

Universidade Estadual de Campinas



Instituto de Química

Departamento de Química Inorgânica

Tese de Doutorado

Organometálico $[MnCp(CO)_3]$ ocluído em zeólito Y

Autor: Ricardo Forner

Orientador: Prof. Dr. Gilson Herbert Magalhães Dias

Campinas \ 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

F768o Forner, Ricardo.
Organometálico [MnCp(CO)₃] ocluído em zeólito Y /
Ricardo Forner. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: Gilson Herbert Magalhães Dias.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Química.

1. Organometálico. 2. Infravermelho. 3. Zeólito.
I. Dias, Gilson Herbert Magalhães. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Organometallic compound [MnCp(CO)₃] occluded in zeolite Y

Palavras-chaves em inglês: Organometallic, Infrared, Zeolite

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Gilson Herbert Magalhães Dias (orientador), Antonio Eduardo Mauro (IQ-UNESP), Yoshio Kawano (IQ-USP), Claudio Airoidi (IQ-UNICAMP), Oswaldo Luiz Alves (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 16/12/2008

Dedico essa tese ao Professor Eduardo Joaquim de Souza Vichi (in memorian) e aos meus pais Celso e Martha

Agradecimentos

- A Deus pelo dom da vida.
- Ao Professor Eduardo Joaquim de Souza Vichi (in memorian), pela orientação, confiança, por sua amizade e inspiração.
- Ao professor Gilson, pela ajuda, orientação, confiança, paciência e dedicação.
- Aos professores Edson Stein e Regina Buffon, pelo ótimo convívio.
- Aos amigos de laboratório; Deuma, Ernesto, Ari, Vanderlei, Cíntia e Sandra.
- Aos amigos Renato, Martin, Gaúcho, Kléber e Chico.
- A querida Karen Eloise, pela paciência e cooperação.
- À FAPESP, pelo suporte financeiro.
- A todos que, de uma maneira ou de outra, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

<p>Dados Pessoais</p>	<p>Rua Capitão João Xavier da Costa, 91 Vl. Rossi, Jundiaí – SP 13218-550 e-mail: ricardo.fornier@terra.com.br Data de nascimento: 23/08/1974 Telefone: (11) 45263513, (11) 95956418</p>
<p>Formação</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Doutorando em Química 2003 – 2008 Universidade Estadual de Campinas • Mestre em Química na sub-área de inorgânica 2000-2003 Universidade Estadual de Campinas • Licenciado em Química 1996-2001 Universidade Estadual de Campinas • Bacharel em Química 1996-1999 Universidade Estadual de Campinas • Técnico Químico 1991-1994 Centro Universitário Padre Anchieta, Jundiaí - SP
<p>Idiomas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Inglês Nível Intermediário
<p>Atividades Didáticas</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Professor 2008 – Atual: Faculdade Pitágoras, Jundiaí - SP 2006- 2007: Instituto Japi de Ensino Superior, Jundiaí - SP
<p>Experiência em</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Análise e interpretação de espectros de infravermelho, oclusão de organometálicos em zeólitos e vidros porosos. Reações intrazeolíticas.

Informática	Windows, Word, Origin, Power Point e Internet.
Projetos desenvolvidos	<ul style="list-style-type: none"> • Projeto de Mestrado: “Complexo (η^6-benzeno)cromotricarbonil ocluído em zeólitos M⁺Y (M⁺ = H⁺, Li⁺, Na⁺, Cs⁺)”. • Projeto de Iniciação Científica: “Reações de Mo(CO)₆ ocluído em vidro poroso Vycor (PVG)”.
Trabalhos publicados	<i>Thermal Decomposition of (η^6-Benzene)tricarbonylchromium(0) Inside the α-Cages of the Na₅₆Y Zeolite</i> , Journal of the Brazilian Chemical Society, Volume 15, Number 1, 2004, p. 1.
Trabalhos apresentados em congressos	<p>29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindoia, SP – Maio de 2006.</p> <p>28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG – Maio de 2005.</p> <p>27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, Ba – Maio de 2004.</p> <p>35th International Conference on Coordination Chemistry, The University of Heidelberg, Germany – Julho 2002.</p> <p>25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG – Maio de 2002.</p> <p>24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG – Maio de 2001.</p>

Resumo

ORGANOMETÁLICO [MnCp(CO)₃] OCLUÍDO EM ZEÓLITO Y

Esta tese teve como objetivo o estudo dos efeitos estéricos e eletrônicos dos zeólitos faujasita HY, LiY, NaY e CsY na estrutura, reatividade e comportamento térmico do organometálico [MnCp(CO)₃]ocluído. As diversas formas alcalinas do zeólito Y foram preparadas por troca iônica no zeólito Na₅₆Y comercial e os estudos das interações, do comportamento térmico e da reatividade do complexo ocluído nos zeólitos foram feitos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um sistema especialmente construído para essa finalidade. O organometálico [MnCp(CO)₃] adsorvido nos zeólitos apresentou, no mínimo, cinco bandas nos espectros FTIR, que foram atribuídas a diferentes sítios de ancoramentos localizados na superfície e na supercavidade. A decomposição do convidado ocluído ocorre com velocidades maiores nos sítios de ancoramento que possuem interações cátion-carbonila mais fracas. Os espectros obtidos para a oclusão do organometálico em zeólitos parcialmente hidratados mostraram que as interações carbonilas-cátions no zeólito parcialmente hidratado são tão intensas quanto às interações do convidado no hospedeiro desidratado. Os cálculos computacionais, que simularam as interações entre o zeólito e o organometálico, forneceram informações sobre energias de interações, comprimentos e ângulos de ligação. Os espectros simulados exibiram bandas de estiramentos de carbonilas próximas às bandas dos espectros obtidos experimentalmente.

Abstract

ORGANOMETALLIC COMPOUND $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ OCCLUDED IN ZEOLITE Y

This thesis aimed to study the steric and electronic effects of faujasita zeolites HY, LiY, NaY and CsY on the structure, reactivity and thermal behavior of $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ organometallic compound occluded. Various alkaline forms of zeolite Y were prepared by ion exchange in the zeolite Na_{56}Y . Study of the interactions, the thermal behavior and reactivity of the organometallic compound occluded in zeolites were done using FTIR spectroscopy in a system especially constructed for this purpose. The FTIR spectra of $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ compound adsorbed in zeolites displays at least 5 bands that were attributed to different anchoring sites located on the surface and in the supercages. The decomposition of the occluded guest was faster in the anchoring sites where the interactions cation-carbonyl were weaker. The occluded organometallic spectra in partially hydrated zeolites have showed the same strength for carbonyl-cation and water-cation interactions. The computational calculations, that have simulated the interactions of the organometallic with zeólito, provided information on interaction energy, lengths and angles of bonds. The simulated spectra have showed carbonyl stretching bands in similar way to experimental spectra.

Índice de Tabelas

		página
TABELA 1	Dados das trocas iônicas realizadas no zeólito NaY	27
TABELA 2	Estiramento ν_{CO} do $[MnCp(CO)_3]$ em diversos solventes e suportes	31
TABELA 3	Quantidade aproximada do organometálico $[MnCp(CO)_3]$ por cavidade nos zeólitos Y	33
TABELA 4	Sítios de ancoramento do $[MnCp(CO)_3]$ adsorvido no zeólito NaY	38
TABELA 5	Sítios possibilidades de interação do organometálico de manganês com os cátions extra-estruturais de uma cavidade zeolítica	50
TABELA 6	Porcentagem em massa obtida na determinação de oxigênio, sódio, alumínio, silício e manganês por EDS. A análise foi feita para seis pontos diferentes da amostra	74
TABELA 7	Porcentagem em número de átomos obtida na determinação de oxigênio, sódio, alumínio, silício e manganês por EDS. A análise foi feita para seis pontos diferentes da amostra	74
TABELA 8	Comprimentos e ângulos de ligações determinados por difração de raios – X e cálculo computacional para $[MnCp(CO)_3]$	88
TABELA 9	Posições das bandas de estiramentos CO dos espectros FTIR calculados e obtidos experimentalmente para o sistema $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY	90
TABELA 10	Comprimentos e ângulos de ligação obtidos pelos cálculos moleculares do organometálico de manganês nos sítios 2, 3, e 4	93
TABELA 11	Comprimentos e ângulos de ligações do fragmento zeolítico	95
TABELA 12	Comprimentos de ligações experimentais e calculados do composto em fase gasosa e nos sites 2 e 4	98
TABELA 13	TABELA 13. Posições das bandas de estiramentos CO dos espectros FTIR calculados e obtidos experimentalmente para o sistema $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY	100

TABELA 14	Comprimentos de ligações calculados do composto de manganês em fase gasosa e para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sitio 2	101
TABELA 15	Comprimentos de ligações calculados do composto de manganês em fase gasosa e para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sitio 4	102
TABELA 16	Cálculos das energias de interação do organometálico com apenas o cátion e o fragmento zeolítico	108
TABELA 17	Valores das energias de interação calculados para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ nos sitio 2 e 4	109

Índice de Figuras

		página
FIGURA 1	Tetraedros TO ₄ e o anel de seis membros	1
FIGURA 2	FIGURA 2: Unidades construtoras do Zeólito tipo faujasita (FIGURA adaptada da referência 11)	5
FIGURA 3	Cavidades do zeólito faujasita são vistas longitudinalmente com seus respectivos diâmetros internos (FIGURA adaptada da referência 1)	6
FIGURA 4	Estrutura dos clusters de Ru confinados no zeólito	7
FIGURA 5	Ftalocianina de ferro encapsulada em zeólito Y	9
FIGURA 6	Espectros no infravermelho de M(CO) ₆ (M = Cr, Mo, W) recém ocluídos em zeólito NaY (adaptado da referência 28)	11
FIGURA 7	Sítio de ancoramento dos complexos M(CO) ₆ zeólito Na ₅₆ Y	12
FIGURA 8	Espectros no infravermelho de M(CO) ₆ (M = Cr, Mo, W) ancorados em zeólito NaY (adaptado da referência 28)	12
FIGURA 9	Esquema da reação entre o FeCp ₂ e o zeólito HY (adaptado da referência 32)	14
FIGURA 10	Interações de uma molécula de CO com um cátion extra – estrutural e com a estrutura zeolítica (adaptado da referência 41)	17
FIGURA 11	Localização e orientação do ferroceno dentro da cavidade do zeólito NaY	18
FIGURA 12	Cela de FTIR para carga de reagentes e tratamento térmico em sítio	21
FIGURA 13	Espectro FTIR na região dos ν _{OH} do zeólito HY desidratado	28
FIGURA 14	Difratogramas dos zeólitos NaY, LiY, NH ₄ Y e CsY	29
FIGURA 15	Espectros FTIR do [MnCp(CO) ₃] em; (a) CCl ₄ , (b) KBr, (c) NaA e (d) NaY	30
FIGURA 16	Sobreposição de orbitais na ligação metal carbonilas; (a) ligação σ (CO para o metal) (B) retrodoação (metal para o carbono) (FIGURA retirada da referência 63)	31
FIGURA 17	Esquema da abertura de uma supercavidade do zeólito Y e de uma molécula de [MnCp(CO) ₃]	32

FIGURA 18	Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído em NaY; (a) adição do organometálico, (b) após a obtenção de a, sistema aquecido a 80 °C por 1,5 h, (c) após a obtenção de b, sistema aquecido a 120 °C por 4 h e (d) após a obtenção de c, sistema aquecido a 120 °C por 8 h	34
FIGURA 19	Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído em NaY; (a) 120 °C por 8 h, (b) após a obtenção de a, sistema aquecido a 180 °C por 6 h, (c) após a obtenção de b, sistema aquecido a 230 °C por 5 h	36
FIGURA 20	Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY; (a) organometálico recém ocluído, (b) 120 °C por 8 e (c) 230 °C por 5 h	37
FIGURA 21	Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) 200 °C por 4h, (b) após a obtenção de a, sistema aquecido a 200 °C por 2h, (c) após a obtenção de b, sistema aquecido a 230 °C por 1,5 h, (d) após a obtenção de c, sistema aquecido a 230 °C por 2 h	38
FIGURA 22	Espectros FTIR do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY antes e após o tratamento térmico sob vácuo estático	39
FIGURA 23	Organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) adsorvido em NaA, (b) sistema submetido a vácuo dinâmico por 14 horas	40
FIGURA 24	Organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) impregnado em NaY, (b) sistema submetido a vácuo dinâmico por 14 horas	41
FIGURA 25	Espectro FTIR, na região dos ν_{CH} , da triciloexilfosfina adsorvida no zeólito NaY	42
FIGURA 26	Espectros FTIR na região dos ν_{CO} ; (a) sistemas $\{[\text{MnCp}(\text{CO})_3], [\text{PCy}_3]\}$ -NaY, (b) $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY	43
FIGURA 27	Espectros FTIR na região dos ν_{CO} ; (a) sistema $\{[\text{MnCp}(\text{CO})_3], [\text{PCy}_3]\}$ -NaY, (b) sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY aquecido a 160 °C por 5h	44
FIGURA 28	Espectros FTIR de uma pastilha do zeólito carregada com quantidades crescentes de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$	45
FIGURA 29	Espectros FTIR do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em NaY; (a) teor baixo e (b) teor alto	45
FIGURA 30	Gráfico que relaciona a razão entre as intensidades das bandas em 2006 e 2029 cm^{-1} em função das adições de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$	46
FIGURA 31	Espectros FTIR do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) impregnado no zeólito hidratado por meio de solução de diclorometano, (b) impregnado no zeólito desidratado por meio de sublimação	48

FIGURA 32	Cátions do sítio SII na supercavidade dispostos em um arranjo tetraédrico (adaptado da referência 65)	48
FIGURA 33	Modelos de ancoramento para o $[MnCp(CO)_3]$ em NaY	51
FIGURA 34	Após tratamento térmico a 230 °C, mudanças espectrais são apresentadas pelo sistema $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY em presença de água. Espectros FTIR obtidos ao longo de 80 minutos	52
FIGURA 35	Espectros FTIR obtidos na região da banda em 1640 cm^{-1} referente à deformação da água, δ_{OH} . Adsorção progressiva de água em zeólito NaY	53
FIGURA 36	Espectros FTIR do sistema $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY; (a) obtido antes da adição de água, (b) obtido após a adição de água e (c) após a obtenção de b o sistema foi aquecido a 150 °C sob vácuo dinâmico para eliminação da água adsorvida	53
FIGURA 37	Modelo de ancoramento para o $[MnCp(CO)_3]$ em NaY no Sítio 4	54
FIGURA 38	Deconvolução do espectro FTIR obtido antes da adição de água no sistema $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY	55
FIGURA 39	Deconvolução do espectro FTIR obtido após a adição de água no sistema $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY	55
FIGURA 40	Espectros FTIR do $[MnCp(CO)_3]$; (a) impregnado no zeólito parcialmente hidratado por meio de solução de éter etílico, (b) impregnado no zeólito parcialmente hidratado por meio de solução de éter butílico	57
FIGURA 41	Curvas termogravimétricas; (a) organometálico de manganês; (b) mistura mecânica $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaA	58
FIGURA 42	Derivadas das curvas termogravimétricas da FIGURA 41: (a) mistura $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaA, (b) $[Mn(Cp)(CO)_3]$	59
FIGURA 43	Curvas termogravimétricas; (a) zeólito NaY; (b) mistura mecânica $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY	60
FIGURA 44	Derivadas das curvas termogravimétricas da FIGURA 43: (a) zeólito NaY, (b) mistura mecânica $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY	60
FIGURA 45	Derivadas das curvas termogravimétricas; (a) mistura mecânica $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY, (b) sistema $\{MnCp(CO)_3\}$ -NaY obtido pela sublimação do organometálico no zeólito desidratado	62
FIGURA 46	Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, do organometálico $[MnCp(CO)_3]$ ocluído em $H_{56}Y$; (a) adição do $[Mn(Cp)(CO)_3]$, (b) após a obtenção de a, sistema aquecido a 120 °C por 2,5 h, (c) após a obtenção de b, sistema aquecido a 160 °C por 2 h e (d) após a obtenção de c,	64

	sistema aquecido a 160 °C por mais 1 h e (e) após a obtenção de d, sistema aquecido a 200 °C por 2 h	
FIGURA 47	Espectro FTIR, na região dos ν_{OH} ; (a) zeólito desidratado, (b) adição do organometálico (teor alto), (c) após a obtenção de b, sistema aquecido, sob vácuo dinâmico, a 120 °C por 12 h, (d) após a obtenção de c, sistema aquecido a 300 °C por 1h	65
FIGURA 48	Espectros FTIR do zeólito CsY carregado com teores crescentes de $[Mn(Cp)(CO)_3]$	67
FIGURA 49	Espectros FTIR do $[Mn(Cp)(CO)_3]$ em CsY; (a) teor baixo (ampliado) e (b) teor alto	67
FIGURA 50	Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico do $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -CsY; (a) sistema aquecido a 120 °C por 1 h, (b) após obtenção de a o sistema foi aquecido a 180 °C por 18 h e (c) após obtenção de b o sistema foi aquecido a 230 °C por 5,5 h	68
FIGURA 51	Espectros FTIR de uma pastilha do zeólito LiY carregada com teores crescentes de $[Mn(Cp)(CO)_3]$	69
FIGURA 52	Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico do $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -LiY; (a) sistema aquecido a 120 °C por 8 h, (b) após obtenção de a, sistema aquecido 180 °C por 1h, (c) após obtenção de b, sistema aquecido 230 °C por 1 h e (d) após obtenção de c, sistema aquecido 230 °C por 2 h	70
FIGURA 53	Organometálico $[Mn(Cp)(CO)_3]$ nos zeólitos HY, NaY, LiY e CsY	71
FIGURA 54	Esquema de uma supercavidade mostrando cátions de tamanhos diferentes ocupando os sítios SII	72
FIGURA 55	Micrografia do sistema do $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY tratado termicamente. Os seis pontos ilustrados foram escolhidos para a análise de EDS	74
FIGURA 56	Micrografia obtida para o sistema $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY tratado termicamente, ponto 3 da amostra	75
FIGURA 57	Visualizações para os teores de oxigênio, sódio, alumínio, silício e manganês determinados no ponto 3 da amostra	75
FIGURA 58	Possíveis distribuições do $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY nas cavidades do zeólito Y, com teor igual a um organometálico por cavidade; (a) distribuição uniforme em todas as supercavidades, (b) distribuição não uniforme, as cavidades próximas à superfície externa são ocupadas e as demais cavidades permanecem vazias, (c) distribuição aleatória do convidado no zeólito, (d) distribuição em que as cavidades próximas à superfície externa são preferencialmente ocupadas e as cavidades mais distantes	77

	são parcialmente ocupadas	
FIGURA 59	Espectros FTIR do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em zeólito NaY; (a) impregnado por meio de sublimação no zeólito desidratado, (b) impregnado por meio de sublimação no zeólito parcialmente hidratado, (c) impregnado por meio de solução de diclorometano no zeólito parcialmente hidratado e (d) impregnado por meio de sublimação no zeólito desidratado, espectro obtido após tratamento térmico a $180\text{ }^\circ\text{C}$ em vácuo dinâmico por 2 horas	79
FIGURA 60	Espectros FTIR obtidos após sucessivas adições de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY parcialmente hidratado. Zeólito contendo cerca de 2 moléculas de água por cavidade e aproximadamente 3 moléculas de organometálico para duas supercavidades	81
FIGURA 61	Espectros FTIR (região dos estiramentos OH da água) obtidos após sucessivas adições de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY parcialmente hidratado. Zeólito contendo cerca de 2 moléculas de água por cavidade e aproximadamente 3 moléculas de organometálico para cada duas supercavidades	83
FIGURA 62	Espectros FTIR na região dos estiramentos OH da água; (a) adição de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY desidratado e (b) adição de água	85
FIGURA 63	Espectros FTIR obtidos após hidratação do zeólito NaY contendo cerca de 1 molécula de organometálico por cavidade; (a) adição de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY desidratado, (b) espectro obtido após 10 minutos da abertura da cela, (c) espectro obtido após 20 minutos da abertura da cela, (d) espectro obtido após 40 minutos da abertura da cela e (e) espectro obtido após 160 minutos da abertura da cela	87
FIGURA 64	Sítios de ancoramento do organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ocluído nas supercavidades do zeólito NaY	89
FIGURA 65	Modelos calculados que representam os sítios de ancoramento do composto $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ocluído nos zeólito NaY	89
FIGURA 66	Espectros FTIR experimentais e calculados do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY: (a) espectro experimental obtido após tratamento térmico a $120\text{ }^\circ\text{C}$, (b) espectro experimental obtido após tratamento térmico a $230\text{ }^\circ\text{C}$, (c) espectro calculado para o sítio 4, (d) espectro calculado para o sítio 3, (e) espectro calculado para o sítio 2. Os números próximos às bandas e espectros indicam os sítios correspondentes	91
FIGURA 67	Esquema dos cátions dos tipos I e II coordenados nos oxigênios da rede zeolítica	92

