual temos a troca de duas carbonilas do  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  por butadieno segundo:



Baseados no número de absorções observadas e na provável simetria quando retiramos duas carbonilas do ligante octaédrico hexacarbonílico, sugerimos que o composto formado  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_4$  possui a estrutura abaixo com provável simetria  $\text{C}_{2v}$ .



A substituição de uma única carbonila do  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , levaria a formação do  $(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_4$ . Através da reação entre  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  e  $\text{C}_4\text{H}_6$ , Stolz e cols. (82) obtiveram a formação deste composto com provável estrutura com simetria do grupo pontual  $\text{C}_{4v}$ . Observaram o aparecimento de três absorções a 2087, 1971

e  $1961\text{ cm}^{-1}$ . Provavelmente a absorção fraca a  $2080\text{ cm}^{-1}$  observada em nosso espectro pode pertencer a algum composto  $(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_5$  residual presente no interior do polímero, podendo a absorção na região de  $1970\text{ cm}^{-1}$  estar encoberta pela intensidade forte da banda existente nesta região pertencente ao composto  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_4$ .

TABELA 4.8. Frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  observadas após a fotólise dos filmes de LDPE.

Tratamento	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Produto
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	1982(F) <sup>(a)</sup> 1948(f) <sup>(a)</sup>	
$\text{Mo}(\text{CO})_6, \text{C}_4\text{H}_6$	2080(mf) <sup>(c)</sup> 2048(f) <sup>(b)</sup> 1982(m) <sup>(a)</sup> 1970(m) <sup>(b,c)</sup> 1948(F) <sup>(b,a)</sup> 1926(m) <sup>(b)</sup>	$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_4$ e $(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_5$

f - fraca; F - forte; m - média; mf - muito fraca;  
 (a) antes da fotólise; (b)  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_4$ ;  
 (c)  $(\eta^2\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Mo}(\text{CO})_5$ .

#### 4.9. Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ com Butadieno em PTFE

Na Figura 4.9.1 temos o espectro de i.v. de um filme de PTFE contendo  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  e  $\text{C}_4\text{H}_6$ . Além das absorções características do butadieno, observamos na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  uma absorção de intensidade média a  $1988\text{ cm}^{-1}$  e uma de baixíssima intensidade a  $1950\text{ cm}^{-1}$  atribuída como pertencente a banda satélite de  $^{13}\text{CO}$ . Após a irradiação observamos o aparecimento de quatro novas absorções a 2048, 1972, 1952 e  $1932\text{ cm}^{-1}$

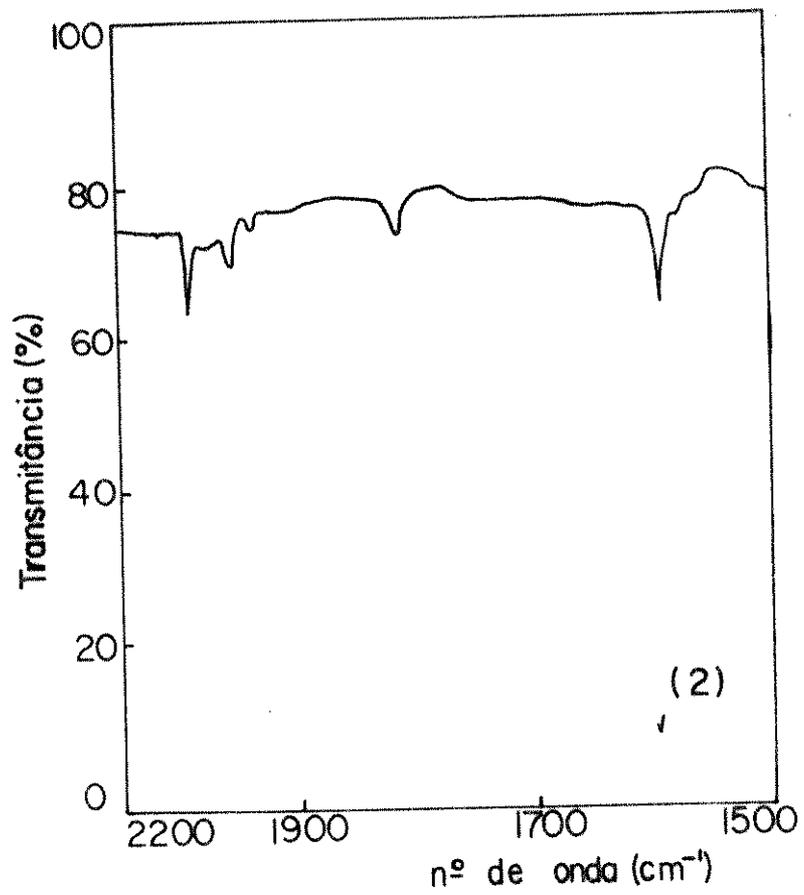
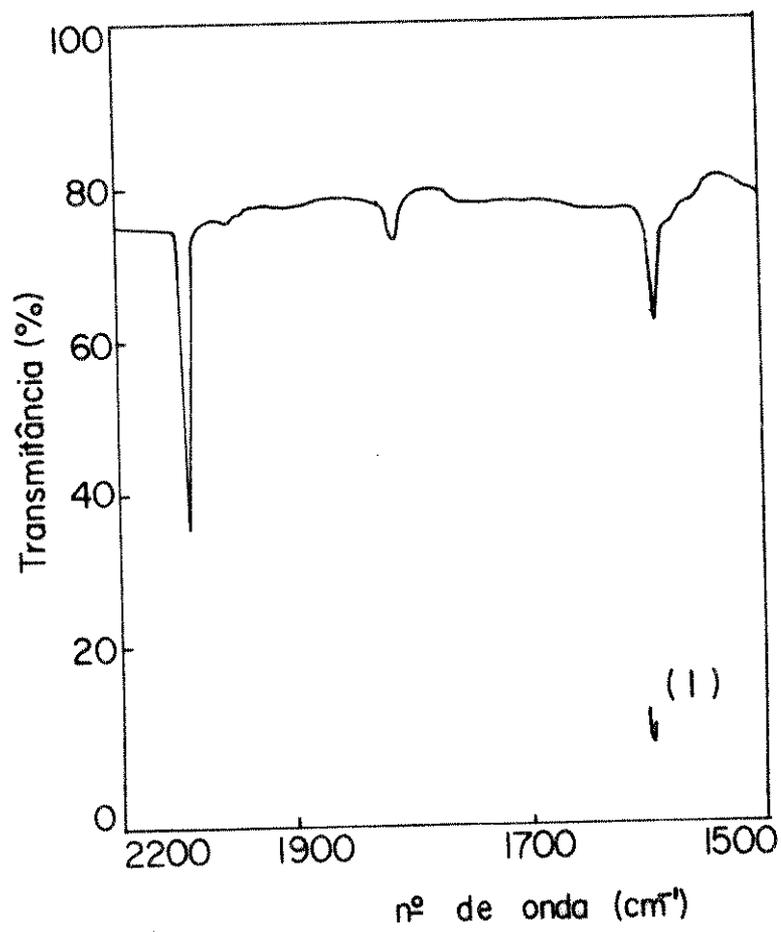