FIGURA 68	Estrutura do fragmento zeolítico adotado	95
FIGURA 69	Modelos de sítios de ancoramentos formados pelo o organometálico e o fragmento zeolítico com o cátion Na^+ ($\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$) antes de efetuar-se a otimização da geometria e a simulação dos espectros no infravermelho	96
FIGURA 70	Modelo de sítio de ancoramento formado pelo organometálico e o fragmento zeolítico (sítio 5)	97
FIGURA 71	Espectros FTIR experimentais e calculados do $\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3$: (a) espectro calculado do organometálico de manganês, (b) espectro calculado para o organometálico no sítio 2, (c) espectro calculado para o organometálico no sítio 4, (d) espectro obtido experimentalmente após tratamento térmico sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ a $120\text{ }^\circ\text{C}$, (e) espectro obtido experimentalmente após tratamento térmico sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ a $230\text{ }^\circ\text{C}$	99
FIGURA 72	Espectros no infravermelho simulados para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 2	103
FIGURA 73	Espectros no infravermelho simulados para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 4	104
FIGURA 74	As cargas de Mulliken e a identidade dos cátions coordenados aos fragmentos zeolíticos nos sítios 2 e 4	105
FIGURA 75	Distância entre os cátions dos fragmentos zeolíticos e as carbonilas interativas	106
FIGURA 76	Sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 4, após a otimização da geometria	107
FIGURA 77	Sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ com uma, duas e três moléculas de água, após a otimização da geometria	111

ÍNDICE GERAL

	página
1. Introdução.....	1
1.2 Zeólitos ácidos.....	2
1.3 Usos dos zeólitos.....	3
1.4 Zeólitos faujasita.....	4
1.5 Compostos ocluídos em zeólitos.....	6
1.6 Organometálicos ocluídos em zeólitos.....	10
1.7 Modelos em cálculos computacionais para a caracterização de interações entre zeólitos e hospedeiros.....	15
2. Objetivos.....	19
3. Parte experimental.....	20
3.1 Troca dos cátions intrazeolíticos.....	20
3.2 Sistema utilizado para o acompanhamento das interações, comportamento térmico e reatividade dos organometálicos ocluídos nos zeólitos Y.....	20
3.3 Preparação do zeólito HY.....	21
3.4 Pré-tratamento (desidratação) dos zeólitos e impregnação com organometálicos de metal carbonilas e triciloexilfosfina. Obtenção dos espectros no infravermelho.....	22
3.5 Teor do organometálico [MnCp(CO) ₃] por cavidade nos zeólitos Y.....	23
3.6 Adição de água em zeólitos Y.....	23

3.7	Termogravimetria.....	24
3.8	Microscopia eletrônica de varredura.....	24
3.9	Cálculos computacionais.....	24
4.	Resultados e discussões.....	26
4.1	Troca iônica e caracterização dos zeólitos NaY, HY, LiY e CsY.....	26
4.2	Adsorção de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em NaY e obtenção dos espectros no infravermelho.....	29
4.3	Teor do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ por supercavidade nos zeólitos Y.....	33
4.4	Tratamento térmico do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em zeólito NaY	34
4.5	Natureza dos sítios de ancoramento.....	39
4.6	Evidência do ancoramento do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ nas supercavidades do zeólito NaY (sítios 2, 3 e 4).....	56
4.7	Adsorção e tratamento térmico de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em HY.....	63
4.8	Adsorção de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em CsY.....	66
4.9	Adsorção de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em LiY.....	69
4.10	Comparação entre os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -HY, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -LiY, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -CsY.....	70
4.11	Análise de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY.....	73
4.12	Adsorção de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em zeólito parcialmente hidratado.....	78
4.13	Cálculos computacionais.....	88

5.	Conclusão.....	112
6.	Referências bibliográficas.....	113

1. Introdução

1.1 Zeólitos

O termo “zeólito” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades particulares como troca iônica, e adsorção e dessorção de água. Esta última propriedade deu origem ao vocábulo zeólito derivado de duas palavras gregas: *zeo*; que ferve; e *lithos*: pedra.¹

Os zeólitos são aluminossilicatos formados por esqueletos cristalinos compostos por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 (T= Si, e Al) unidos entre si através de átomos de oxigênio (FIGURA 1). Os tetraedros constituídos de silício e oxigênio são eletricamente neutros, quando estão conectados entre si em uma rede tridimensional como a do quartzo, SiO_2 . A substituição do silício de valência IV por alumínio (III) no zeólito origina um desbalanceamento de carga. Para preservar a neutralidade global cada tetraedro AlO_4 necessita de uma carga positiva fornecida pelos cátions extra-estruturais dentro do zeólito, que são mantidos por meio de forças eletrostáticas.²

Os tetraedros TO_4 podem ser ligados entre si compartilhando um, dois, três ou até quatro dos átomos de oxigênio das extremidades para formarem uma variedade de estruturas. Dois tetraedros ligados por um átomo de oxigênio são, geralmente, ilustrados por uma linha reta, que representa um oxigênio em ponte unindo as duas unidades tetraédricas. Dessa maneira, seis tetraedros ligados são representados por um hexágono, denominado anel de seis membros 6MR (FIGURA 1).

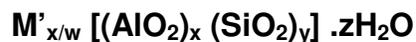


FIGURA 1: Tetraedros TO_4 e o anel de seis membros.

A estrutura dos zeólitos possui canais e cavidades de dimensões moleculares, que resulta em uma área superficial interna extremamente grande em relação à superfície externa. Esse tipo de estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Esta transferência é limitada pelo diâmetro dos canais do zeólito, onde moléculas com dimensões compatíveis com os canais e cavidades podem entrar e sair do espaço intracristalino.¹

Os zeólitos podem possuir poros extras grandes (diâmetro maior que 0,9 nm), poros grandes (diâmetro entre 0,6 e 0,9 nm), poros médios (diâmetro entre 0,5 e 0,6 nm) e poros pequenos (diâmetro entre 0,3 e 0,5 nm).¹

Os cátions e moléculas de água são localizados no espaço intracristalino destes aluminossilicatos. A fórmula química por cela unitária pode ser escrita como:



onde M' é um cátion de valência w , z é o número de moléculas de água e a soma de x e y é igual ao número de tetraedros TO_4 por cela unitária.¹

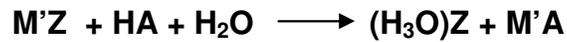
A água presente nas cavidades dos zeólitos naturais e sintéticos desempenha um papel importante,^{3, 4} pois as propriedades de catálise e adsorção estão, em geral, intimamente relacionadas com o seu teor nos aluminossilicatos.

Uma das características mais importantes dos zeólitos é sua capacidade de troca total ou parcial dos cátions extra estruturais, geralmente Na^+ e K^+ , por outros cátions. A troca iônica proporciona mudanças importantes na acidez, capacidade de adsorção e estabilidade térmica.

1.2 Zeólitos ácidos

Os zeólitos sódicos e potássicos são inativos em reações de catálise ácida. Já os zeólitos ácidos, quando o cátion alcalino é substituído por H_3O^+ , apresentam uma grande atividade catalítica.^{4, 5} Segundo McDaniel e colaboradores⁶, os zeólitos ácidos

podem ser preparados pelo método direto ou indireto. No método direto o zeólito ácido (HZ) é preparado por meio de troca iônica com uma solução ácida (HA):



No método indireto, o zeólito com cátions extra-estruturais M' é primeiramente convertido, por troca iônica, em NH₄Z (zeólito com cátions extra-estruturais NH₄⁺). Por meio de aquecimento o cátion amônio decompõe-se para originar o zeólito ácido:



Normalmente, prefere-se o método indireto para a obtenção do zeólito ácido, pois a troca iônica em soluções ácidas pode levar à desaluminação com a perda da cristalinidade do material.¹

1.3 Usos dos zeólitos

A) Agentes desidratantes

Os zeólitos possuem moléculas de água ocluídas e coordenadas aos cátions extra-estruturais. Quando são desidratados por aquecimento sob vácuo, esses materiais podem ser utilizados como agente desidratantes.¹

B) Trocadores iônicos

Os cátions extra-estruturais do zeólito podem ser trocados por outros cátions contidos em uma determinada solução. Dessa maneira, o zeólito NaA pode trocar cátions Na⁺ por Mg²⁺ e Ca²⁺ no emprego do amolecimento de água dura, que era feito preferencialmente por fosfatos, como tripolifosfato de sódio (Na₅P₃O₁₀). Estes compostos têm sido substituídos por zeólitos, pois os fosfatos estimulam o crescimento de algas em águas.²

A troca iônica pode produzir modificações importantes na acidez de Lewis, capacidade de adsorção e estabilidade térmica. Por exemplo, trocando-se sódio por potássio no NaA a adsorção de O₂ diminui consideravelmente. Propano é adsorvido no CaA, mas não é em NaA.²

A capacidade de troca iônica também tem sido aproveitada na utilização de alguns zeólitos como suportes de fertilizantes, drogas medicinais e dejetos radioativos.¹

c) *Catalisadores e suporte de catalisadores*

Os zeólitos utilizados como catalisadores apresentam várias propriedades importantes encontradas em catalisadores amorfos tradicionais. A presença de cavidades nos zeólitos proporciona uma grande área superficial interna, que pode acomodar mais moléculas do que uma massa equivalente de um catalisador amorfo. Os zeólitos são cristalinos e podem ser preparados com reprodutibilidade. Numerosos processos industriais de refinação, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitos. A substituição dos catalisadores convencionais em diversos processos é devido a uma melhor atividade catalítica e seletividade apresentadas pelos zeólitos. Estas propriedades estão relacionadas a uma maior acidez e à estrutura cristalina pelos poros e canais, que selecionam geometricamente os reagentes, produtos e estados de transição menores.¹

1.4 Zeólitos faujasita

Dentre os diferentes tipos de aluminossilicatos, os zeólitos do tipo faujasita (zeólitos X e Y) constituem os principais materiais porosos descritos na literatura.⁷

Os zeólitos do tipo faujasita são aluminossilicatos cristalinos com cela unitária de fórmula $M'_n[(SiO_2)_{192-n}(AlO_2)_n].zH_2O$. A proporção entre silício e alumínio (Si/Al) na sua composição pode variar de 1 a 100, enquanto os cátions extra-estruturais M'^+ compensam as cargas negativas geradas por AlO_4^- . Os cátions extra-estruturais do zeólito sintetizado podem ser trocados por cátions de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou próton, sem modificação da estrutura zeolítica. Para se obter, efetivamente, um material poroso é necessário a retirada das moléculas de água ocluídas nas

cavidades do zeólito. A desidratação não altera a estrutura cristalina, mas somente modifica a distribuição dos cátions extra-estruturais.^{8, 9, 10}

As redes de anéis de 4 e 6 membros são construídas por tetraedros de SiO_4 ou AlO_4 ligados por meio de pontes de oxigênio formando as sodalitas (FIGURA 2), que são as unidades construtoras da estrutura do zeólito. Essas unidades estão ligadas através dos duplos anéis de 6 membros (FIGURA 2). O arranjo espacial forma cavidades esféricas, que são denominadas supercavidades ou cavidades α . A supercavidade possui 1,3 nm de diâmetro interno médio, que pode ser acessada através de quatro janelas circulares com diâmetro de 0,75 nm (FIGURA 2).^{8, 9, 10}

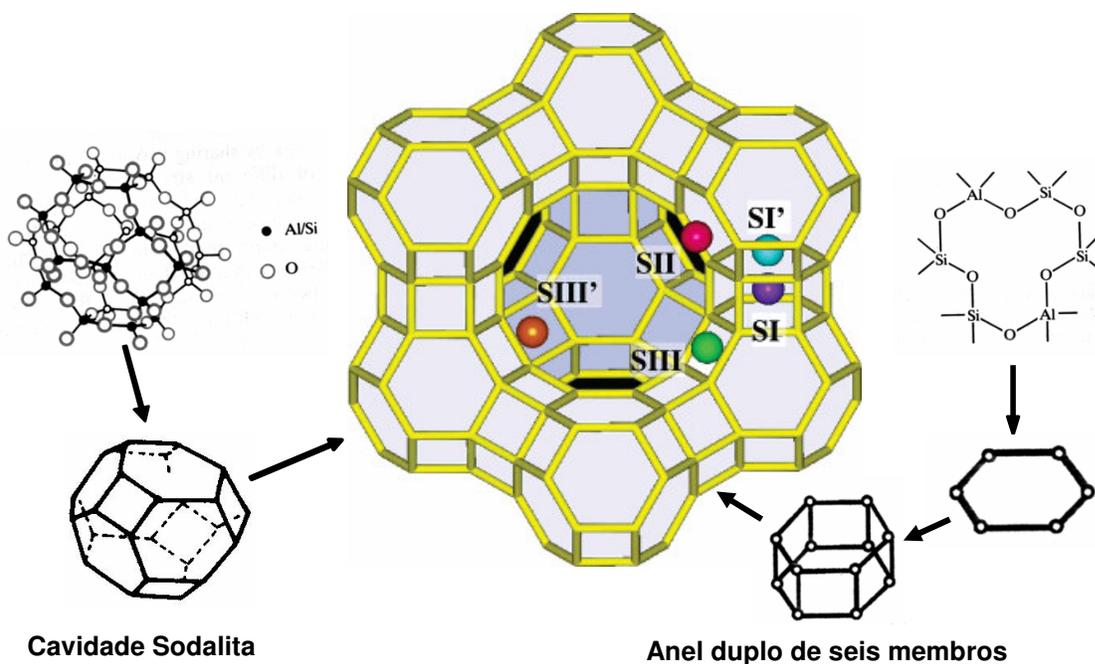


FIGURA 2: Unidades construtoras do Zeólito tipo faujasita (FIGURA adaptada da referência 11).

Além das supercavidades, os zeólitos faujasita (X e Y) possuem as cavidades sodalitas ou cavidades β e os anéis duplos de seis membros. As cavidades sodalitas apresentam um diâmetro interno de 0,6 a 0,7 nm, e estão conectadas as supercavidades por meio de aberturas de 0,22 nm de diâmetro (FIGURAS 2 e 3). Os anéis duplos de seis membros, onde as cavidades sodalitas estão acopladas, têm um diâmetro interno de cerca de 0,25 nm (FIGURAS 2 e 3).¹²

Os cátions M' ocupam os sítios SI, SI', SII e SIII (FIGURA 2), de acordo com o número de cargas negativas compensadas do zeólito. O sítio SI está localizado dentro do prisma hexagonal, enquanto o sítio SI' se encontra nas cavidades sodalita e ocupa o centro do anel de 6 membros pertencente à cavidade sodalita e ao prisma hexagonal. Os sítios SII e SIII localizam-se, respectivamente, no centro dos anéis de 6 e 4 membros dentro da supercavidade.

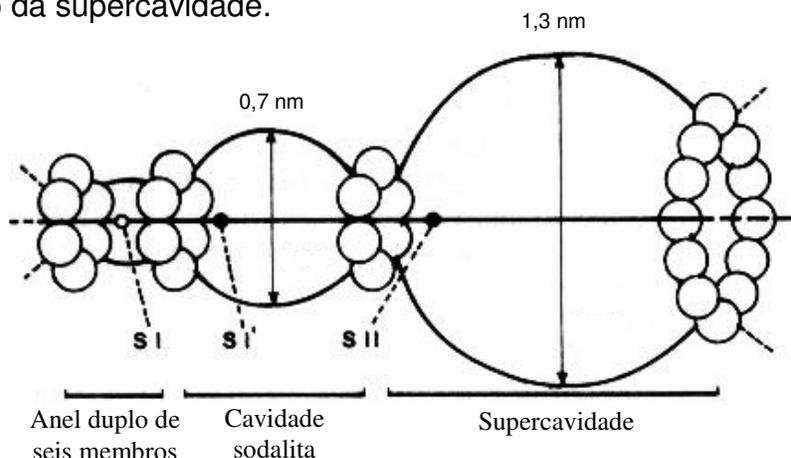


FIGURA 3. Cavidades do zeólito faujasita são vistas longitudinalmente com seus respectivos diâmetros internos (FIGURA adaptada da referência 1).

Os cátions extra-estruturais interagem principalmente pela energia coulômbica com três e quatro átomos de oxigênio nos anéis de seis e quatro membros, respectivamente. Após a desidratação, os cátions dispostos no interior da supercavidade podem ser considerados coordenativamente insaturados. Enormes campos eletrostáticos estão associados a esses sítios catiônicos, que podem efetivamente polarizar os convidados encapsulados para torná-los susceptíveis a reações.¹³

1.5 Compostos ocluídos em zeólitos

A incorporação de vários materiais nas cavidades dos zeólitos tem sido realizada para modificar as propriedades dos convidados e do hospedeiro (zeólito).¹⁴ Qualquer conhecimento adquirido neste campo é fundamental para entender sistemas químicos que atuam, por exemplo, em catálise como seletividade de tamanho e forma,

reconhecimento molecular, ou formação de aglomerados dentro de novos materiais sólidos.

Sabe-se, que moléculas convidadas dentro das cavidades zeolíticas possuem distribuições específicas e não uma distribuição estatística. Por exemplo, dependendo do teor de benzeno no zeólito Y, esse convidado é localizado próximo aos cátions extra-estruturais, e próximo às janelas de 12 membros das supercavidades.¹⁵ Por espectroscopia no infravermelho verificou-se que a distribuição desses sítios depende do cátion extra-estrutural do zeólito.¹⁶ No zeólito CsX, a maioria das moléculas de benzeno interage com oxigênios da janela de 12 membros, enquanto a interação com os cátions é favorecida no NaX. Tal distribuição está relacionada com a basicidade dos oxigênios da rede zeolítica e com a acidez dos cátions extra-estruturais.

Um sistema de nanocachos de RuO₂ sintetizados nas supercavidades de zeólitos faujasita foi testado como catalisador na oxidação de álcoois¹⁷. Os nanocachos de RuO₂ confinados nas cavidades do zeólito faujasita foram obtidos juntamente com a síntese hidrotérmica do hospedeiro. Análise elementar indicou que o teor de RuO₂ no zeólito foi de 1 nanocacho em cada 2,2 supercavidades. Cada nanocacho de aproximadamente 1,3 nm continha em média, 5 átomos de Ru. Os espectros de absorção de raios-X (EXAFS), e espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) indicaram, que as espécies de Ru ocluídas possuíam uma configuração octaédrica distorcida. Investigações posteriores baseadas nos espectros de absorção de raios-X dos nanocachos intrazeolíticos obtidos e do RuO₂ hidratado e não ocluído¹⁸ levaram o grupo à seguinte estrutura dos cachos de Ru confinados no zeólito (FIGURA 4).

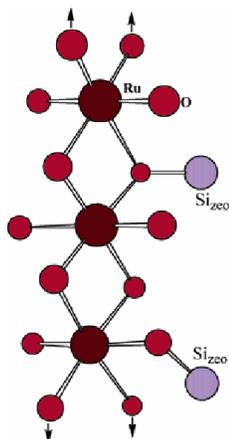


FIGURA 4. Estrutura dos nanocachos de Ru confinados no zeólito.

O catalisador RuO₂-zeólito apresentou seletividade imposta pela estrutura zeolítica. Em uma reação competitiva equimolar entre os substratos álcool benzílico e 9-hidroxi fluoreno com o catalisador RuO₂-zeólito foi verificado, que o álcool benzílico era completamente oxidado, enquanto que nenhum produto foi detectado de uma possível oxidação do 9-hidroxi fluoreno. Entretanto, foi também observado, que o 9-hidroxi fluoreno foi prontamente oxidado a correspondente cetona, quando RuO₂ puro (não ocluído) foi utilizado com catalisador. A explicação foi, que a molécula do 9-hidroxi fluoreno por ser rígida e volumosa poderia passar pela janela de entrada do zeólito em apenas uma orientação, deixando o grupo hidroxil muito distante dos sítios ativos dos cachos RuO₂ para ser oxidado. Desta maneira, a seletividade do sistema RuO₂-zeólito proporcionou uma forte evidência, que os nanocachos de RuO₂ estavam realmente adsorvidos nas cavidades do zeólito e sem espécies na superfície do hospedeiro.

Uma grande variedade de complexos de metais de transição tem sido ocluídos em hospedeiros zeolíticos. Por isto, na área de catálise, há grande interesse em imobilizar complexos de metais de transição em zeólitos. Os sistemas formados podem somar as vantagens dos catalisadores homogêneos e heterogêneos além de minimizar as desvantagens. A oclusão de complexos em zeólitos representa uma alternativa bastante atrativa para a heterogeneização de um catalisador, pois o convidado, quando ocluído nos poros, não sofre lixiviação tão facilmente como nos hospedeiros sem canais e cavidades. As ligações dos ligantes do complexo de metal de transição com o zeólito geralmente ocorrem por meio dos cátions extra-estruturais das cavidades.

Um dos primeiros trabalhos de catálise envolvendo um complexo de metal de transição e zeólito foi realizado por Herron¹⁹. Este autor estudou a oxidação seletiva e parcial de alcanos com o complexo ftalocianina de ferro (FePc) ocluído em zeólitos do tipo faujasita. A ftalocianina de ferro foi preparada pela síntese *ship in the bottle*. Ou seja, os zeólitos FeX e FeY foram inicialmente preparados por meio de troca iônica com a posterior adição de ftalonitrila. Os resultados da espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA) indicaram a ausência de espécies de ferro na superfície externa do zeólito. O espectro de reflectância difusa obtido para o sistema FePc-zeólito gerado confirmou a presença do complexo de ferro. Pequenas diferenças nos espectros

em relação à ftalocianina de ferro em solução foram atribuídas a uma pequena distorção do complexo de ferro encapsulado no zeólito. Durante a formação da ftalocianina de ferro, os íons Fe^{2+} compensadores de carga do zeólito foram substituídos por íons H^+ provenientes da água intrazeolítica. Tal fato foi confirmado pela dificuldade de se obter o complexo de ferro no zeólito desidratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Interessantemente, o macrociclo da ftalocianina de ferro, de $1,6\text{ nm}$ de diâmetro, ocupa a supercavidade do zeólito de apenas $1,3\text{ nm}$. Este comportamento foi explicado por uma distorção pequena da molécula, tal que os grupos benzenóides periféricos ficam um pouco para fora das quatro janelas das supercavidades, FIGURA 5. Portanto, a ftalocianina de ferro não pode ser ocluída no zeólito por simples impregnação do complexo preparado. Este trabalho foi mais um exemplo da necessidade da síntese *ship in the bottle*.

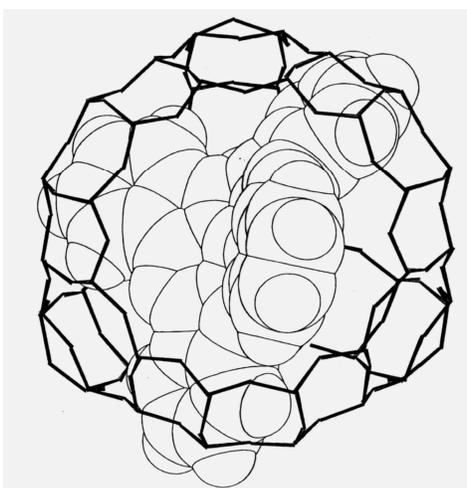


FIGURA 5. Ftalocianina de ferro encapsulada em zeólito Y

Pela primeira vez complexos de cloreto de cobre (II) foram adsorvidos no zeólito X.²⁰ Inicialmente, o zeólito Cu-X foi preparado por troca iônica. As caracterizações deste sistema pelas técnicas EPR, UV-VIS, e espectroscopia de absorção de raios-X (XANES) indicaram uma coordenação octaédrica para os íons Cu^{2+} . O posterior tratamento do zeólito Cu-X com 1,2 dicloroetano levou a formação das espécies CuO_4Cl_2 que foram caracterizadas por análises elementares e espectroscopia fotoeletrônica (XPS). As espécies de cloreto de cobre mostraram-se cataliticamente ativas na clivagem oxidativa de enaminas em presença de oxigênio molecular. A perda

de cobre do catalisador foi bem baixa indicando que o complexo estava fortemente adsorvido nas cavidades do zeólito.

Herron e colaboradores²¹ prepararam pela primeira vez um complexo transportador de oxigênio não catiônico nas cavidades do zeólito Y. O complexo [Co(salen)], salen = 1,6-bis(2-hidroxifenil)-2,5-diazo-1,5-hexadieno, foi sintetizado dentro do hospedeiro pelo método *Ship in the Bottle*. Este convidado possui um diâmetro mínimo de 0,9 nm e não pode sair das cavidades com janelas de aproximadamente 0,8 nm de diâmetro. A adsorção reversível de oxigênio pelo complexo ancorado foi comparável ao complexo em solução. Entretanto, após tratamento com piridina, a adsorção de O₂ pelo [Co(salen)] intrazeolítico aumentou consideravelmente. O oxigênio adsorvido foi removido facilmente pela evacuação do sistema. O complexo intrazeolítico adsorveu oxigênio reversivelmente e foi bastante estável. A maior estabilidade do complexo ocluído foi atribuída ao seu isolamento nas cavidades zeolíticas. Já o complexo em solução, quando está fora do zeólito, sofre rápida dimerização para o retorno de sua forma inativa.

1.6 Organometálicos ocluídos em zeólitos

Uma grande variedade de organometálicos tem sido ocluído em hospedeiros zeolíticos. A incorporação desses materiais nas cavidades dos zeólitos tem sido realizada para modificar as propriedades dos convidados e do hospedeiro (zeólito). Os primeiros estudos tinham como objetivo a produção de pequenos cachos metálicos dentro das cavidades dos zeólitos X e Y,²² que geralmente envolviam a descarbonilação depois da oclusão nas supercavidades.⁷ Por exemplo, o Fe₃(CO)₁₂ pode sofrer descarbonilação por meio de tratamento térmico com a formação de partículas de ferro dispersas, que ativam a redução de CO.²³ A decomposição de organometálicos intrazeolíticos por microondas pode também gerar cachos encapsulados.²⁴

A química intrazeolítica das carbonilas metálicas é bem descrita na literatura^{8,25} Os compostos hexacarbonilas do grupo VI, M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W), quando ocluídos em zeólitos podem gerar nanocachos de óxidos de tungstênio e molibdênio nas supercavidades.²⁶ As interações e reações intrazeolíticas entre M(CO)₆ e alguns ligantes têm sido descritas na literatura por alguns autores.^{8, 27, 28}

A espectroscopia na região do Infravermelho, pelo estiramento CO praticamente livre de vibrações de outros ligantes, que ocorre na região de 1700-2100 cm^{-1} , é uma das técnicas mais empregadas na caracterização de complexos de metal carbonilas ocluídos em zeólitos. A intensidade da absorção é relativamente alta (grande variação do momento de dipolo durante a vibração devido à polarização do CO ligado ao metal) e os estiramentos são sensíveis ao ambiente da molécula. Em organometálicos com mais de um CO, as carbonilas normalmente não vibram independentemente, mas em conjunto, como estivessem acopladas de uma maneira determinada pela simetria do fragmento $\text{M}(\text{CO})_n$. O número e a forma das bandas informam sobre a simetria molecular como a geometria, enquanto as posições das bandas estão relacionadas com a frequência dos modos vibracionais de acordo com as características da ligação.²⁹

Os organometálicos $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) recém impregnados no zeólito Na_{56}Y apresentaram apenas uma banda (FIGURA 6) referente aos modos vibracionais ativos no espectro infravermelho²⁸ (modo T_{1u}). Segundo Özkar e colaboradores,²⁸ o aquecimento entre 50-80 °C, denominado recozimento, proporcionaram o ancoramento do organometálico no zeólito. Tal ancoramento pode ser entendido como interações de dois oxigênios de duas carbonilas *trans* do $\text{M}(\text{CO})_6$ com dois cátions extra-estruturais Na^+ das supercavidades (FIGURA 7).

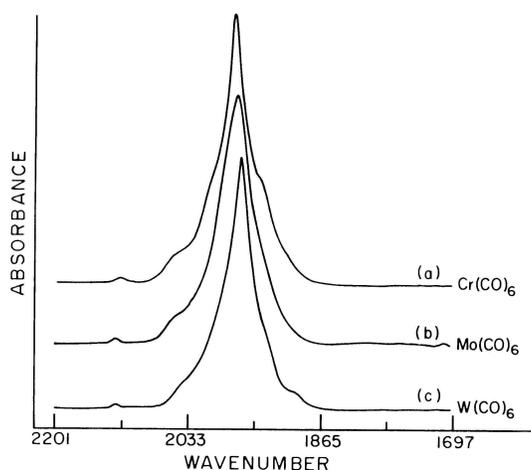


FIGURA 6. Espectros no infravermelho de $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) recém ocluídos em zeólito NaY (adaptado da referência 28).

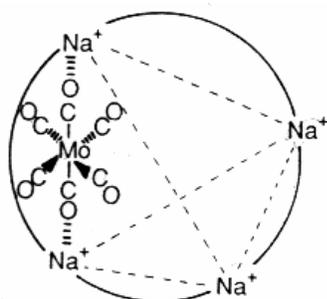


FIGURA 7. Sítio de ancoramento dos complexos $M(CO)_6$ zeólito $Na_{56}Y$.

As interações entre as carbonilas e os cátions resultaram em uma diminuição da simetria da molécula de O_h para C_{2v} (ou menor),²⁸ por isso o espectro no infravermelho do organometálico ocluído passou a apresentar 6 bandas, como é mostrado na FIGURA 8.

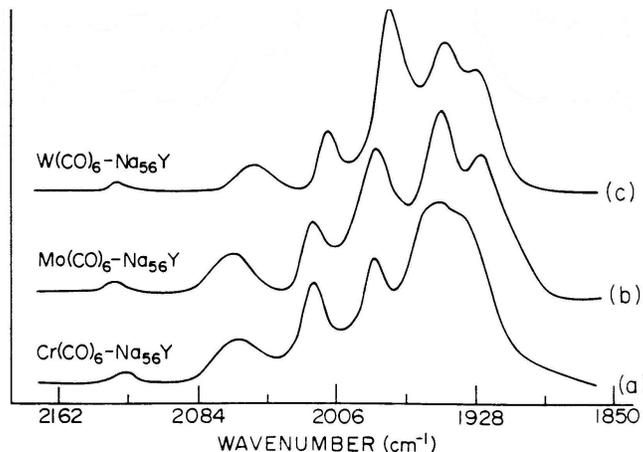


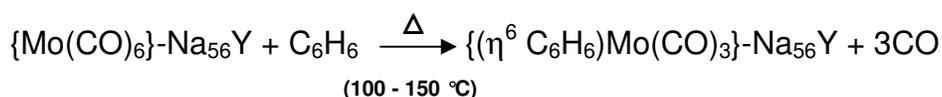
FIGURA 8. Espectros no infravermelho de $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) ancorados em zeólito NaY (adaptado da referência 28).

O aquecimento controlado entre 100-150 °C, sob vácuo, dos organometálicos $M(CO)_6$ em zeólito $M'_{56}Y$ proporcionou uma descarbonilação parcial, gerando a subcarbonila $M(CO)_3$ ligada aos átomos de oxigênio da rede zeolítica, representada por $(ZO)_3M(CO)_3$.^{8, 28}

Apenas nos casos das subcarbonilas $(ZO)_3M(CO)_3$ formadas a partir dos sistemas $Mo(CO)_6-Cs_{56}Y$ e $W(CO)_6-Cs_{56}Y$ se observaram as duas bandas ν_{CO} nos espectros no infravermelho. Nos demais casos, as subcarbonilas exibiram três bandas de ν_{CO} . Para comprovar quimicamente a presença das espécies $(ZO)_3M(CO)_3$ os autores adicionaram a este sistema ligantes tridentados como 1,3,5-cicloheptatrieno e benzeno

e obtiveram, respectivamente, os produtos $M(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-M}'_{56}\text{Y}$ e $M(\text{CO})_3(\eta^{6-1, 3, 5}\text{C}_7\text{H}_8)\text{-M}'_{56}\text{Y}$, que foram caracterizados por infravermelho.

A reação entre $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e C_6H_6 em zeólito Na_{56}Y foi estudada por Brémard e colaboradores.⁸ O aquecimento do organometálico e do benzeno ocluídos no Na_{56}Y foi monitorado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS). Após 0,5 h de tratamento térmico do sistema $\{2[\text{Mo}(\text{CO})_6], 30(\text{C}_6\text{H}_6)\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, a 150°C , o conjunto de bandas de ν_{CO} sofreu completa transformação, enquanto o conjunto de bandas referentes ao C_6H_6 não foi afetado. As três novas bandas de ν_{CO} foram atribuídas ao produto $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e a sua formação foi explicada pela reação do C_6H_6 com a subcarbonila ancorada no Na_{56}Y $((\text{ZO})_3\text{M}(\text{CO})_3)$.⁸



A oclusão do organometálico $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ nos zeólitos Y foi investigada pelo nosso grupo de pesquisa.³⁰ Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e dados de fluorescência de raios-X indicaram, que o organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído nos zeólitos $\text{M}'\text{Y}$ ($\text{M}' = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$ e Cs^+) apresentava no mínimo três bandas de estiramentos ν_{CO} , que foram atribuídas a diferentes sítios de ancoramento dentro das supercavidades. Parte das moléculas do organometálico, quando sublimadas em uma pastilha de CsY , adsorveram na superfície, mas com o aumento de temperatura sofreram migração para as supercavidades onde foram ancoradas em um único sítio. As interações cátion(s)-carbonilas mostraram-se semelhantes para os cátions $\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$ e Cs^+ , apesar possuírem potenciais iônicos distintos. A incorporação do organometálico com teores baixo, médio e alto revelou, que os sítios de ancoramentos nas supercavidades do NaY era quase que igualmente favorecidos, enquanto nos zeólitos LiY e HY os sítios de menor estabilidade térmica possuíam uma população maior com teores médio e alto.

O tratamento térmico dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M}'\text{Y}$ proporcionou a total decomposição do organometálico gerando C_6H_6 , CO e Cr , que foi diferente do que se observou em outros zeólitos.³¹ Com exceção do $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ aquecido sob

vácuo estático, a decomposição do convidado ocluído ocorreu com velocidades maiores no sítios de ancoramentos, que possuem interações cátion-carbonilas mais fracas. Adição de trimetilfosfina ao sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ com posterior aquecimento ocasionou o aparecimento de uma banda de ν_{CO} larga e de intensidade baixa próxima a 1770 cm^{-1} . O sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ mostrou-se bem mais reativo. Neste caso, a presença de trimetilfosfina proporcionou o aparecimento nítido de novas bandas, que foram atribuídas ao organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$. Inesperadamente, os resultados obtidos para a oclusão do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nos zeólitos NaY e LiY parcialmente hidratados indicaram, que as interações cátions-carbonilas eram semelhantes ou até mais intensas que nos zeólitos termicamente desidratados.