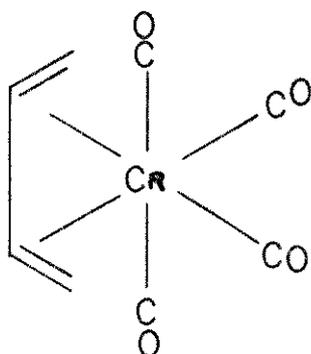
FIGURA 4.8. Espectros de i.v. dos filmes de LDPE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

1 -  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  e  $\text{C}_4\text{H}_6$

2 - 2 min. de fotólise.

bem como a diminuição em intensidade da absorção do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  a  $1988\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 4.9). Anteriormente, através da técnica de co-condensação a  $-70^\circ\text{C}$ , Koerner von Gustorf e cols. (34) obtiveram o composto  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_4$  constatado através de análise elementar, espectroscopia RMN e i.v. No espectro de i.v. medido em  $\text{CCl}_4$  observaram absorções a 2040, 1977, 1946,  $1932\text{ cm}^{-1}$ . Embora existam diferenças nos valores das posições dos picos medidos em PTFE, atribuímos o nosso composto como sendo o  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_4$ . As diferenças podem ser atribuídas ao efeito do solvente no espectro i.v.

A substituição de duas carbonilas do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  pelo butadieno com o aparecimento das quatro novas absorções pode produzir um composto com uma estrutura cuja simetria pertence ao grupo pontual  $\text{C}_{2v}$ .



#### 4.10. Fotofragmentação de $\text{W}(\text{CO})_6$ em Matriz de LDPE

Foi estudada a fotólise dos compostos carbonílicos  $\text{M}(\text{CO})_6$  onde ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) em matriz de PTFE. Entretanto, após a irradiação não foi observada a formação de novas bandas. Ocorreu uma diminuição da intensidade das bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  das hexacarbonilas, indicando que os compostos se decomposeram quan-