Long e colaboradores³² investigaram recentemente a reação do ferroceno ($[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$) com os grupos ácidos das cavidades dos zeólitos HY. A reatividade das espécies formadas frente à adição de O_2 e CO foram estudadas pelas técnicas de decomposição à temperatura programada (TPD), espectroscopia de absorção de raios-X (EXAFS), espectroscopia fotoeletrônica (XPS) e espectroscopia no infravermelho (FTIR). O organometálico de ferro adsorvido no zeólito HY perdeu um grupo ciclopentadienil, quando o sistema foi submetido ao vácuo dinâmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ resultando no fragmento $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]$. A FIGURA 9 apresenta um esquema do ancoramento com a posterior perda do ligante. Os espectros de infravermelho indicaram, que o complexo $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ era relativamente estável em atmosfera de hidrogênio até $150\text{ }^\circ\text{C}$ e estável em atmosfera de oxigênio à temperatura ambiente. Contudo, o complexo ancorado reagiu com CO para formar uma nova espécie, ainda não caracterizada pelos autores.

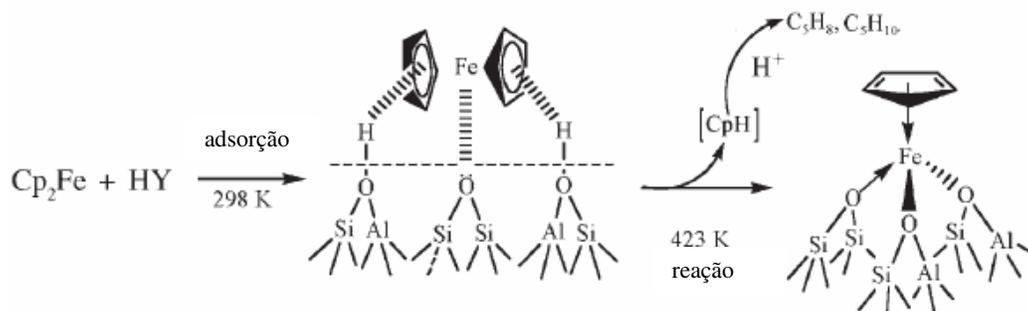


FIGURA 9. Esquema da reação entre o FeCp_2 e o zeólito HY (adaptado da referência 32).

A química intrazeolítica do (ciclooctatetraeno)tricarbonilferro ($[(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]$) foi investigada por EXAFS, DRIFTS e espectrometria de massa (MS).³³ Os dados obtidos indicaram, que ao interagir com o zeólito NaY, o fragmento $\text{Fe}(\text{CO})_3$ do $[(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3]$ sofreu uma diminuição de simetria. Este organometálico, quando adsorvido no zeólito ácido HY à temperatura ambiente resultou no cátion biciclo[5.1.0]octadieniltricarbonilferro. Em temperaturas maiores ocorreu a descarbonilação do organometálico, enquanto o fragmento organo-ferro permaneceu ancorado nos oxigênios da estrutura zeolítica.

Foi estudado o ancoramento, estabilidade térmica e reatividade do composto trimetilestanhopentacarbonilmanganês $[(\text{Me}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5)]$ ocluído no zeólito Y.³⁴ Segundo os autores, o organometálico ocluído nas supercavidades do NaY apresentou uma diminuição da simetria do fragmento $\text{Mn}(\text{CO})_5$, por causa da interação das carbonilas com os cátions Na^+ das supercavidades. O organometálico intrazeolítico sofreu reação de substituição de carbonila após adição de trietilfosfina. Diferentemente do zeólito NaY, o zeólito ácido HY interagiu com o fragmento $\text{Sn}(\text{Me})_3$.

Mirkhani e colaboradores³⁵ relataram recentemente a síntese de complexos do tipo base de Schiff nas cavidades do zeólito Y. O sistema zeólito-salofen (Mn III) obtido mostrou-se eficiente na catálise de reações de epoxidação de alquenos e de hidroxilação de alcanos com periodato de sódio.

1.7 Modelos em cálculos computacionais para a caracterização de interações entre zeólitos e hospedeiros.

A química computacional tem sido bastante explorada nas investigações sobre zeólitos e nas interações desses hospedeiros com moléculas convidadas.^{36, 37} Uma grande variedade de métodos baseados em modelos clássicos e quânticos tem elucidado as dinâmicas da estrutura zeolítica, adsorção e difusão de moléculas convidadas, substituição isomórfica dos átomos estruturais e reatividade.^{38, 39} A potencialidade dos estudos computacionais reside no fato de que esses estudos fornecem dados detalhados do comportamento do sistema em nível eletromicroscópico.

A comparação dos resultados teóricos com os experimentais permite também verificar a validade do modelo e do método adotado.

A teoria do funcional de densidade (DFT) foi utilizada para investigar as interações entre formaldeído, propileno e também entre formaldeído, propileno e um cátion Na^+ .⁴⁰ Os autores concluíram que, em comparação com uma reação onde apenas os reagentes estão presentes, a estrutura zeolítica proporcionou a diminuição da energia de ativação na formação do produto 3-buten-1-ol. Os cálculos do sistema com apenas um cátion Na^+ e os reagentes revelaram que a energia de ativação da reação tornou-se menor devido ao alto campo eletrostático gerado pelo cátion.

O monóxido de carbono (CO) é uma das moléculas mais utilizadas como sonda em medidas espectroscópicas na região do infravermelho em zeólitos. Isto é, devido a alta sensibilidade do estiramento CO aos cátions extra-estruturais do zeólito.⁴¹ Os espectros no infravermelho obtidos para o CO, que interage com zeólitos, exibem uma banda localizada em números de onda maiores em relação ao CO livre na fase gasosa (2143 cm^{-1}), além de uma fraca banda deslocada para números de onda menores.⁴² A banda localizada em frequência mais alta foi atribuída ao estiramento do CO, que interagiu com o zeólito por meio do carbono e a banda em frequência mais baixa do estiramento CO para a interação com o zeólito pelo átomo de oxigênio.

Nachtigallová e colaboradores⁴¹ estudaram a interação do CO com o cátion Li^+ no zeólito ZSM-5 utilizando a mecânica quântica. Três tipos de interações OC-zeólito (interação via carbono) com diferentes comprimentos de onda e frequências foram identificados, além de três tipos de adsorção CO-zeólito (interação via oxigênio). Os espectros no infravermelho simulados para as espécies adsorvidas possuíram excelente concordância com os dados experimentais.

Os efeitos nos estiramentos CO em zeólitos podem ser divididos em dois grupos;⁴³ o primeiro é o denominado efeito inferior que depende da natureza do cátion extra-estrutural e de sua coordenação com a estrutura zeolítica. O segundo é denominado efeito superior, que se dá a partir da interação da molécula de CO com a estrutura do zeólito. Essas interações podem ser visualizadas na FIGURA 10.

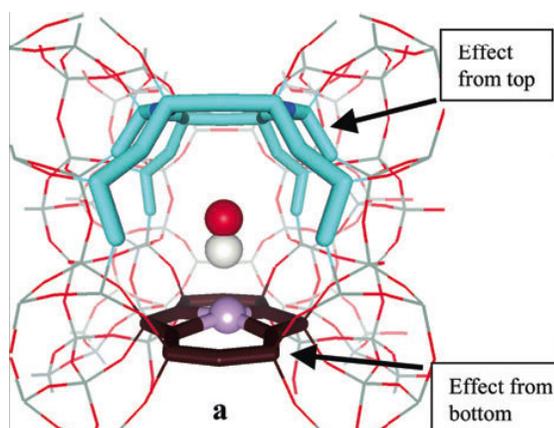


FIGURA 10. Interações de uma molécula de CO com um cátion extra – estrutural e com a estrutura zeolítica (adaptado da referência 41).

Datka e colaboradores⁴⁴ investigaram a ativação da ligação dupla C=O na acetona pelos cátions Cu^+ em zeólitos. Os dados de espectroscopia no infravermelho revelaram o enfraquecimento da ligação C=O com um deslocamento de 39-51 cm^{-1} de seu estiramento para números de onda menores. Experimentos em que teores baixos de acetona foram adsorvidos e desadsorvidos evidenciaram uma forte interação desse convidado com os sítios de cobre. Essa interação foi mais forte, por exemplo, do que a interação do cátion cobre com grupos hidroxilas. Os cálculos computacionais (DFT) da adsorção da acetona no sítio Cu^+ no zeólito forneceram informações sobre o papel do zeólito como um hospedeiro para cátions de metais de transição e provedor de densidade eletrônica. Baseando-se em análises de distribuição de carga, os autores concluíram, que parte da densidade eletrônica da molécula de acetona foi transferida para o sítio de cobre, o que tornou a molécula parcialmente positiva. Portanto, a ativação da ligação C=O na molécula de acetona foi atribuída à sua estrutura eletrônica. Os espectros de infravermelho simulados da molécula adsorvida no zeólito possuíam excelente concordância com os dados experimentais.

Cálculos computacionais (DFT) determinaram a localização e a orientação do ferroceno $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dentro de uma cavidade do zeólito NaY.⁴⁵ A molécula de ferroceno estava localizada a 0,087 nm acima da linha que une dois cátions Na^+ na supercavidade (FIGURA 11). Segundo os autores, além da interação entre os anéis ciclopentadienil e dois cátions extra-estruturais, tal localização favoreceu uma maior interação do tipo

ligação de hidrogênio entre os átomos de hidrogênios dos anéis e os átomos de oxigênio da estrutura zeolítica. O aumento da reatividade da molécula no hospedeiro foi devido à sua orientação na supercavidade, que a tornou vulnerável a um ataque de um reagente.

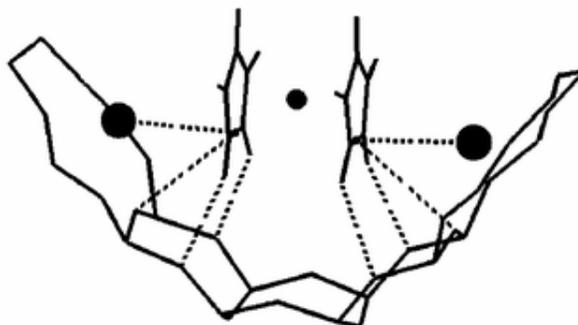


FIGURA 11. Localização e orientação do ferroceno dentro da cavidade do zeólito NaY.

Tendo em vista os estudos já realizados e comentados nesta seção e anteriores, percebe-se que a incorporação de organometálicos dos mais variados metais de transição em zeólitos é de extrema relevância, e vem despertando cada vez mais interesse na comunidade científica, seja na investigação estrutural das moléculas encapsuladas ou na reatividade desses sistemas, incluindo estudos cinéticos. Estes estudos fornecem resultados que levam a um maior entendimento dos efeitos, muitas vezes sutis, dos zeólitos sobre os complexos ocluídos e destes compostos sobre os zeólitos.

2. Objetivos

Este trabalho teve como principal objetivo o estudo dos efeitos estéricos e eletrônicos dos zeólitos faujasita NaY, HY, LiY e CsY na estrutura, reatividade e comportamento térmico do organometálico $[\text{Mn}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_3]$ (Cp = ciclopentadienil).

3. Parte experimental

3.1 Troca dos cátions intrazeolíticos

O zeólito NaY comercial (Aldrich) foi suspenso em uma solução 0,10 mol/dm³ de NaCl e 0,010 mol/dm³ de NaOH (7g de zeólito/dm³ de solução), e deixado sob agitação magnética durante 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi filtrada em funil de placa sinterizada. O sólido foi lavado com água desionizada até que o teste de cloreto na água de lavagem fosse negativo com nitrato de prata. Este procedimento foi repetido mais duas vezes e foi realizado para remover os grupos –OH da superfície, que possam ter permanecido da fabricação.

Para a preparação do LiY, o zeólito NaY foi suspenso em uma solução de 0,10 mol/dm³ de Li₂CO₃ e 0,010 mol/dm³ de LiOH. Para a obtenção do CsY, o NaY foi suspenso em uma solução de CsCl 0,10 mol/dm³ e 0,01 mol/dm³ de CsOH. As suspensões foram deixadas sob agitação magnética por 24 h a 70 °C. Os sólidos resultantes foram filtrados e lavados com água desionizada. Esses procedimentos foram repetidos mais quatro vezes.

Os zeólitos obtidos foram tratados a 300 °C sob fluxo de argônio por 5 h e, em seguida, calcinados a 450 °C por 2 h sob fluxo de oxigênio. A caracterização desses materiais foi feita por difratometria de raios-X de pó (DRX) no equipamento Shimadzu XRD6000 (CuK_α, 30 KV, 40 mA, 2θ = 2° min⁻¹) e análise elementar de Si, Al, Na, Li e Cs.

3.2 Sistema utilizado para o acompanhamento das interações, comportamento térmico e reatividade dos organometálicos ocluídos nos zeólitos Y

Utilizou-se um sistema projetado para o acompanhamento no infravermelho (FTIR) das interações, comportamento térmico e reatividade dos organometálicos ocluídos nos zeólitos Y.

Este sistema consiste de uma bomba difusora, uma linha de vácuo e uma cela para o acompanhamento em sítio no infravermelho. A cela (FIGURA 12) é composta por uma câmara de reação construída em uma única peça de aço inoxidável (A) com duas janelas de NaCl refrigeradas a ar (B). Esta câmara está colocada dentro de um forno que permite aquecer a amostra na temperatura desejada. A câmara é ligada, através de um flange metálico selado (F) a um tubo de vidro (C). O sistema foi construído para permitir o pré-tratamento (desidratação) da amostra no tubo de quartzo (D), com auxílio de um forno cilíndrico com temperatura programável, em temperaturas até 500°C. A parte de vidro da cela é ligada a uma câmara de sublimação (G) e possui uma saída para a linha de vácuo (H).

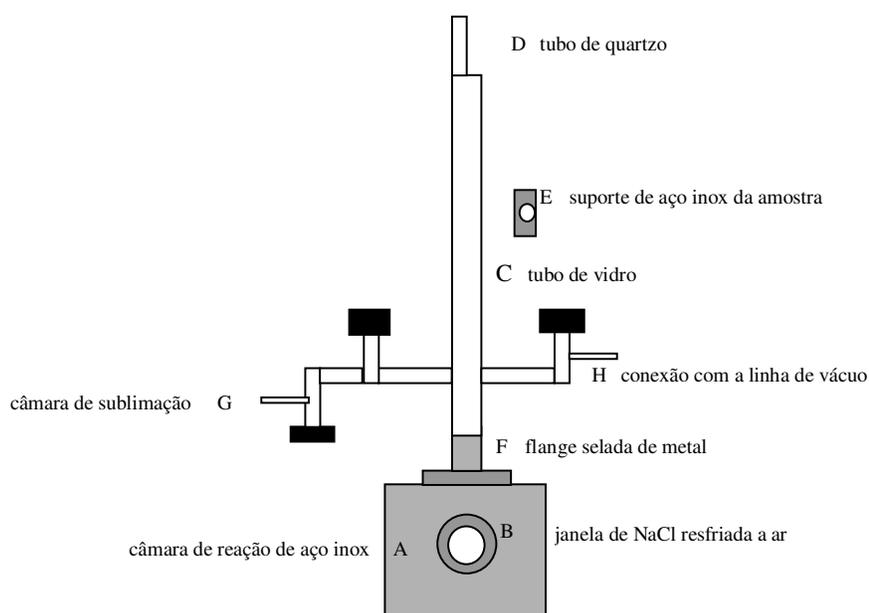


FIGURA 12. Cela de FTIR para carga de reagentes e tratamento térmico em sítio.

3.3 Preparação do zeólito HY

O zeólito $H_{56}Y$, denominado HY, foi obtido a partir do tratamento térmico da pastilha (com massa aproximada de 0,013g) do zeólito $(NH_4)_{56}Y$ comercial (Aldrich). O aquecimento deste zeólito resulta em liberação de NH_3 e na formação do zeólito ácido (HY). O tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, foi realizado na cela de FTIR (FIGURA 12) de acordo com o seguinte programa: aquecimento de 25 a 100 °C em 1h, 3h a 100 °C, 100 a 410 °C em 4h e 1h a 410 °C. A pastilha, então, foi calcinada em atmosfera de

O₂ (~ 600 Torr) a 410 °C por 40 min e, em seguida, a cela foi evacuada nesta temperatura por mais 1 h. A obtenção do zeólito HY após o tratamento térmico foi confirmada pela visualização das bandas de ν_{OH} situadas em 3646 e 3549 cm⁻¹.

3.4 Pré-tratamento (desidratação) dos zeólitos e impregnação com organometálicos de metal carbonilas e triciloexilfosfina. Obtenção dos espectros no Infravermelho.

As pastilhas dos zeólitos NaY, LiY e CsY, com massa aproximada de 0,013g e com um diâmetro de cerca de 12 mm, foram preparadas utilizando-se um pastilhador comum, aplicando-se uma pressão de aproximadamente 500 bar. O pré-tratamento das pastilhas, sob vácuo dinâmico, foi realizado de acordo com o seguinte programa: 25 a 100 °C em 1h, 3h a 100 °C, 100 a 450 °C em 4h e 1h a 450 °C. A pastilha, então, foi calcinada em atmosfera de O₂ (~ 600 Torr) a 450 °C por 40 min e, em seguida, a cela foi evacuada nesta temperatura por mais uma hora. O grau de desidratação da pastilha foi julgado pela planaridade da linha base do espectro FTIR nas regiões do estiramento ν_{OH} e deformação δ_{OH} da água em 3400-3700 e 1600-1650 cm⁻¹, respectivamente.

Após o pré-tratamento da amostra a cela foi acoplada ao equipamento de infravermelho e carregada com a quantidade desejada dos reagentes pela abertura controlada da válvula da câmara de sublimação (FIGURA 12). O tempo de sublimação do organometálico [MnCp(CO)₃] (Strem Chemicals) para se obter um espectro FTIR com 1-1,5 unidade de absorbância na região do estiramento ν_{CO} foi de aproximadamente 10 min. A impregnação do zeólito com tricicloexilfosfina foi realizada por meio do aquecimento do aduto [CS₂.PCy₃] (Strem) colocado na câmara de sublimação. Tratamentos térmicos posteriores, sob vácuo dinâmico ou estático, foram realizados no forno cilíndrico com auxílio de um controlador de temperatura programável.

Os espectros no infravermelho foram obtidos no equipamento FTIR BOMEM MICHELSON com resolução de 2 cm⁻¹, depois de 16 varreduras Na maioria dos espectros apresentados foi subtraído o espectro do zeólito pré-tratado. Deste modo,

pôde-se melhor visualizar as bandas provenientes das interações convidado-hospedeiro.

3.5 Teor do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ por cavidade nos zeólitos Y

O teor do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$, também denominado carregamento, por cavidade nos zeólitos Y foi determinado por fluorescência de raios-X em um equipamento Spectrace – modelo 5100, utilizando-se como amostras as pastilhas de zeólito-organometálico tratadas termicamente. A calibração do equipamento para determinação de manganês foi feita a partir amostras de zeólito com quantidades conhecidas do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$.

3.6 Adição de água em zeólitos Y

No pré-tratamento dos zeólitos NaY, LiY e CsY as pastilhas permaneceram apenas 2 h sob vácuo dinâmico em temperatura ambiente. Em seguida, os procedimentos de impregnação e tratamento térmico dos sistemas zeólito-organometálico gerados foram feitos como descrito acima.

Nos experimentos em que o teor de água nos zeólitos foi quantificado uma massa desejada de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi pesada e transferida para a câmara de sublimação da cela de infravermelho. Com o auxílio de um soprador térmico, a câmara foi aquecida e então a água de hidratação liberada do $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adsorvida em uma pastilha do zeólito termicamente desidratada.

No caso da impregnação com a solução, a pastilha de zeólito parcialmente hidratada com o organometálico, após o pré-tratamento em vácuo dinâmico, foi retirada da cela de infravermelho e rapidamente mergulhada na solução do organometálico em CH_2Cl_2 . Após aproximadamente 3 min, a pastilha foi colocada novamente na cela de infravermelho para remoção do solvente por meio de vácuo dinâmico por cerca de 15 min.

3.7 Termogravimetria

A termogravimetria foi realizada para misturas mecânicas dos zeólitos com o organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ utilizando o equipamento da TA Instruments. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de argônio (fluxo de $0,83 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) com taxa de aquecimento de $0,083^\circ \text{ s}^{-1}$.

3.8 Microscopia eletrônica de varredura

O equipamento JEOL JSM - 6340F Scanning Microscope, equipado com microsonda de energia dispersiva (EDS) da NORAN Instruments Model Series 2, foi empregado na obtenção de micrografias do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY com uma aceleração de voltagem de 20 kV. A amostra foi dispersa sobre uma fita condutora de dupla face de carbono.

3.9 Cálculos computacionais

As otimizações das geometrias do organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ e dos modelos zeolíticos, assim como o cálculo das freqüências foram realizadas com o programa Gaussian 03N dos três parâmetros Lee-Yang-Parr (B3LYP) e o conjunto de bases LANL3LYP ao nível da teoria de funcional de densidade (DFT) em um microcomputador simples. As freqüências calculadas mostraram, que todas as estruturas inseridas estavam no mínimo da superfície da energia potencial sem a observação de freqüências negativas. Esta metodologia forneceu uma interpretação comparativa e detalhada dos resultados experimentais.

Os cálculos das energias de interação das estruturas otimizadas foram realizados com o pacote computacional ADF (Amsterdam Density Functional)⁴⁶ em uma estação de trabalho no sistema operacional Linux.

O cálculo foi rotineiramente processado de maneira rápida, já que as estruturas moleculares tiveram menos de 20 átomos. Simulações longas e talvez mais precisas não foram o objetivo desta pesquisa, porque exigiriam o uso de centrais computacionais

para satisfazer parcialmente a deficiência intrínseca do DFT e o aumento dos efeitos de ressonância e da não harmonicidade.⁴⁷

4. Resultados e Discussões

4.1 Troca iônica e caracterização dos zeólitos NaY, HY, LiY e CsY

O zeólito Y possui duas redes de cavidades tridimensionais contendo os cátions balanceadores de carga. As sodalitas e os prismas hexagonais formam uma rede de cavidades pequenas com pouca água, enquanto as supercavidades formam uma rede de cavidades de dimensões maiores altamente hidratadas. Portanto, essas duas redes de cavidades exibem diferentes propriedades termodinâmicas de troca iônica.⁴⁸

Segundo Sherry e colaboradores,⁴⁸ a seletividade para troca iônica nas supercavidades do zeólito Y apresentou a ordem: Cs > Rb > K > Na > Li. Ou seja, a seletividade termodinâmica do zeólito para os metais alcalinos diminui com o aumento da entalpia de hidratação do cátion.

Segundo Yang e colaboradores,⁴⁹ na substituição de Na⁺ por Li⁺ no zeólito Y, o número de cátions Na⁺ não trocados foi aproximadamente igual ao número de cátions nos prismas hexagonais e nas cavidades sodalitas.

Embora seja um pouco controversa a ocupação dos sítios SI e SI' pelo Cs⁺, é bem discutida na literatura. Estes sítios localizam-se, respectivamente, nas cavidades sodalita e no duplo anel de seis membros (FIGURA 3). Norby e colaboradores,⁵⁰ após sucessivos processos de troca iônica e calcinação, obtiveram uma troca iônica com eficiência de 83% no zeólito Y. Esses autores também verificaram que durante o processo de desidratação do zeólito alguns cátions Cs⁺ sofreram migração das supercavidades para as cavidades sodalitas, enquanto cátions Na⁺ migraram dessas cavidades para as supercavidades. A distribuição dos íons Cs⁺ nos sítios SII e SIII (FIGURAS 2 e 3) foi dependente da temperatura. Temperaturas altas (cerca de 500 °C) favoreceram o sítio SIII ao passo que temperaturas mais amenas favoreceram o sítio SII.

A troca iônica incompleta de Na⁺ por Cs⁺ no NaY foi atribuída à inabilidade desses cátions entrarem no duplo anel de seis membros.⁵¹ Foi demonstrado, que a maior parte dos íons Cs⁺ ocupavam sítios nas supercavidades e que, após o tratamento

térmico a 450 °C, cerca de 10% dos cátions Cs^+ migraram para sítios menos acessíveis, tais como os sítios SI' e SI.⁵²

Estudos no infravermelho longínquo⁵³ revelaram que, em relação aos sítios SI' e SI, foi preferida a ocupação dos sítios SI'. Tal preferência foi explicada pelo acesso restrito do Cs^+ ao anel de seis membros de 0,22 nm de diâmetro. Para ocupar os sítios SI' nas cavidades sodalitas, o cátion Cs^+ deve passar por um anel de seis membros. Contudo, este anel está diretamente conectado as supercavidades, local em que se ocorre troca iônica sem restrições. No caso da troca iônica no sítio SI, o cátion deve passar primeiramente por um anel de seis membros da cavidade sodalita e, em seguida, por mais um anel. Malek e colaboradores⁵⁴ não observaram o cátion Cs^+ nos sítios SI, mas apenas nos sítios SII, SIII e SI'.

A TABELA 1 apresenta os resultados da análise elementar para os zeólitos Y submetidos à troca iônica.

TABELA 1. Dados das trocas iônicas realizadas no zeólito NaY

Cátion de interesse	Eficiência da troca iônica (%)	Notação do zeólito obtido
Li^+	68	LiY
Na^+	100	NaY
Cs^+	50	CsY

As análises elementares de Si, Al e Na indicaram, que a troca iônica para obtenção do NaY a partir do zeólito NaY comercial foi eficiente, resultando em um zeólito com cela unitária $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

No caso do zeólito LiY, como era esperado, não se obteve uma troca iônica com 100% de eficiência. As análises elementares de Si, Al, Na e Li revelaram, que a troca iônica de Na^+ por Li^+ feita no zeólito NaY resultou em um zeólito com cela unitária $\text{Li}_{38}\text{Na}_{18}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Considerando-se, que o zeólito Y possui 4 cátions nos sítios SII e 8 supercavidades por cela unitária, então são 32 cátions SII por cela unitária. Como 38 cátions foram trocados, conclui-se que foram trocados todos os cátions das supercavidades (cátions no sítio SII), já que a troca iônica de Na^+ por Li^+ ocorreu preferencialmente nesses sítios.

Para o CsY, as análises elementares de Si, Al e Na e Cs indicaram, que a troca iônica teve uma eficiência de 50% resultando em um zeólito com cela unitária $\text{Cs}_{28}\text{Na}_{28}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot x \text{H}_2\text{O}$. Devido ao maior raio iônico do Cs^+ , os sítios preferidos para a troca localizavam-se nas supercavidades (sítios SII e SIII, FIGURA 3), então foram trocados 28 dos 32 cátions do sítio SII. Pode-se supor, que a diferença entre o que foi trocado e o número total de cátions nestes sítios esteja homogeneamente distribuída no zeólito. Desta maneira, um sítio SII em cada duas supercavidades contém sódio.

O zeólito HY preparado a partir do tratamento térmico do NH_4Y comercial foi caracterizado pela visualização das bandas de ν_{OH} situadas em 3645 e 3550 cm^{-1} (FIGURA 13), características dos grupos ácidos OH no FTIR. Dados de difração de neutrons obtidos por outros grupos,^{55, 56} indicaram, que essas bandas correspondiam a uma média de quatro sítios ácidos de Brønsted da supercavidade, e três sítios ácidos de Brønsted das cavidades sodalitas.

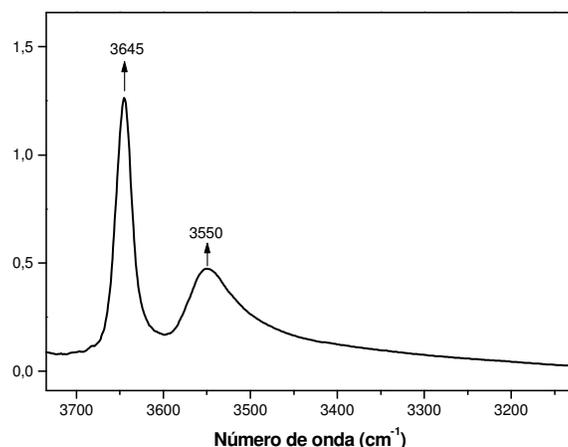


FIGURA 13. Espectro FTIR na região dos ν_{OH} do zeólito HY desidratado.

Os zeólitos são sólidos cristalinos que apresentam padrões de difração de raios-X característicos.¹ Esses picos podem ser utilizados para identificar o zeólito e detectar a presença de outras formas cristalinas.

Os difratogramas dos zeólitos Y (FIGURA 14) submetidos à troca iônica apresentam os picos característicos da estrutura faujasita com a intensidade relativa esperada, tal como descrito na literatura.⁵⁷ É importante salientar, que a intensidade dos sinais abaixo de $2\theta = 10^\circ$ é fortemente influenciada pelo grau de hidratação das

amostras, e a planaridade da linha base dos difratogramas indica, que os procedimentos de troca iônica e de calcinação não danificaram a estrutura dos zeólitos.

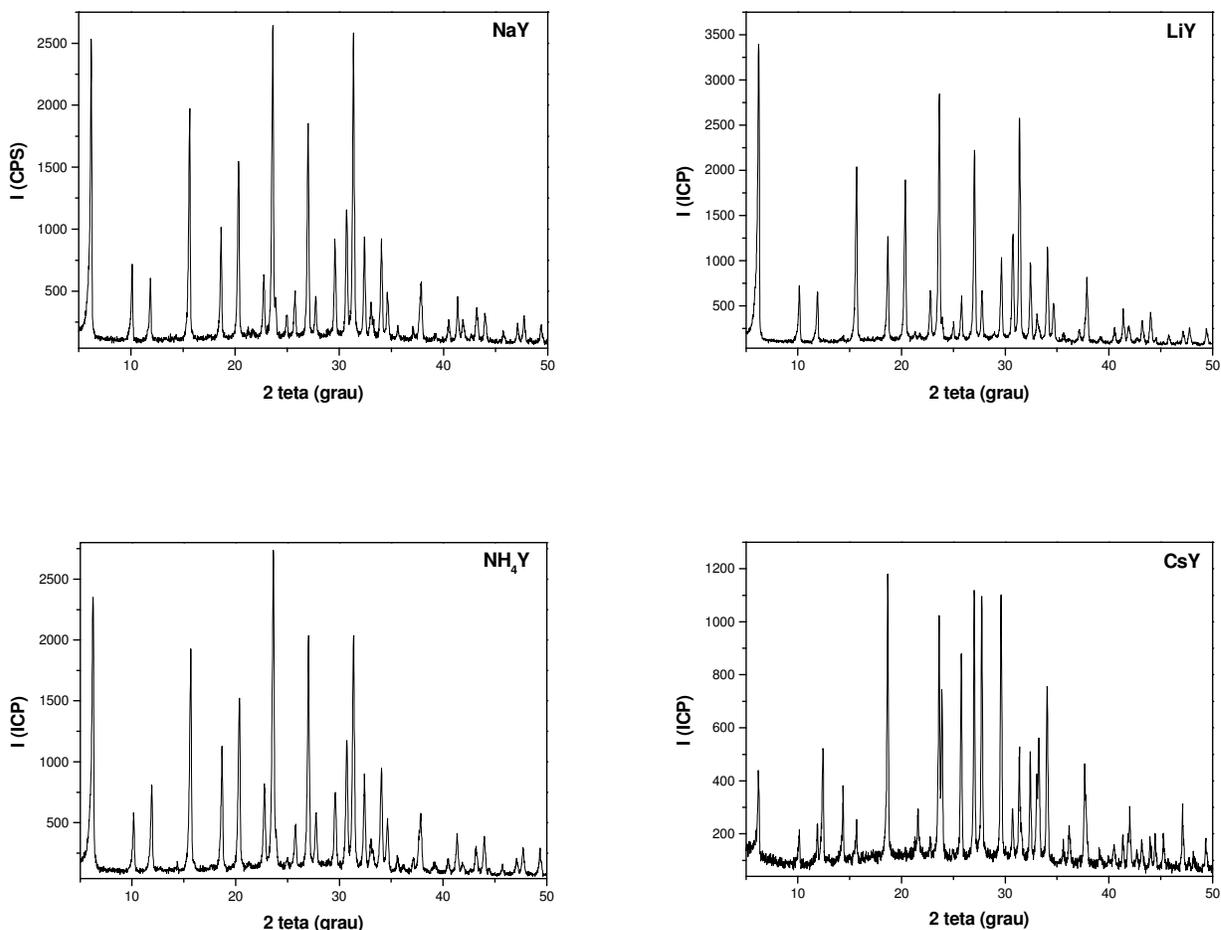


FIGURA 14. Difratogramas dos zeólitos NaY, LiY, NH₄Y e CsY.

4.2 Adsorção de [MnCp(CO)₃] em NaY e obtenção dos espectros no infravermelho

O espectro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do [MnCp(CO)₃] em tetracloreto de carbono apresenta duas bandas referentes aos estiramentos CO (ν_{CO}), localizadas em 2025 e 1942 cm⁻¹ (FIGURA 15a). Resultados de espectroscopia de microondas e de difração de raios-X^{58, 59} indicaram que o anel ciclopentadienil é simétrico e localiza-se paralelamente ao plano formado pelos três átomos de oxigênio

das carbonilas do organometálico. A simetria molecular mais alta do organometálico é C_s e, de acordo com as regras de seleção, todas as vibrações deveriam ser ativas no infravermelho. Entretanto, o espectro FTIR na região dos estiramentos CO apresentado na FIGURA 15a e na literatura^{60, 61} revela que ocorre pouca interação entre o anel Cp e as carbonilas, sugerindo que o uso do conceito de simetria local é aplicável. Isto é, o anel comporta-se aproximadamente como um grupo pontual de simetria C_{5v} e o fragmento $[Mn(CO)_3]$ como um grupo de simetria C_{3v} . Logo, os modos vibracionais ativos no infravermelho localizados nesses grupos obedecem às regras de seleção de simetria local.

No NaY desidratado, o espectro do $[MnCp(CO)_3]$ (FIGURA 15d) apresenta pelo menos cinco bandas de ν_{CO} situadas em 2030, 2007 1960, 1939 e 1891 cm^{-1} . O maior número de bandas em relação ao organometálico não ocluído revela, que a simetria local para o grupo $M(CO)_3$ é menor que C_{3v} , indicando um ancoramento em diferentes sítios no zeólito.

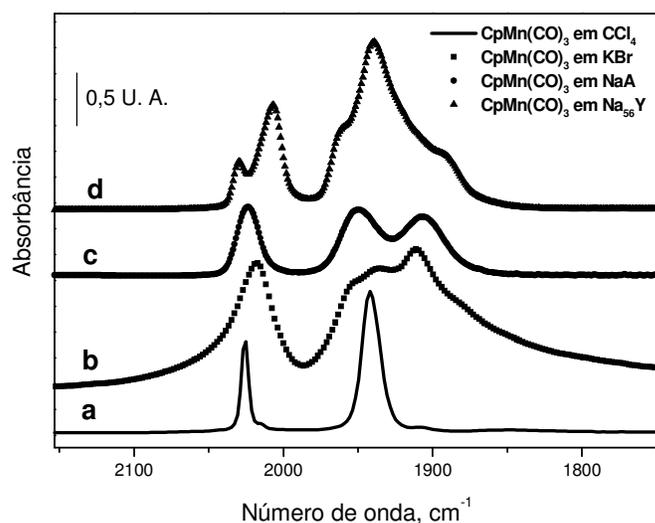


FIGURA 15. Espectros FTIR do $[MnCp(CO)_3]$ em; (a) CCl_4 , (b) KBr, (c) NaA e (d) NaY.

TABELA 2: Estiramento ν_{CO} do $[MnCp(CO)_3]$ em diversos solventes e suportes.

Solvente ou suporte	ν_{CO} do $[MnCp(CO)_3]$ (cm^{-1})
Argônio ⁶²	2032
	1951
Tetracloroeto de carbono	2025
	1941
KBr	2017
	1954
	1937
	1911
NaA	2023
	1949
	1907
NaY	2030
	2006
	1960
	1939
	1891

O deslocamento das bandas de estiramento CO para números de onda menores e maiores do composto organometálico ocluído em zeólitos, em relação da sua estrutura em fase gasosa, é ocasionado pela variação da ordem nas ligações de valência $M^-C^+\equiv O \leftrightarrow M=C=O$. A teoria de orbitais moleculares descreve estas ligações como a combinação de dois componentes de ligação σ e retrodoação π (FIGURA 16).²⁹ Como os componentes são sinérgicos, a retrodoação π do metal mantém sua densidade eletrônica alterada nas interações com cátions do zeólito, transformando-se em um melhor receptor σ do grupo doador não interativo CO. Este processo possui conseqüências químicas importantes, pois a disponibilidade de carga se afeta nos átomos de oxigênio, carbono e metal com outros ligantes presentes.²⁹

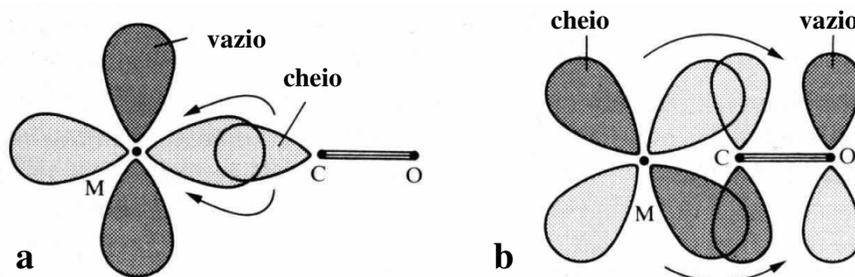


FIGURA 16. Sobreposição de orbitais na ligação metal carbonilas; (a) ligação σ (CO para o metal) (B) retrodoação (metal para o carbono) (FIGURA retirada da referência 63) .