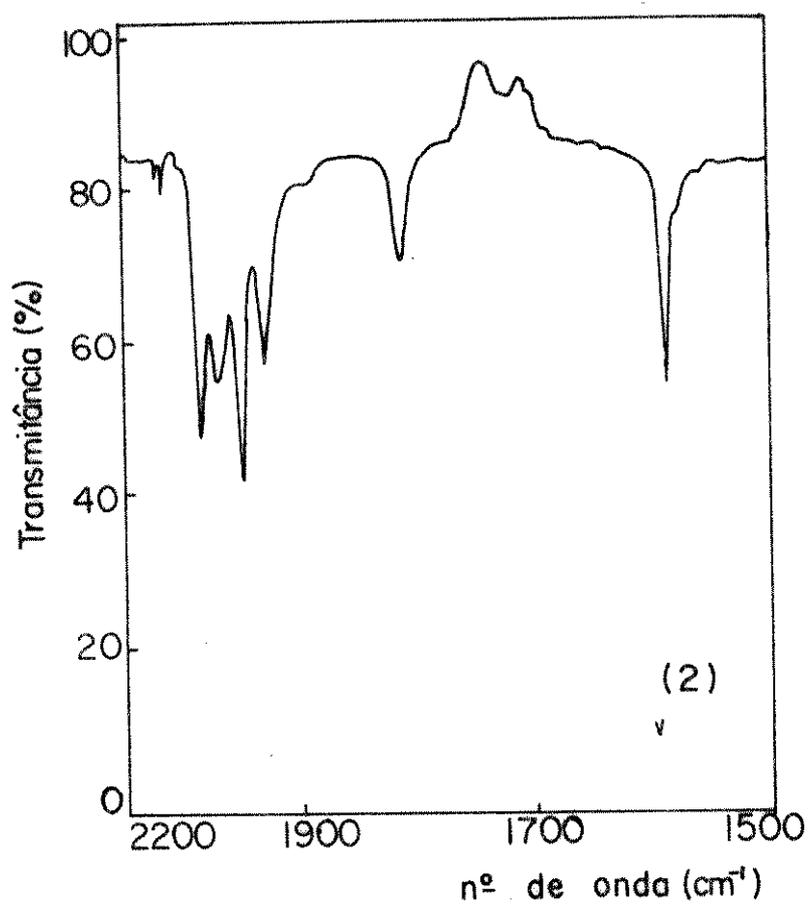
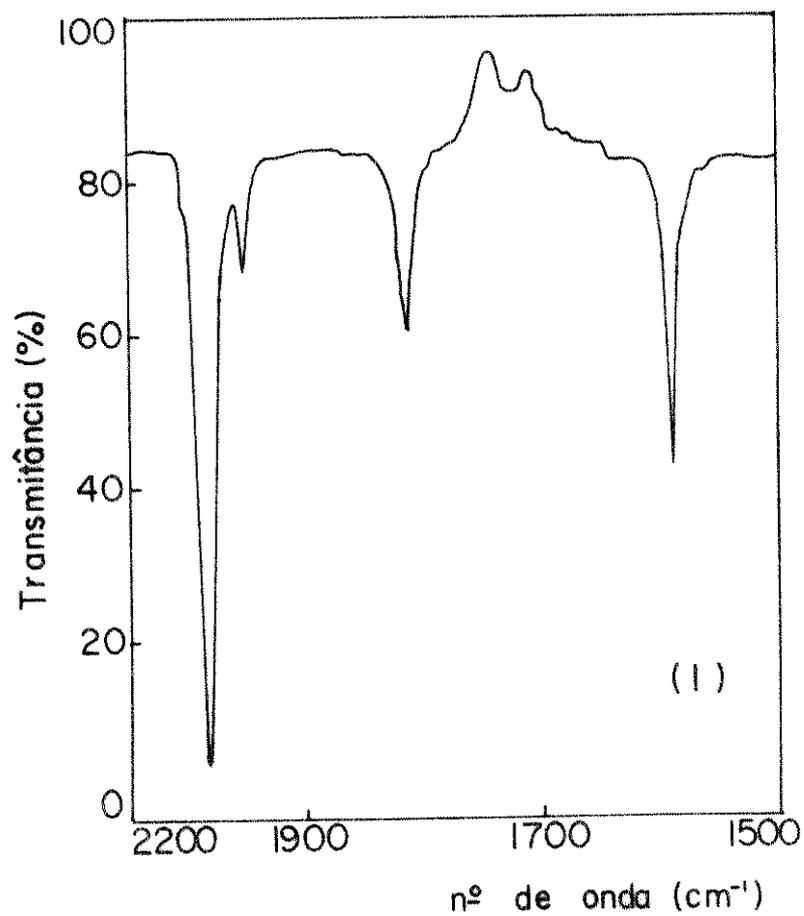


FIGURA 4.9. Espectros de i.v. dos filmes de PTFE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .  
1 -  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  e  $\text{C}_4\text{H}_6$   
2 - 4 min de fotólise.

TABELA 4.9. Frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$  observadas após a fotólise dos filmes de PTFE.

Tratamento	$\nu(\text{C}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Produto
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1988(m) <sup>(a)</sup> 1950(mf) <sup>(a)</sup>	
$\text{Cr}(\text{CO})_6, \text{C}_4\text{H}_6$	2048(mf) <sup>(b)</sup> 1988(m) <sup>(a)</sup> 1972(mf) <sup>(b)</sup> 1952(m) <sup>(b,a)</sup> 1932(f) <sup>(b)</sup>	$(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_4$

f - fraca; m - média; mf - muito fraca; <sup>(a)</sup> antes da fotólise; <sup>(b)</sup> após a fotólise.

do expostos a irradiação u.v. No entanto, como foi observado através de espectroscopia de i.v., as hexacarbonilas de Cr, Mo e W são sorvidas em pouca quantidade em matrizes de PTFE, o que nos levou a considerar que após a irradiação não existe quantidade suficiente de fotofragmento dentro da matriz polimérica que pudesse ser detetado.

Utilizando como matriz LDPE, observamos a fotofragmentação de  $\text{W}(\text{CO})_6$ . Na Figura 4.10.1 temos o espectro de i.v. Na região das  $(\text{C}=\text{O})$  temos a presença de uma absorção de intensidade forte a  $1982 \text{ cm}^{-1}$  e uma de intensidade fraca a  $1947 \text{ cm}^{-1}$  atribuída a ocorrência  $^{13}\text{C}$ . Após 15 seg de fotólise (Figura 4.10.2) observamos o deslocamento das absorções já existentes anteriormente para  $1988 \text{ cm}^{-1}$  e  $1956 \text{ cm}^{-1}$  e o aparecimento de quatro novas bandas.

A saída de duas carbonilas de um composto octaédrico pode levar a uma simetria  $\text{C}_{2v}$ , que possui quatro bandas ativas

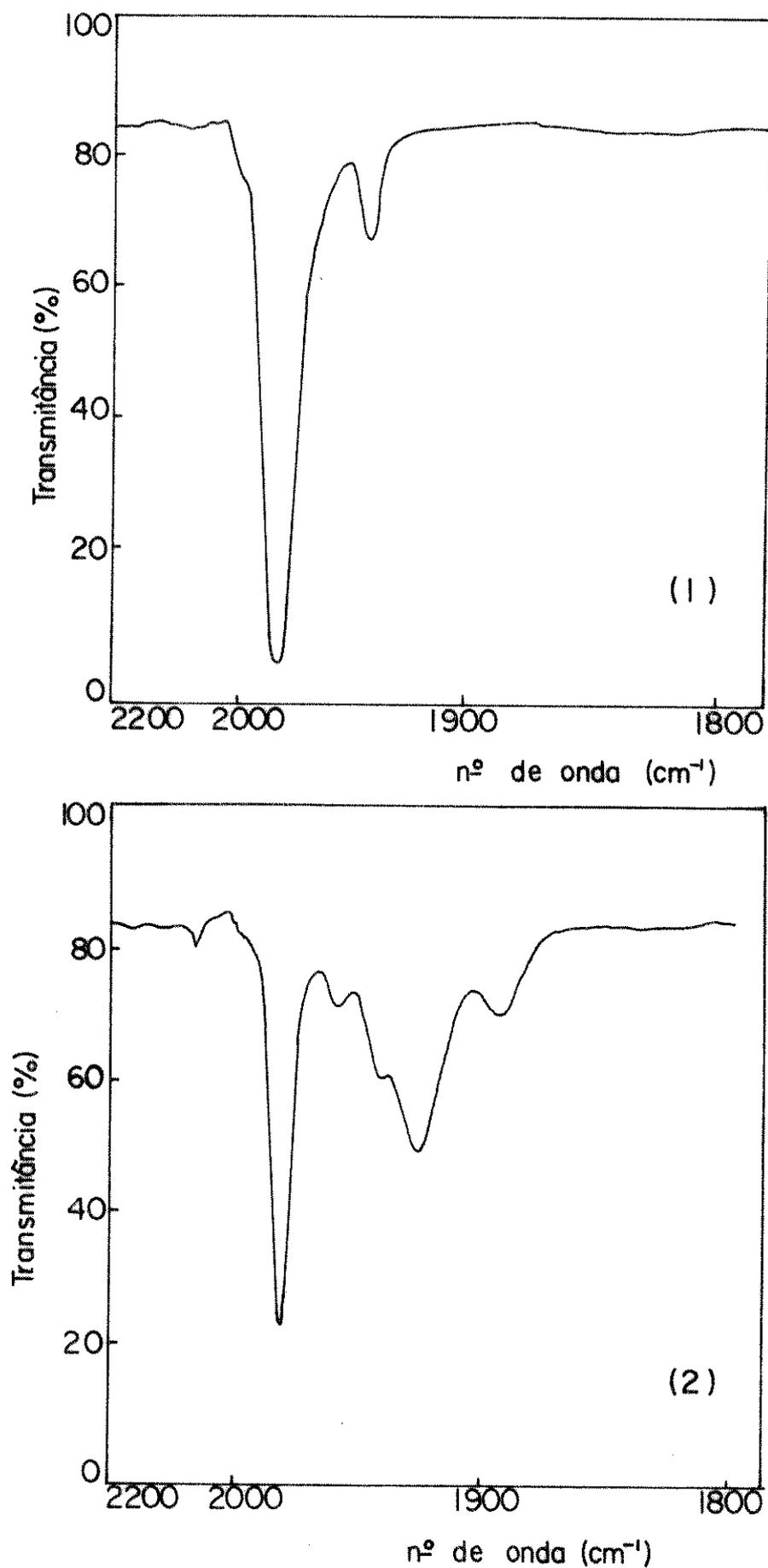


FIGURA 4.10. Espectro de i.v. dos filmes de LDPE tratados e irradiados, na região das frequências  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

1 -  $\text{W}(\text{CO})_6$

2 - 15 seg. de fotólise.

no i.v. Comparamos os nossos resultados com os valores obtidos em matrizes de gases congelados (45), nas quais a irradiação de  $W(CO)_6$  levou a formação de  $W(CO)_4$  com a presença de absorções a 2052, 1932, 1924 e 1886  $cm^{-1}$ . Na Tabela 4.10 observamos bandas a 2058, 1939, 1926 e 1890  $cm^{-1}$  que comparadas aos valores da literatura (45) podem ser atribuídas ao fotofragmento  $W(CO)_4$ . Quanto as bandas a 1988 e 1956  $cm^{-1}$ , a formação do fotofragmento pode ter acarretado uma distorção do composto  $W(CO)_6$  que provocou o deslocamento de suas bandas para a região de frequências mais altas.