A espectroscopia vibracional no infravermelho é utilizada para determinar a ordem de ligação do grupo CO. Esta técnica fornece dados importantes levando-se em consideração a variação das frequências de estiramento CO nas interações, por exemplo, com ácidos de Lewis.

Segundo Brémard e colaboradores,⁸ cada supercavidade do zeólito NaY poderia abrigar até cerca de duas moléculas do organometálico $[\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$. O composto $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ possui dimensões aproximadas do referido organometálico de cromo. Portanto, seu ancoramento deve ocorrer no interior das supercavidades de 1,3 nm de diâmetro, que são acessadas por meio de janelas com 0,78 - 0,80 nm de diâmetro. A FIGURA 17 apresenta um esquema da abertura de uma supercavidade do zeólito Y para uma molécula do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$.

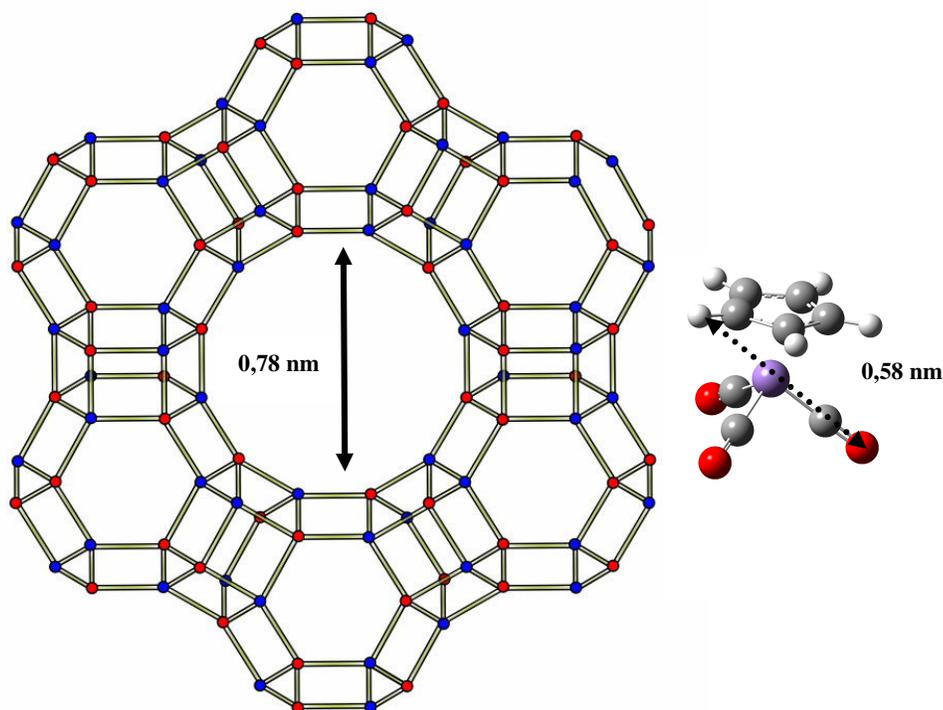


FIGURA 17. Esquema da abertura de uma supercavidade do zeólito Y e de uma molécula de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$.

O maior comprimento entre dois átomos do organometálico de manganês (hidrogênio do anel ciclopentadienil e oxigênio da carbonila) é de 0,58 nm. Tal distância

torna-se possível a entrada do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ nas supercavidades do zeólito Y com sua difusão pela rede cristalina do hospedeiro.

4.3 Teor do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ por supercavidade nos zeólitos Y

As análises de fluorescência de raios-X realizadas nas amostras submetidas a tratamentos térmicos revelaram que, dependendo do teor do composto de manganês, pode-se ter cerca de 0,2 a 1 molécula de organometálico por supercavidade. A TABELA 3 mostra essas informações. Os teores baixos, médios e altos foram definidos arbitrariamente considerando-se as intensidades das bandas ν_{CO} apresentados nos espectros no infravermelho das amostras.

TABELA 3. Quantidade aproximada do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ por cavidade nos zeólitos Y

Teor	Intensidade da banda em 2006 cm^{-1} do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído (absorbância)	$[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ por supercavidade (sc)
baixo	$\sim 0 - 0,6$	~ 1 em cada 5 sc até 1 em cada 2 sc
médio	$\sim 0,6 - 1,1$	~ 1 em cada 2 sc até 4 em cada 5 sc
alto	$> 1,1$	> 4 em cada 5 sc

Esses resultados representam apenas uma média da quantidade de organometálico por supercavidades. Isto é válido se apenas considerarmos uma distribuição homogênea do convidado no zeólito. Geralmente, assume-se que os convidados ocluídos nas cavidades dos zeólitos desidratados estão homogeneamente distribuídos.⁶⁴

Também se deve considerar, que o espaço disponível para abrigar moléculas convidadas de uma cavidade zeolítica depende do raio do cátion extra estrutural que a mesma possui. Por exemplo, uma cavidade com íons céσιο deve ter um menor volume disponível para oclusão de moléculas do que uma cavidade com íons sódio.

Ainda sobre as quantidades do composto de manganês por cavidade, sabe-se que uma pequena parte das moléculas convidadas pode ser adsorvida na superfície do hospedeiro. Contudo isto não deve ser muito representativo, porque a área superficial interna dos zeólitos é maior do que a área superficial externa.

4.4 Tratamento térmico do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em zeólito NaY

O tratamento térmico do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ adsorvido em NaY revelou, que o organometálico ancora em diferentes sítios. A FIGURA 18 apresenta espectros obtidos após o tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, a 80 °C e 120 °C do organometálico de manganês adsorvido no zeólito NaY, denominado sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY.

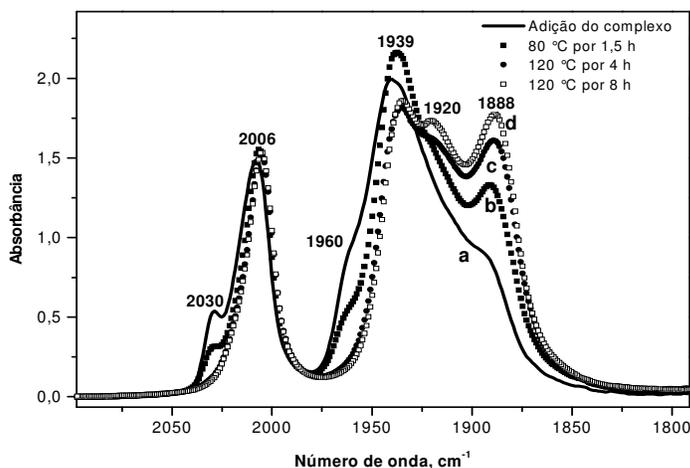


FIGURA 18. Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído em NaY; (a) adição do organometálico, (b) após a obtenção de a, sistema aquecido a 80 °C por 1,5 h, (c) após a obtenção de b, sistema aquecido a 120 °C por 4 h e (d) após a obtenção de c, sistema aquecido a 120 °C por 8 h.

A principal observação é, que as bandas em 2030 e 1960 cm^{-1} diminuem de intensidades, enquanto que as bandas localizadas em 1920 e 1888 cm^{-1} tornam-se mais nítidas e aumentam de intensidades. O comportamento das bandas em 2030 e 1960 cm^{-1} com o aumento de temperatura indica, que as mesmas correspondem ao organometálico ancorado em um sítio específico, denominado sítio 1. Esse sítio possui

estabilidade térmica menor que os sítios representados pelas bandas em 2006, 1939, 1920 e 1888 cm^{-1} .

As bandas atribuídas ao sítio 1 em 2030 e 1960 cm^{-1} estão próximas às bandas do organometálico em solução de CCl_4 (2025 e 1941 cm^{-1}) e até mesmo próximas às bandas do organometálico em fase gasosa (2032 e 1951 cm^{-1}). Tal fato indica, que as carbonilas interagem fracamente com o zeólito nesse sítio, pois se interação fosse efetivamente forte o espectro apresentaria um maior deslocamento das bandas de ν_{CO} para números de onda menores.

A perda das intensidades das bandas pertencentes ao sítio 1 indica que o organometálico ancorado nesse sítio, quando submetido ao tratamento térmico sob vácuo dinâmico, desancora e é removido das supercavidades ou ainda migra para outros sítios. Na FIGURA 18, as bandas em 1920 e 1888 cm^{-1} aumentam de intensidades à medida que as bandas do sítio 1 (2030 e 1960 cm^{-1}) diminuem sugerindo a ocorrência de migração de sítios. A hipótese de que ocorra a decomposição do convidado no sítio 1 na temperatura de 80 $^{\circ}\text{C}$ é pouco provável, pois esta temperatura está muito abaixo da temperatura da decomposição, cerca de 200 $^{\circ}\text{C}$, do organometálico ancorado nos demais sítios. A decomposição térmica do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em NaY será discutida adiante.

Após o aquecimento, sob vácuo dinâmico, do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY a 120 $^{\circ}\text{C}$ prosseguiu-se com o tratamento térmico. A FIGURA 19 apresenta os espectros FTIR obtidos.

Nota-se, que o aquecimento a 180 $^{\circ}\text{C}$ proporciona uma diminuição das intensidades das bandas situadas em 2006 e 1935 cm^{-1} . Após o tratamento a 230 $^{\circ}\text{C}$ (FIGURA 19c) verifica-se que a banda em 1935 cm^{-1} praticamente desaparece. De acordo com as transformações nos espectros descritas acima se propõe que a banda em 1935 cm^{-1} esteja somada a um componente ou parte da intensidade da banda em 2006 cm^{-1} para corresponder ao organometálico ancorado em um sítio diferente dos sítios representados pelas bandas exibidas em 2006, 1920 e 1888 cm^{-1} . Este sítio, denominado sítio 2, deve possuir estabilidade térmica maior que o mesmo convidado no sítio 1.

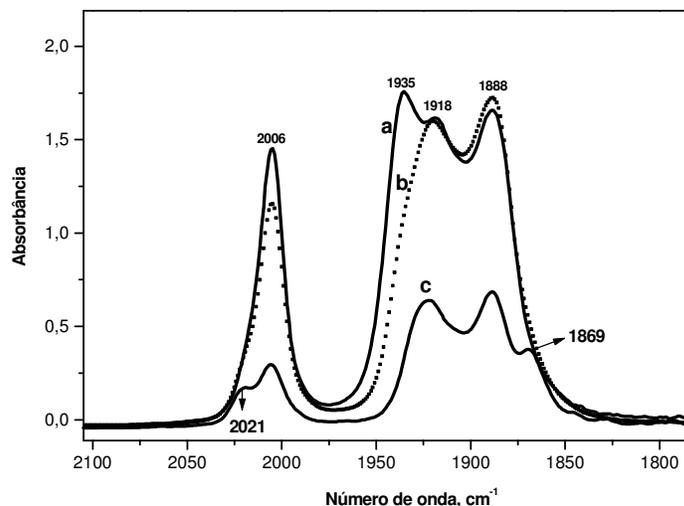


FIGURA 19. Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído em NaY; (a) 120 °C por 8 h, (b) após a obtenção de a, sistema aquecido a 180 °C por 6 h, (c) após a obtenção de b, sistema aquecido a 230 °C por 5 h.

Diferentemente do que se ocorre no sítio 1, a hipótese da ocorrência de migração do organometálico nos sítios 2 para os sítios representados pelas bandas situadas em 1918 e 1888 cm^{-1} não foi considerada, pois após submeter o sistema $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ -NaY por 6 h a 180 °C não se observou um ganho considerável das intensidades destas bandas com o respectivo decréscimo das intensidades das bandas em 2006 e 1935 cm^{-1} . (FIGURA 19b). O desancoramento do organometálico ocluído no NaY durante o tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, foi descartado após análise elementar de uma pastilha submetida a um prolongado tratamento térmico a 250 °C, também sob vácuo dinâmico. O espectro FTIR, após este tratamento, não apresentou nenhuma banda na região dos estiramentos ν_{CO} . Contudo, os dados da análise elementar (fluorescência de raios-X) mostraram uma considerável concentração de manganês na pastilha, sugerindo, então, a não ocorrência do desancoramento ou a saída do organometálico das cavidades do zeólito durante o tratamento térmico realizado. Após esse tratamento térmico, a pastilha adquire uma coloração preta que confirma a ocorrência de decomposição do organometálico ocluído, já que o $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ possui uma coloração amarela.

As interações de cada átomo de oxigênio das carbonilas com o zeólito no sítio 2 devem ser aproximadamente iguais, concordando, desta maneira, com as bandas em

2006 e 1935 cm^{-1} atribuídas ao sítio. Ainda observa-se na FIGURA 19c a presença de novas bandas de ν_{CO} localizadas em 2021 e 1869 cm^{-1} . Como no caso do sítio1, a simetria do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ no sítio 2 é C_{3v} .

A FIGURA 20a revela que a banda em 1869 cm^{-1} não está presente no espectro obtido para a adição do organometálico no zeólito. No caso da banda em 2021 cm^{-1} não se pode afirmar com certeza se a mesma está ou não presente no espectro inicial, pois a análise foi prejudicada pela presença da banda em 2030 cm^{-1} .

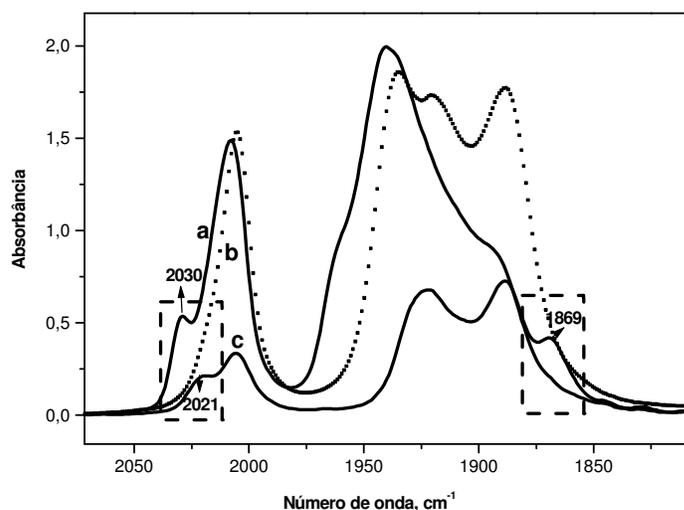


FIGURA 20. Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$; (a) organometálico recém ocluído, (b) $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 e (c) $230\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h.

Provavelmente, a banda em 1869 cm^{-1} surge após o tratamento térmico a $120\text{ }^\circ\text{C}$, entretanto, a banda de maior intensidade em 1888 cm^{-1} deve encobri-la.

A FIGURA 21 apresenta novos espectros FTIR do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ obtidos em outro experimento. O tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, foi realizado nas temperaturas de 200 e $230\text{ }^\circ\text{C}$.

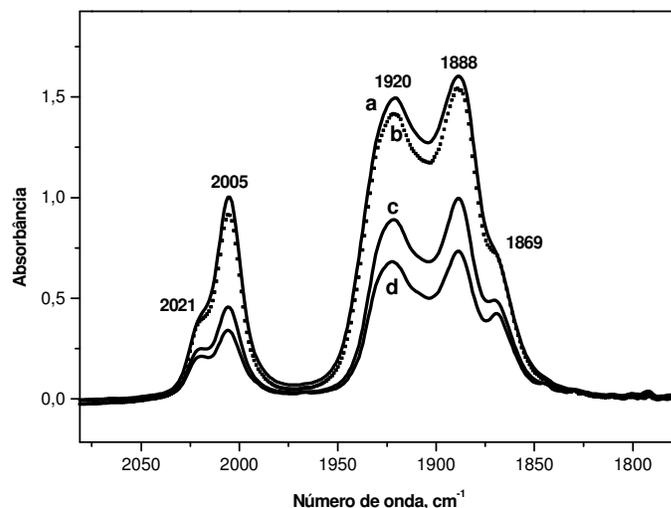


FIGURA 21. Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) 200 °C por 4h, (b) após a obtenção de a, sistema aquecido a 200 °C por 2h, (c) após a obtenção de b, sistema aquecido a 230 °C por 1,5 h, (d) após a obtenção de c, sistema aquecido a 230 °C por 2 h.

Nota-se que, com o prosseguimento do tratamento térmico, todas as bandas diminuem de intensidade. Entretanto, as bandas situadas em 2005, 1920 e 1888 cm^{-1} perdem intensidades mais rapidamente que as bandas em 2021 e 1869 cm^{-1} . Logo, essas bandas foram atribuídas ao organometálico no sítio 3, já as bandas localizadas em 2021 e 1869 cm^{-1} foram atribuídas ao convidado no sítio 4. A TABELA 4 apresenta um resumo das atribuições das bandas de estiramentos CO do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ no zeólito NaY exibidas pelos espectros FTIR.

TABELA 4: Sítios de ancoramento do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ adsorvido no zeólito NaY.

Bandas de ν_{CO} do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em NaY (cm^{-1})	Sítio correspondente
2030, 1960	1
2006, 1935	2
2005, 1920, 1888	3
2021, 1929 ¹ , 1869	4

¹: A atribuição dessa banda está no próximo tópico.

O tratamento térmico do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ sob vácuo estático apresentou espectros semelhantes ao tratamento térmico do mesmo sistema sob vácuo dinâmico. Porém, neste caso, não se observa as bandas em 2021 e 1869 cm^{-1} , referentes ao sítio 4. O tratamento térmico sob vácuo estático foi também realizado para verificar o comportamento do ligante ciclopentadienil frente a descarbonilação do organometálico. O tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}^{30}$, que é em certos aspectos análogo ao sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$, proporcionou-se a total decomposição do organometálico gerando como produtos Cr , CO e C_6H_6 . A formação do benzeno intrazeolítico não coordenado ao metal foi apenas observada no tratamento térmico sob vácuo estático, pois se constatou que em tratamento térmico sob vácuo dinâmico, o benzeno não coordenado era removido do zeólito. No caso do tratamento térmico, sob vácuo estático do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$, os espectros FTIR obtidos (FIGURA 22) na região dos $\nu_{\text{C-H}}$ e $\nu_{\text{C-C}}$ não mostram a formação de espécies como C_5H_6 , $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ e $\{\text{MnCp}\}\text{NaY}$.