TABELA 4.10. Frequências de  $\nu(C=O)$  de  $W(CO)_6$  sorvido em LDPE.

	$\nu(C=O)$ ( $cm^{-1}$ )
antes da fotólise	1982(F) <sup>(a)</sup>
	1947(f) <sup>(c)</sup>
após a fotólise	2058(f) <sup>(b)</sup>
	1988(F) <sup>(a)</sup>
	1956(f) <sup>(a)</sup>
	1939(o) <sup>(b)</sup>
	1926(m) <sup>(b)</sup>
	1890(f) <sup>(b)</sup>

F - forte; f - fraca; m - média, o - ombro;  
 (a) -  $W(CO)_5$ ; (b) -  $W(CO)_4$ .

Não obtivemos nenhuma evidência para a formação do fotofragmento pentacarbonílico mesmo em tempos de fotólise muito curtos. Se considerarmos que esteja ocorrendo a sequência de reações abaixo:





então a reação (2) deve ser muito mais rápida do que a (1) e a reação (3) suficientemente lenta de modo que o fotofragmento  $\text{W(CO)}_4$  para ser detetado.

A fotólise da matriz de LDPE contendo as hexacarbonilas de crômio ou molibdênio não mostrou o aparecimento de novas absorções, exceto a diminuição em intensidade das absorções pertencentes as hexacarbonilas. Embora exista uma alta quantidade de compostos carbonílicos no interior da matriz, duas hipóteses podem ser consideradas:

(1) Mesmo com um tempo de fotólise muito curto, o fotofragmento formado é tão instável que se decompõe.

(2) Compatibilidade dos compostos hexacarbonílicos com a matriz polimérica é muito pequena.

## 5. CONCLUSÃO

Através da observação de Galembeck (83,59), de que pentacarbonilferro é sorvido em matriz de PTFE sem que ocorra interação entre o composto organometálico e a cadeia do polímero, desenvolvemos uma nova técnica que utiliza as matrizes poliméricas PTFE e LDPE como suporte na obtenção fotoquímica de compostos organometálicos instáveis e sensíveis ao ar.

Os polímeros utilizados não absorvem luz na região de 230 nm até o infravermelho, não devendo sofrer fotodegradação durante os experimentos.

Não foi possível estudar espectros de transmissão u.v.-visível devido a espessura dos filmes utilizados. Uma técnica que provavelmente poderia ser utilizada é a espectroscopia foto-acústica (84).

Foi observado que moléculas sorvidas em polímeros, reagem fotoquimicamente quando irradiadas com luz ultravioleta. As moléculas contidas nos sítios amorfos do polímero possuem uma maior mobilidade, o que propicia uma aproximação entre o ligante e as espécies instáveis coordenativamente insaturadas decorrentes da fotólise. Devido a alta concentração e mobilidades dos reagentes, tornou-se possível o estudo de reações bimoleculares em matrizes poliméricas.

As reações fotoquímicas estudadas são todas bimoleculares, envolvendo a substituição de uma ou mais carbonilas do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sorvido na matriz polimérica por ligantes, no caso olefinas e dienos. Este fato nos mostra que, não só a luz é capaz de penetrar no polímero e excitar o substrato, como que o substrato poderá se difundir no interior do polímero e reagir.

Utilizando como matriz polimérica o PTFE e como ligantes butadieno, isopreno, etileno e acetileno, observamos após a fotôlise, a substituição de uma carbonila do pentacarbonilferro pelo ligante etileno ou acetileno com a formação dos compostos  $(\eta^2\text{-etileno})\text{Fe}(\text{CO})_4$  ou  $(\eta^2\text{-acetileno})\text{Fe}(\text{CO})_4$  este último ainda não observado anteriormente na literatura. As reações são seguidas através de espectroscopia de i.v. na região das frequências de estiramento das carbonilas metálicas. Quando utilizamos como ligante butadieno e isopreno, observamos a substituição de duas carbonilas equatoriais do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  pelo ligante com a formação do composto  $(\eta^4\text{-dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Um período posterior de fotôlise evidenciou a substituição de quatro carbonilas equatoriais do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  pelo ligante com a formação do composto  $(\eta^4\text{-dieno})_2\text{Fe}(\text{CO})$  (85,86), constatando que a concentração dos reagentes principalmente dos ligantes é suficientemente alta no interior da matriz e que a velocidade de saída do monóxido de carbono também é alta. Em solução (20) sob atmosfera de Ar foi observada a formação do composto  $(\eta^4\text{-dieno})_2\text{Fe}(\text{CO})$ . Entretanto, o tempo de irradiação necessário para a remoção das carbonilas é de 48 h. Podemos considerar que em nosso trabalho ocorre a saída do CO, caso contrário o CO livre seria detectado através dos espectros de i.v.