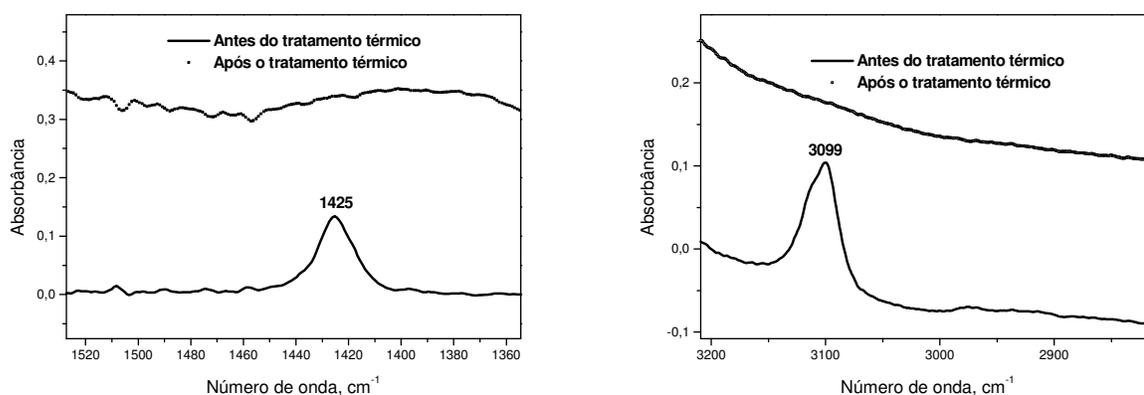


FIGURA 22. Espectros FTIR do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ antes e após o tratamento térmico sob vácuo estático.

4.5 Natureza dos sítios de ancoramento

O organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ foi também adsorvido no zeólito NaA, originando-se o sistema $\{\text{CpMn}(\text{CO})_3\}\text{-NaA}$. Este hospedeiro possui uma janela com um diâmetro

de 0,4 nm que, devido à sua dimensão, não permite a entrada do organometálico nas cavidades. Portanto, a adsorção do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocorre na superfície externa neste zeólito. A FIGURA 23 apresenta espectros FTIR do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaA após o tratamento em vácuo dinâmico por 14 h (FIGURA 23b). Este experimento demonstra, que o organometálico adsorvido na superfície externa do zeólito NaA pode ser removido, quando o sistema é submetido ao vácuo dinâmico.

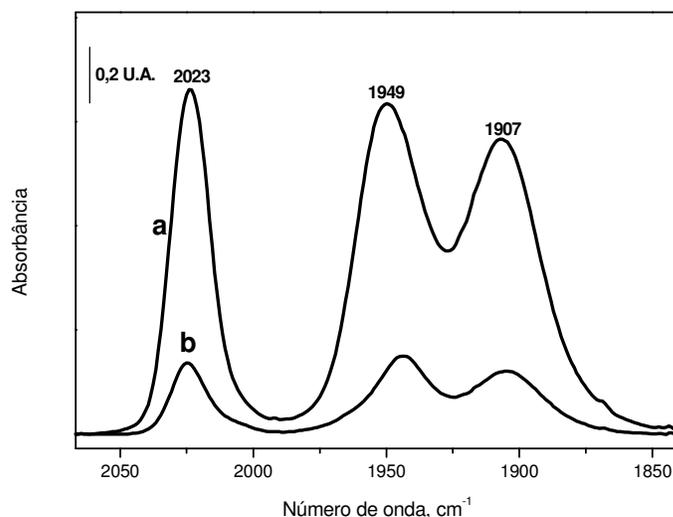


FIGURA 23. Organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) adsorvido em NaA, (b) sistema submetido a vácuo dinâmico por 14 h.

A FIGURA 24 mostra o espectro FTIR obtido após submeter o sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY a vácuo dinâmico por 14 horas. Observa-se uma diminuição nas intensidades das bandas em 2030 e 1960 cm^{-1} (sítio 1), e um aumento pequeno nas intensidades das demais bandas. Estas transformações espectrais, apesar de menos intensas, são semelhantes àsquelas observadas nos espectros obtidos após o tratamento térmico do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY sob vácuo dinâmico a 120 °C (FIGURA 18).

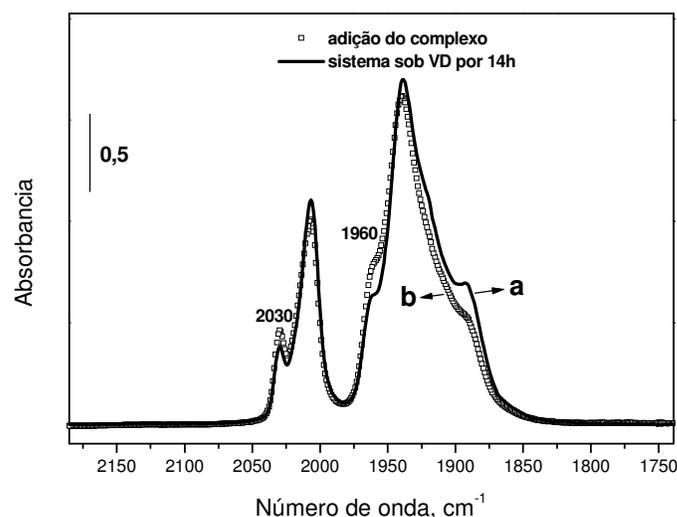


FIGURA 24. Organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) impregnado em NaY, (b) sistema submetido a vácuo dinâmico por 14 horas.

A menor estabilidade térmica apresentada pelo sítio 1, em relação aos outros sítios, ao tratamento sob vácuo dinâmico na temperatura ambiente, e o fato de que o organometálico adsorvido na superfície externa do NaA pode ser removido quando submetido ao mesmo tratamento, levaram a hipótese de que o $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ também pode ser adsorvido na superfície externa do zeólito NaY.

Como mencionado anteriormente o organometálico possui dimensões que são compatíveis com as magnitudes das supercavidades do zeólito Y, e, portanto, deve ancorar internamente, entretanto, algumas moléculas do composto de manganês ao ser sublimado para a pastilha do zeólito pode também interagir com a superfície do hospedeiro.

A adsorção do convidado na superfície externa do zeólito deve ocorrer, principalmente, por meio de interações entre as terminações $-\text{Si}-\text{ONa}^+$ da rede zeolítica e dos ligantes CO e Cp do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$. Esta adsorção deve ser favorecida, provavelmente, pela baixa difusão do composto entre as supercavidades do NaY, assim, após a sublimação do organometálico, as cavidades mais próximas à superfície devem ficar saturadas, bloqueando o acesso às demais cavidades que estão

mais no interior dos cristais. As interações do organometálico com a superfície externa do zeólito são mais fracas do que as interações do mesmo convidado com as supercavidades, isto explica a localização das bandas referentes ao sítio 1 próximas à bandas do composto em fase gasosa (TABELA 2). O experimento descrito a seguir suporta a proposição discutida acima.

Uma pastilha de NaY desidratada foi impregnada com a volumosa tricicloexilfosfina (PCy_3), que devido às suas dimensões (diâmetro cinético de 1,09 nm),¹⁴ não possui acesso às supercavidades. Logo, a adsorção da PCy_3 dá-se na superfície. O espectro FTIR da tricicloexilfosfina adsorvida no zeólito NaY na região dos estiramentos CH (ν_{CH}) é apresentado na FIGURA 25. O espectro exibido na FIGURA 26a é após a adsorção da PCy_3 , quando o organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ foi sublimado para a pastilha de zeólito.

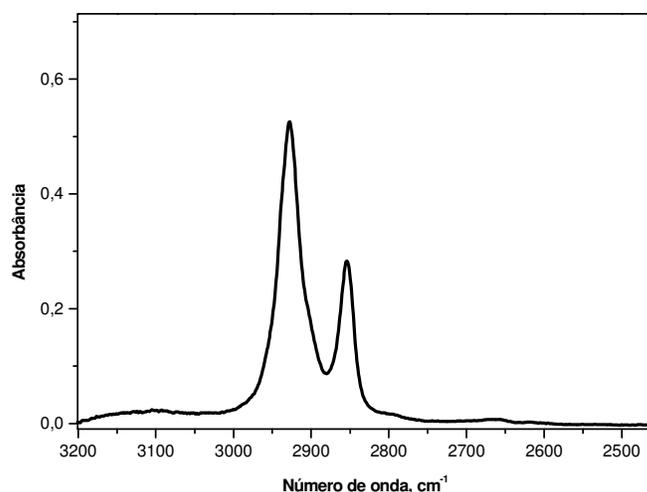


FIGURA 25. Espectro FTIR, na região dos ν_{CH} , da tricicloexilfosfina adsorvida no zeólito NaY

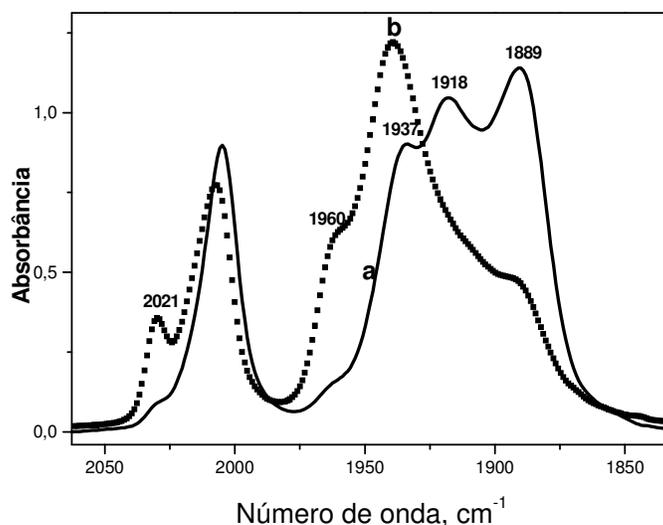


FIGURA 26. Espectros FTIR na região dos ν_{CO} ; (a) sistemas $\{[\text{MnCp}(\text{CO})_3], [\text{PCy}_3]\}-\text{NaY}$, (b) $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}-\text{NaY}$

Este espectro é diferente do espectro do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ recém ocluído em NaY. Nota-se, com clareza, que as bandas em 2021 e 1960 cm^{-1} possuem intensidades menores em relação ao espectro da FIGURA 26b. Além disso, as bandas situadas em 1918 e 1889 cm^{-1} são maiores do que a banda em 1937 cm^{-1} . As intensidades baixas das bandas correspondentes ao sítio 1 (2021 e 1960 cm^{-1}) apresentadas no espectro FTIR obtido para o sistema $\{[\text{MnCp}(\text{CO})_3], [\text{PCy}_3]\}-\text{NaY}$ foram interpretadas como uma decréscimo do organometálico adsorvido na superfície do zeólito em relação ao convidado recém ocluído no NaY sem a PCy_3 . Isto deve ocorrer, pois a PCy_3 deve saturar a superfície do zeólito, dificultando o ancoramento externo do organometálico.

O espectro obtido para o sistema $\{[\text{MnCp}(\text{CO})_3], [\text{PCy}_3]\}-\text{NaY}$ é similar ao espectro do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}-\text{NaY}$ tratado termicamente a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ (FIGURA 27b). O aquecimento do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}-\text{NaY}$ nesta temperatura deve ocasionar uma maior difusão do convidado entre as supercavidades do zeólito permitindo, então, que moléculas do organometálico adsorvidas na superfície migrem para o interior do hospedeiro.

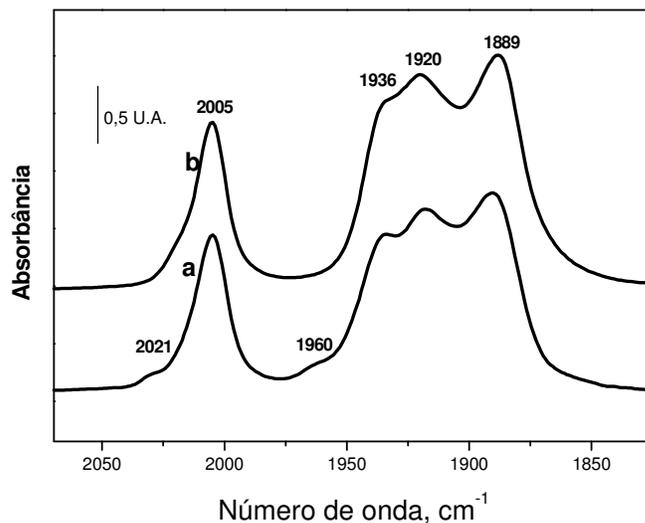


FIGURA 27. Espectros FTIR na região dos ν_{CO} ; (a) sistema $\{[\text{MnCp}(\text{CO})_3], [\text{PCy}_3]\}-\text{NaY}$, (b) sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}-\text{NaY}$ aquecido a 160 °C por 5h.

A adsorção de PCy_3 no zeólito além de minimizar o ancoramento do composto de manganês na superfície externa, modifica também a distribuição das moléculas do organometálico nos sítios de ancoramento. Uma análise da FIGURA 26a revela que, diferentemente do organometálico adsorvido sem a presença da fosfina (FIGURA 26b), o número de moléculas no sítio 3 (bandas em 2005, 1920, 1888 cm^{-1}) após a impregnação do zeólito com o composto de manganês, é maior que o número de moléculas no sítio 2 (2006, 1935 cm^{-1}). Uma possível explicação é que fosfina adsorvida previamente na superfície do zeólito, por efeitos estéricos, orienta a entrada das moléculas do convidado nas supercavidades de maneira que favoreça o ancoramento no sítio 3.

A FIGURA 28 apresenta novos espectros do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído em NaY. Uma pastilha do zeólito foi carregada com teores crescentes do composto de manganês. Os teores baixos podem ser evidenciados pelos valores pequenos de absorbância, enquanto que os teores altos pelos valores altos de absorbância.

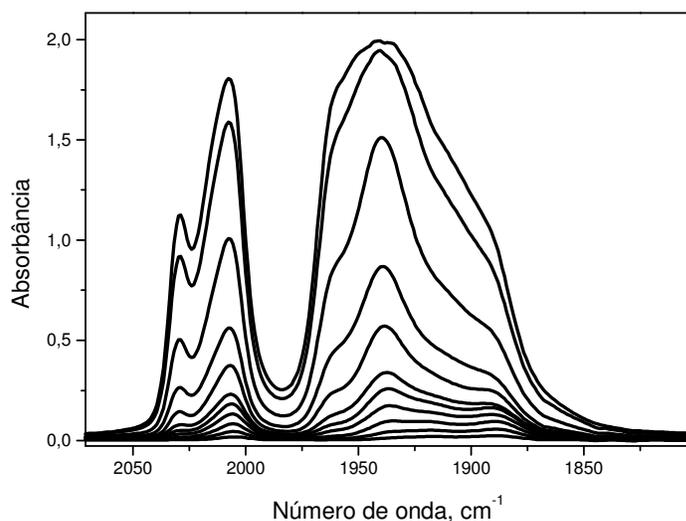


FIGURA 28. Espectros FTIR de uma pastilha do zeólito carregada com quantidades crescentes de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$.

O espectro FTIR, correspondente à pastilha com teor baixo do organometálico (FIGURA 29a), foi ampliado para uma melhor visualização e comparação com o espectro correspondente à pastilha com um teor maior do convidado (FIGURA 29b)

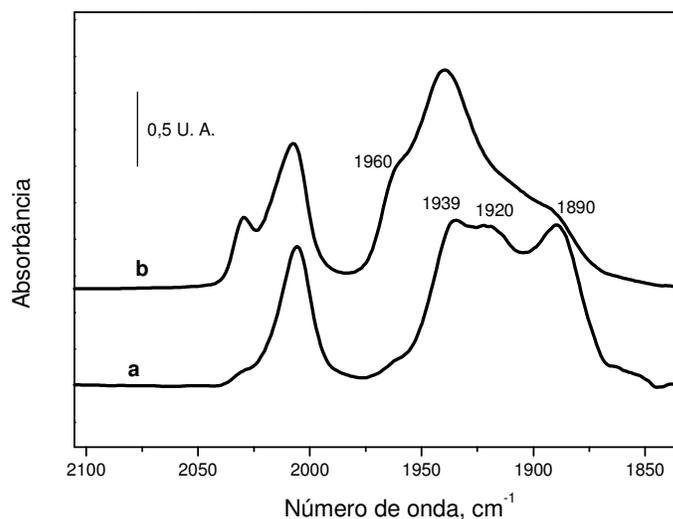


FIGURA 29. Espectros FTIR do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em NaY; (a) teor baixo e (b) teor alto.

Observa-se, que o espectro referente ao zeólito com teor baixo de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$, FIGURA 29^a, não exibe as bandas correspondentes ao sítio 1 em 2029 e 1960 cm^{-1} . Nota-se também, que a distribuição da população nos demais sítios de ancoramentos é diferente daquela apresentada no espectro da FIGURA 29b. Isto deve ocorrer, pois no início do carregamento do zeólito com o convidado, as supercavidades estão livres, inclusive as supercavidades mais próximas às superfícies dos cristais, e podem ser prontamente acessadas pelas moléculas do organometálico. Com o aumento da quantidade de organometálico no zeólito, as supercavidades próximas às superfícies tornam-se mais rapidamente saturadas do que as demais cavidades, pois a difusão do convidado deve ser relativamente lenta. Assim, a adsorção do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ deve ser favorecida na superfície externa do zeólito.

A FIGURA 30 apresenta um gráfico obtido a partir dos espectros da FIGURA 28, que relaciona a razão entre as intensidades das bandas em 2006 e 2029 cm^{-1} em função dos teores de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$. A banda localizada em 2029 cm^{-1} corresponde ao organometálico adsorvido na superfície, enquanto em 2006 cm^{-1} ao composto de manganês ancorado dentro das supercavidades.

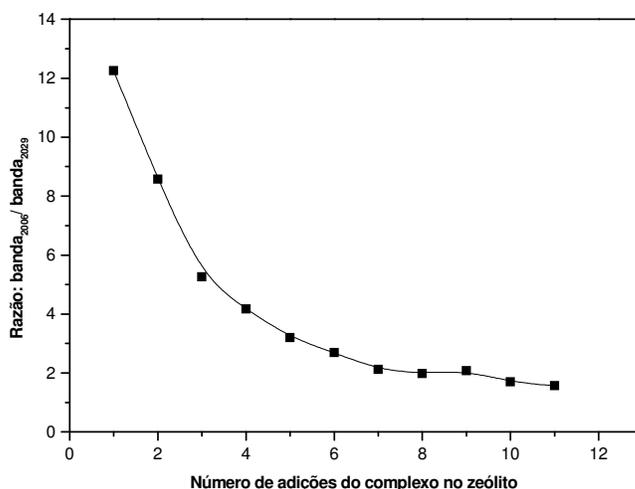


FIGURA 30: Gráfico que relaciona a razão entre as intensidades das bandas em 2006 e 2029 cm^{-1} em função das adições de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$.