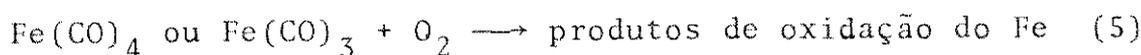
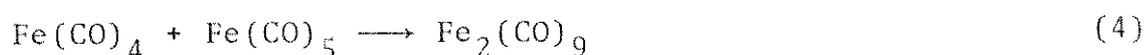
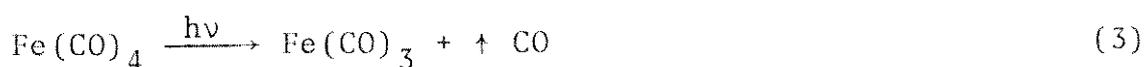
Utilizando como matriz polimérica LDPE, estudamos as reações fotoquímicas do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com os ligantes NBD, butadieno, isopreno e etileno, constatando somente a substituição de duas carbonilas equatoriais do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  pelos dienos. Quando foi usado NBD como ligante, observamos a provável formação dos compostos  $(\eta^2\text{-NBD})\text{Fe}(\text{CO})_4$  e a dimerização do NBD com inserção de uma carbonila através do mecanismo proposto (79).

Era nosso intuito estudar as ligações M-C dos compostos obtidos na região de baixas frequências ( $600-180\text{ cm}^{-1}$ ). O LDPE era particularmente útil, pois não apresenta nenhuma absorção nesta região. Entretanto, não foram observadas modificações, exceto a diminuição em intensidade das absorções Fe-C em matriz de LDPE.

Tentou-se também a utilização de medidas termogravimétricas sem êxito.

Devido ao baixo grau de cristalinidade do LDPE leva a uma permeabilidade de líquidos e gases maior no mesmo em comparação ao PTFE (87).

Através dos estudos de reações fotoquímicas, pudemos assumir previamente que o passo primário deste processo é a excitação do pentacarbonilferro seguida rapidamente pela saída do ligante CO da posição equatorial, conforme o mecanismo proposto abaixo:



Através de espectroscopia de i.v. e Moessbauer, detetamos a formação dos fotofragmentos  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ , obtidos provavelmente através das etapas (2) e (3). A formação do dímero  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  constatada através da etapa (4) foi detetada através de espectros Moessbauer em uma matriz de LDPE, podendo-se sugere

rir que a formação do diferroeneacarbonilo está diretamente relacionada a concentração do pentacarbonilferro no interior da matriz, de forma que o pentacarbonilferro residual reagirá com o tetracarbonilferro formando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

A utilização de matrizes poliméricas no estudo da fotofragmentação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  a temperatura ambiente leva a formação de fragmentos estáveis a temperatura ambiente. Em matriz de LDPE, estudamos a cinética de desaparecimento das absorções atribuídas como pertencentes ao  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Constatamos uma cinética de 1.ª ordem que nos levou a considerar que a irradiação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em LDPE leva a formação de uma única espécie o  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Entretanto, em PTFE foram atribuídas às absorções do i.v. na região das  $\nu(\text{C}=\text{O})$  como pertencentes a  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  presentes simultaneamente na matriz. Observamos também que em matrizes poliméricas, não ocorre a recombinação do monóxido de carbono com o fotofragmento tetracarbonílico formando o pentacarbonilferro, devido a difusão rápida do CO no interior da matriz. Deste modo, evitamos o que é denominado de "efeito de retículo" que é observado em matrizes de gases congelados (28). Foram medidos no CBPF espectros EPR, para verificar se após a irradiação com luz poderia haver a formação de radicais livres na cadeia polimérica. Entretanto, não foi observada nenhuma modificação do espectro. Após a irradiação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em LDPE, não foram observadas espécies paramagnéticas.

Com o intuito de testar a utilização de matrizes poliméricas no estudo de reações fotoquímicas de outros compostos carbonílicos, utilizamos as hexacarbonilas de metais de transição do grupo VIB. Entretanto deparamos com vários problemas: a sorção das hexacarbonilas metálicas em PTFE (principalmente) e em

LDPE, as reações fotoquímicas para a substituição das carbonilas por dienos e a constatação do(s) fotofragmento(s). Foram considerados dois fatores:

(1) Provável diferença dos parâmetros de solubilidade dos polímeros utilizados e das hexacarbonilas metálicas.

(2) Os ligantes butadieno e isopreno possuem uma alta sorção nas matrizes em relação a quantidade dos compostos carbonílicos. Esta concentração em excesso dos ligantes principalmente na matriz de LDPE, leva provavelmente a formação de uma mistura de compostos no interior da matriz do tipo  $(\eta^2\text{-dieno})M(\text{CO})_5$ ,  $(\eta^4\text{-dieno})M(\text{CO})_4$  e  $(\eta^2\text{-dieno})_2M(\text{CO})_4$  onde  $M = \text{Cr, Mo, W}$ .

Em conclusão, neste trabalho desenvolvemos uma nova técnica que faz uso de matrizes poliméricas no estudo de reações fotoquímicas de compostos carbonílicos de metais de transição sorvidos no interior da matriz e detetados através de espectroscopia de i.v. convencional. Os compostos quando obtidos no interior da matriz são estáveis ao ar e a temperatura ambiente. Com relação as matrizes de gases congelados, este trabalho demonstra que a nossa técnica tem a vantagem de dispensar o uso de equipamentos de alto vácuo e baixa temperatura, sem comprometer os resultados experimentais.

Como continuação deste trabalho, estamos estudando no CBPF, através de espectroscopia Moessbauer a fotofragmentação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em matriz de PTFE, com o intuito de confirmar as espécies  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  obtidas neste trabalho utilizando espectroscopia de i.v. Podemos também estudar o efeito de temperatura nos valores dos parâmetros Moessbauer de compostos carbonílicos obtidos no interior das matrizes de PTFE e LDPE.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) L. Mond, L. Langer e F. Quinke, J. Chem. Soc. 57, 749 (1890).
- (2) L. Mond e F. Quinke, J. Chem. Soc. 604 (1891).
- (3) E.A. Koerner von Gustorf e F.W. Grevels, Forstsch. Chem. Forsch. 13, 366 (1969).
- (4) C.R. Bock e E.A. Koerner von Gustorf, J. Photochem. 10, 221 (1977).
- (5) G.L. Geoffroy e M.S. Wrighton, "Organometallic Photochemistry", Academic Press, Inc. (London) LTD, 1977.
- (6) J. Danohue e A. Caron, Acta Crystal. 17, 663 (1964).
- (7) M.I. Davis e H.P. Hanson, J. Phys. Chem. 69, 3405 (1965).
- (8) W.F. Edgell, W.E. Wilson e R. Summitt, Spectrochim. Acta 863 (1963).
- (9) Y. Dartiguenave, M. Dartiguenave e H.B. Gray, Bulletin De La Societé Chimique de France 12, 4223 (1969).
- (10) E.W. Abel e F.G.A. Stone, Quart. Rev. Chem. Soc. 24, 498 (1970).
- (11) W. Strohmeier, Forstsch. Chem. Forsch. 10, 306 (1968).
- (12) L.O. Brockway, R.V.G. Ewens e M.W. Lister, Trans. Faraday Soc. 34, 1350 (1938).
- (13) W. Rüdorff e V. Hoffman, Z. Physik. Chem. B28, 351 (1935).
- (14) H.B. Gray e N.A. Beach, J. Am. Chem. Soc. 85, 2922 (1963).
- (15) M. Wrighton, H.B. Gray e G.S. Hammond, Mol. Photochem. 5, 165 (1973).
- (16) Rheilen, Gruhl, Hessling e Pfrengle, Annalen. 482, 161 (1930).
- (17) O.S. Mills e G. Robinson, Proc. Chem. Soc. 421 (1960).
- (18) H.D. Murdock e E. Weiss, Helv. Chim. Acta 45, 1156 (1962).
- (19) R. Petit e G.F. Emerson, Adv. Organometal. Chem. 1, 1 (1964).

- (20) E.A. Koerner von Gustorf, J. Buchkremer, Z. Pfeiffer e F.W. Grevels, *Angew. Chem.* 83, 249 (1971).
- (21) H.D. Murdoch e E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* 46(5), 1588 (1963).
- (22) M.J. Newlands e J.F. Ogilvie, *Can. J. Chem.* 49, 343 (1971).
- (23) R. Petit, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 1266 (1959).
- (24) D.F. Keeley e R.E. Johnson, *J. Inorg. Nuclear Chem.* 11, 33 (1959).
- (25) A.B. Callear e R.J. Oldmann, *Trans. Faraday Soc.* 63, 2888 (1967).
- (26) I.W. Stolz, G.R. Dobson e R. Sheline, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 3589 (1963).
- (27) I.W. Stolz, G.R. Dobson e R. Sheline, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1013 (1964).
- (28) M. Poliakoff e J.J. Turner, *J.C.S. Dalton* 1351 (1973).
- (29) M. Poliakoff, *J.C.S. Dalton* 218 (1974).
- (30) M. Poliakoff e J.J. Turner, *J.C.S. Dalton* 2276 (1974).
- (31) J.K. Burdett, *Coord. Chem. Rev.* 27, 1 (1978).
- (32) V.I. Goldansky e L.A. Korytko, "Applications of Mössbauer Spectroscopy", vol. I, R.L. Cohen, Academic Press, 1976.
- (33) G.G. de Barros, *Dissertação de Doutorado, Universidade de São Paulo*, 1982.
- (34) E. Koerner von Gustorf, D. Jaenicke e O.E. Polansky, *Angew. Chem. Int. Edit (Engl.)* 532 (1972).
- (35) J. Nasielski, P. Kirsch e L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.* 27, C13 (1971).
- (36) I. Fischler, M. Budzwait e E.A. Koerner von Gustorf, *J. Organometal. Chem.*, 105, 325 (1976).
- (37) D. Rietvelde e L. Wilputte-Steinert, *J. Organometal. Chem.* 118, 191 (1976).
- (38) M.A. Schroeder e M.S. Wrighton, *J. Organometal. Chem.* 74, C29 (1974).

- (39) D.J. Darensbourg, H.H. Nelson e M.A. Murphy, J. Am. Chem. Soc. 99, 896 (1977).
- (40) W. Strohmeier e Kl. Gerlach, Z. Naturforsch 15b, 9 (1960).
- (41) A.G. Massey e L.E. Orgel, Nature 191, 1387 (1961).
- (42) M.A. Graham, M. Poliakoff e J.J. Turner, J. Chem. Soc. A 2939 (1971).
- (43) W. Sheline, Chem. Ber. 94, 398 (1961).
- (44) D.R. Tyler e D. Petrylak, J. Organometal. Chem. 212, 389 (1981).
- (45) R.N. Perutz e J.J. Turner, J. Am. Chem. Soc., 97, 4800 (1975).
- (46) J.H. De Boer, Z. Phys. Chem., B14, 163 (1931).
- (47) R.H. Kellogg e R.G. Bennett, J. Chem. Phys., 41, 9042 (1964).
- (48) C.H. Nichols e P.A. Leermakers, Adv. Photochem. 8, 315 (1970).
- (49) G.H. Oster, J. Polym. Sci. 22, 185 (1956).
- (50) G.H. Oster e O. Shibata, J. Polym. Sci. 26, 233 (1957).
- (51) W. Cooper e M. Fieldem, J. Polym. Sci. 28, 442 (1958).
- (52) M.L. Miller, Can. J. Chem. 36, 303 (1958).
- (53) N. Geacintov, O. Stannet, E.W. Abrahamon e J.J. Hermans, J. Appl. Polym. Sci. 3, 54 (1960).
- (54) H. Kubota e Y. Ogiwara, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 12, 2809 (1974).
- (55) H. Ng e J.E. Guillet, Macromolecules 10, 866 (1977).
- (56) S. Tazuka e H. Kimura, J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed. 16, 497 (1978).
- (57) M.A. De Paoli, I.I. Tamashiro e F. Galembeck, J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed. 17, 391 (1979).
- (58) J.A. McIntyre, J. Phys. Chem. 74, 2403 (1970).
- (59) F. Galembeck, J. Polym. Sci., Polym. Let. Ed. 15, 107 (1977).

- (60) F. Galembeck, S.E. Galembeck, H. Vargas, C.A. Ribeiro, L.C. Miranda e C. Glizzon, em K.L. Mittal (Ed.), Surface Contamination, Plenum Press, New York, 54 (1979).
- (61) R.L. Moessbauer, Z. Physik 151, 124 (1958).
- (62) J.G. Stevens, V.E. Stevens, "Moessbauer Effect Data Index", Plenum Press, New York (1966).
- (63) N.N. Greenwood, T.C. Gibb, "Moessbauer Spectroscopy", Chapman e Hall Ltd., London (1971).
- (64) E.A. Koerner von Gustorf, F.W. Grevels e I. Fischler, "The Organic Chemistry of Iron", Academic Press Inc. (London) Ltd., 180 (1978).
- (65) M.A. De Paoli e C.F. Rodrigues, Química Nova 1, 16 (1978).
- (66) O.L. Alves, Dissertação de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1977.
- (67) P.A. Small, J. Appl. Chem. 3, 71 (1953).
- (68) R.B. Richards, Trans. Faraday Soc. 42, 10 (1946).
- (69) M. Bigorgne, J. Organometal. Chem. 24, 211 (1970).
- (70) B.I. Swanson, L.H. Jones, R.R. Ryon, J. Mol. Spectroscopy 45, 324 (1973).
- (71) P.S. Braterman, "Metal Carbonyl Spectra", Academic Press London New York, 24 (1975).
- (72) L.H. Jones, Spectrochim. Acta, 19, 329 (1963).
- (73) W.P. Griffith, J. Lewis e G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1775 (1959).
- (74) M.A. Busch e R.J. Clark, Inorg. Chem. 14, 219 (1975).
- (75) G. Davidson, Inorg. Chim. Acta 34, 596 (1969).
- (76) A.J. Rest, J.R. Sodeau e D.J. Taylor, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 651 (1978).
- (77) T. Boschi, P. Vogel e R. Roulet, J. Organomet. Chem. 133, C36 (1977).
- (78) C.W. Bird, R.C. Cookson e J. Hudec, Chem. Ind. 20 (1960).

- (79) J. Mantazaris e E. Weissberger, J. Am. Chem. Soc. 96, 1880 (1974).
- (80) A.A. Frost e R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", John Wiley, USA, 37 (1953).
- (81) V.V. Varilenko, E.R. Klinshpont, V.R. Milinchuk e L.I. Iskahov, Polym. Sci. USSR 22, 1939 (1980).
- (82) I.W. Stolz, G.R. Dobson e R.K. Sheline, Inorg. Chem. 2, 1264 (1963).
- (83) F. Galembeck, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 16, 3015 (1978).
- (84) F. Galembeck, C.C. Ghizoni, C.A. Ribeiro, H. Vargas e L.C.M. Miranda, J. Appl. Polym. Sci. 25, 1427 (1980).
- (85) M.A. De Paoli, S.M. de Oliveira e F. Galembeck, J. Organometal. 193, 105 (1980).
- (86) M.A. De Paoli, J. Macromol. Sci. Chem. A16, 251 (1981).
- (87) A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, Moscow, 1978.