A análise do gráfico acima indica, que as duas bandas crescem com velocidades diferentes. No início das adições do organometálico no zeólito a banda em 2006 cm^{-1} possui intensidade maior do que a banda em 2029 cm^{-1} (razão $\text{banda}_{2006} / \text{banda}_{2029}$

alta). Ou seja, a grande maioria das moléculas convidadas é ancorada dentro das supercavidades. À medida que novas adições são realizadas, o gráfico exibe uma diminuição elevada da razão entre as bandas mostrando-se uma velocidade de crescimento maior para a banda em 2029 cm^{-1} . Ou seja, apesar da maior parte das moléculas de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ainda ancorar nas supercavidades, verifica-se um aumento considerável na percentagem de convidados adsorvidos na superfície.

Todos os experimentos sobre a oclusão do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ no zeólito NaY, discutidos até agora, foram realizados após a desidratação do hospedeiro sob vácuo dinâmico, segundo o procedimento experimental descrito. O experimento, que será apresentado a seguir, foi feito em zeólito parcialmente hidratado. A pastilha do zeólito não tratado termicamente foi impregnada em uma solução de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em diclorometano e, em seguida, foi evacuada à temperatura ambiente para eliminação do solvente. A FIGURA 31 compara o espectro FTIR obtido com o espectro do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em NaY termicamente desidratado.

O espectro obtido por meio de impregnação na solução difere daquele obtido somente por sublimação. Nota-se, que o primeiro (FIGURA 31a) não apresenta as bandas em 2029 e 1960 cm^{-1} exibidas pelo segundo espectro (FIGURA 31b). A atribuição das bandas no espectro da FIGURA 31a revela, que as moléculas de organometálico não são adsorvidas na superfície externa do zeólito, quando a impregnação é realizada por meio de solução. Provavelmente, neste caso, tem-se um aumento da difusão do organometálico entre as supercavidades do hospedeiro resultando em uma distribuição mais homogênea do convidado, não favorecendo a adsorção externa do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$.

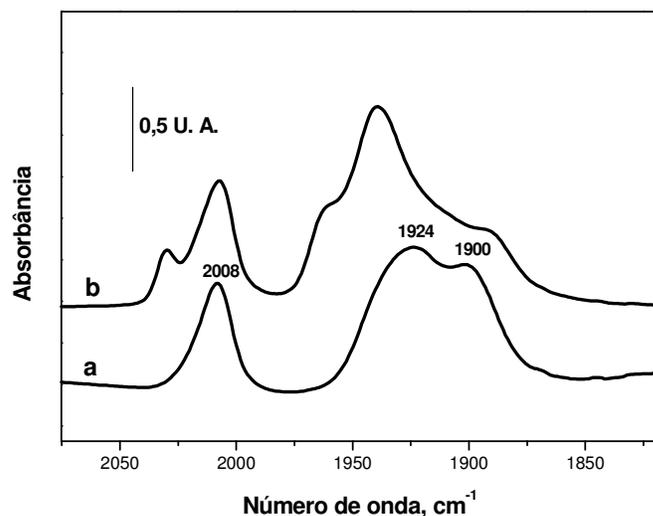


FIGURA 31. Espectros FTIR do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) impregnado no zeólito hidratado por meio de solução de diclorometano, (b) impregnado no zeólito desidratado por meio de sublimação.

As supercavidades possuem cátions extra-estruturais nos sítios SII e SIII (FIGURA 2) com campos eletrostáticos intensos, que podem efetivamente polarizar a molécula convidada. Portanto, de acordo com a distribuição dos cátions dos sítios SII nessa cavidade, e dos campos elétricos associados, devem apresentar um arranjo tetraédrico (FIGURA 32).

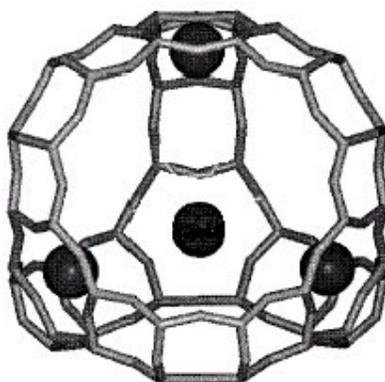


FIGURA 32: Cátions do sítio SII na supercavidade dispostos em um arranjo tetraédrico (adaptado da referência ⁶⁵).

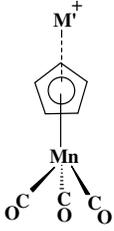
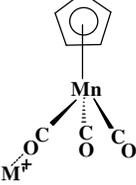
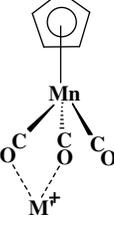
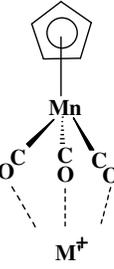
O ancoramento do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ nas supercavidades pode ocorrer através do anel Cp e dos átomos de oxigênios das carbonilas. Esses dois ligantes possuem densidade eletrônica para interagirem de maneira efetiva com os cátions balanceadores de carga do zeólito NaY. Tais interações foram bem descritas para os sistemas $\{\text{CoCp}(\text{CO})_2\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e $\{\text{RhCp}(\text{CO})_2\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ relatados na literatura.⁶⁶

As proposições dos sítios de ancoramento foram feitas, principalmente, com base no número, posições e perfis das bandas de estiramento CO do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ e de seu comportamento frente ao tratamento térmico. As bandas localizadas em números de onda menores foram atribuídas aos sítios, que possuem maior interação carbonila-cátion, enquanto as bandas localizadas em números de onda maiores foram relacionadas aos sítios com carbonila-cátion de interações menores.

A TABELA 5 apresenta algumas possibilidades de interação do organometálico de manganês com os cátions extra-estruturais de uma cavidade zeolítica e o número de bandas de estiramento CO esperado para cada caso.

As bandas atribuídas ao sítio 2 em 2006 e 1937 cm^{-1} , estão mais próximas às bandas do organometálico em solução de CCl_4 (2025 e 1941 cm^{-1}), do que as bandas em 2006, 1920, 1888 cm^{-1} referentes ao composto de manganês ancorado no sítio 3. Já o sítio 4 apresenta uma banda relativa aos estiramentos simétricos (2021 cm^{-1} , A_1) do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ do organometálico próxima à banda A_1 exibida pelo mesmo convidado em solução. Entretanto, a banda correspondente aos estiramentos assimétricos (1869 cm^{-1} , E) do sítio 4 encontra-se deslocada para números de onda menores, indicando que, pelo menos, uma das carbonilas do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ interagem fortemente com os cátions Na^+ .

TABELA 5: Possibilidades de interação do organometálico de manganês com os cátions extra-estruturais de uma cavidade zeolítica

Tipo de interação entre um cátion (M^{+}) e carbonila (s)	Simetria do fragmento $[Mn(CO)_3]$	Número de bandas de CO
	C_{3v}	2
	C_s	3
	C_s	3
	C_{3v}	2

O organometálico ancorado no sítio 2 possui interações carbonilas-cátions mais fracas, do que as observadas nos sítios 3 e 4. Cabe ressaltar, que o sítio 1 foi atribuído ao organometálico adsorvido na superfície onde tais interações são, por natureza, mais fracas.

A FIGURA 33 ilustra de maneira simplificada as proposições dos sítios de ancoramento do $[MnCp(CO)_3]$ com base nas posições e número das bandas de CO relativas aos estiramentos assimétricos (E) e simétricos (A_1) do fragmento $[Mn(CO)_3]$ e de seu comportamento frente ao tratamento térmico. No sítio 2, um cátion extra-

estrutural interage com o anel ciclopentadienil, já que as interações dos átomos de oxigênio das carbonilas com outros cátions da supercavidade devem ser relativamente fracas e semelhantes, concordando, desta maneira, com a localização e o número de bandas atribuídas a este sítio 2 (2006 e 1935 cm^{-1}). A simetria do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ do organometálico é C_{3v} neste sítio.

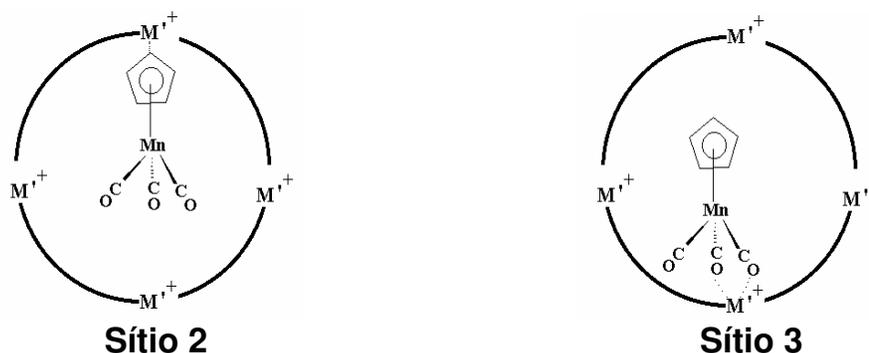


FIGURA 33. Modelos de ancoramento para o $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em NaY.

No sítio 3, um cátion extra-estrutural da supercavidade interage mais fortemente com dois átomos de oxigênio das carbonilas, resultando no desdobramento das bandas do modo assimétrico e em interações mais fortes carbonilas-cátions, concordando, desta maneira, com o número e localização das bandas atribuídas a este sítio (2006, 1920, 1888 cm^{-1}). Diferentemente do sítio 2, que exibe duas bandas referentes aos estiramentos CO, o sítio 3 possui três bandas que correspondem aos modos vibracionais A_1' , A_1' e A_2'' do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ de simetria C_s . O modo vibracional A_1' equivale ao modo A_1 apresentado pelo organometálico no sítio 2 (2006 cm^{-1}). Embora esta banda tenha contribuição de dois ou mais picos, ela não apresenta, com clareza, um desdobramento como observado no modo vibracional E. Este desdobramento ocorre no modo E, pois estas vibrações são mais sensíveis às interações proporcionadas pelo ambiente na cavidade zeolítica.²⁹

Quanto às bandas relativas ao organometálico ancorado no sítio 4 em 2021 e 1869 cm^{-1} , FIGURA 20c, é interessante notar que as mesmas estão localizadas entre as demais bandas dos sítios 1, 2 e 3. A hipótese de descarbonilação do organometálico ocluído foi descartada, pois um fragmento dicarbonila do organometálico não apresentaria a banda em 2021 cm^{-1} por se encontrar bem próxima

à banda do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em solução. A natureza do composto de manganês ancorado no sítio 4 foi proposta com base no experimento descrito a seguir. O sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ foi submetido ao tratamento térmico sob vácuo dinâmico a $230\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h, em seguida foi introduzido uma pequena quantidade de vapor de água na cela de infravermelho e obteve-se novos espectros FTIR de tempos em tempos ao longo de 80 minutos. Os espectros são mostrados na FIGURA 34.

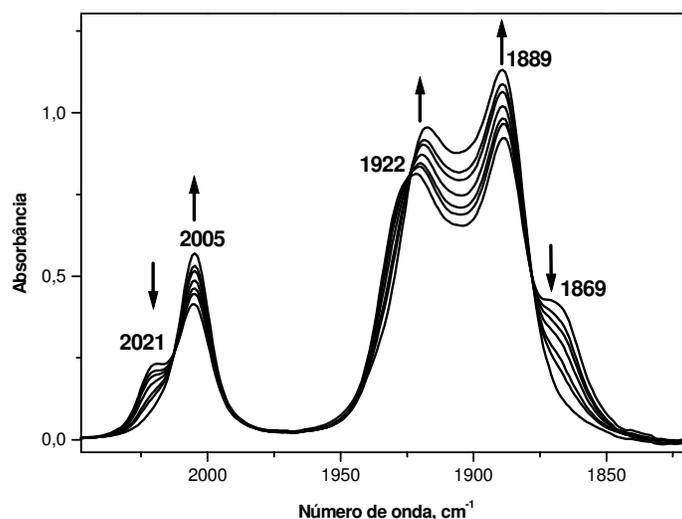


FIGURA 34. Após tratamento térmico a $230\text{ }^\circ\text{C}$, mudanças espectrais são apresentadas pelo sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ em presença de água. Espectros FTIR obtidos ao longo de 80 minutos.

A FIGURA 35 apresenta os espectros obtidos na região da deformação da água, δ_{OH} , indicando a adsorção progressiva deste convidado no zeólito ao longo de 80 minutos. Observa-se, na FIGURA 34, que à medida que a água é adsorvida, ocorrem mudanças nos espectros do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$. As bandas relativas ao sítio 3, em 2006 , 1920 , 1888 cm^{-1} aumentam de intensidades, enquanto que as bandas em 2021 e 1869 cm^{-1} relativas ao sítio 4 diminuem de intensidades. A FIGURA 36 mostra que este efeito é completamente reversível. Ou seja, ao retirar-se novamente as moléculas de água adsorvidas, o espectro do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ volta a apresentar, claramente, as bandas pertencentes ao organometálico no sítio 4.

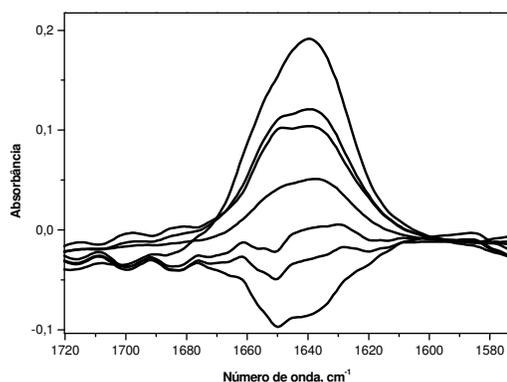


FIGURA 35. Espectros FTIR obtidos na região da banda em 1640 cm^{-1} referente à deformação da água, δ_{OH} . Adsorção progressiva de água em zeólito NaY

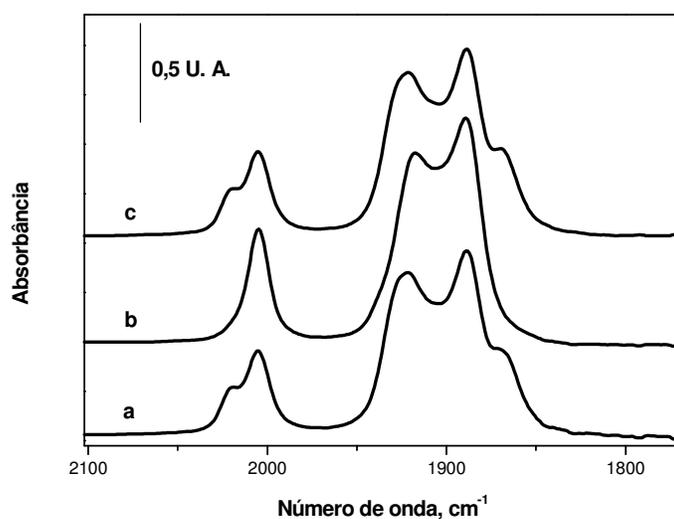


FIGURA 36. Espectros FTIR do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -NaY; (a) obtido antes da adição de água , (b) obtido após a adição de água e (c) após a obtenção de b o sistema foi aquecido a $150\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo dinâmico para eliminação da água adsorvida.

Esses resultados confirmam, que as bandas em $2021\text{ e }1869\text{ cm}^{-1}$ representam um sítio de ancoramento para o organometálico. Este sítio é apenas formado na ausência de água e, a presença da banda em 1869 cm^{-1} revela a existência de uma forte interação carbonilas-cátion(s). Entretanto, a banda situada em 2021 cm^{-1} sugere exatamente o oposto, então a natureza do organometálico ancorado no sítio 4 foi interpretada por uma interação muito intensa entre um cátion extra-estrutural e uma

carbonila do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$. O modelo desse ancoramento pode ser visualizado na FIGURA 37. A simetria do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$, como no caso do sítio 3, também é reduzida para C_s .

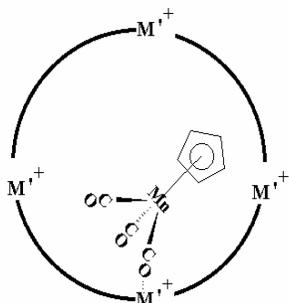


FIGURA 37. Modelo de ancoramento para o $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em NaY no Sítio 4.

A interação forte entre um cátion extra-estrutural e uma carbonila enfraquece as ligações das duas carbonilas “livres” de interações com o átomo de manganês. Portanto, contribui para o deslocamento da banda pertencente aos estiramentos simétricos para números de onda maiores. A ligação entre a carbonila, que interage com o cátion e o metal, deve ser fortalecida, contribuindo para o deslocamento da referida banda para números de onda menores. Entretanto, esta influência pode ser menor, pois se tem apenas uma carbonila em contato com o cátion contra duas carbonilas livres. Como já foi mencionado, a simetria do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ no sítio 4 é C_s , e, portanto esperar-se-ia que o espectro apresentasse mais do que duas bandas de estiramentos CO. Uma análise mais cuidadosa dos espectros mostrados na FIGURA 34, revela que além das mudanças espectroscópicas já relatadas, também ocorre, a medida que moléculas de água são ocluídas, um pequeno deslocamento da banda em 1922 cm^{-1} para números de onda menores. A fim de investigar melhor essas sutis mudanças realizou-se deconvoluções dos espectros FTIR obtidos antes e após a adição de água no sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$. As deconvoluções foram feitas pelo software OMNIC e são exibidas pelas FIGURAS 38 e 39.

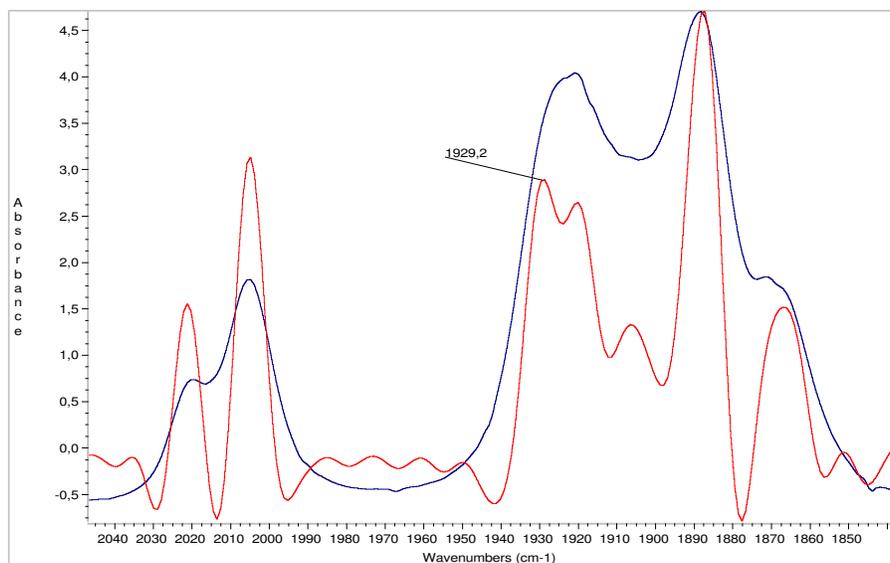


FIGURA 38. Deconvolução do espectro FTIR obtido antes da adição de água no sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$.

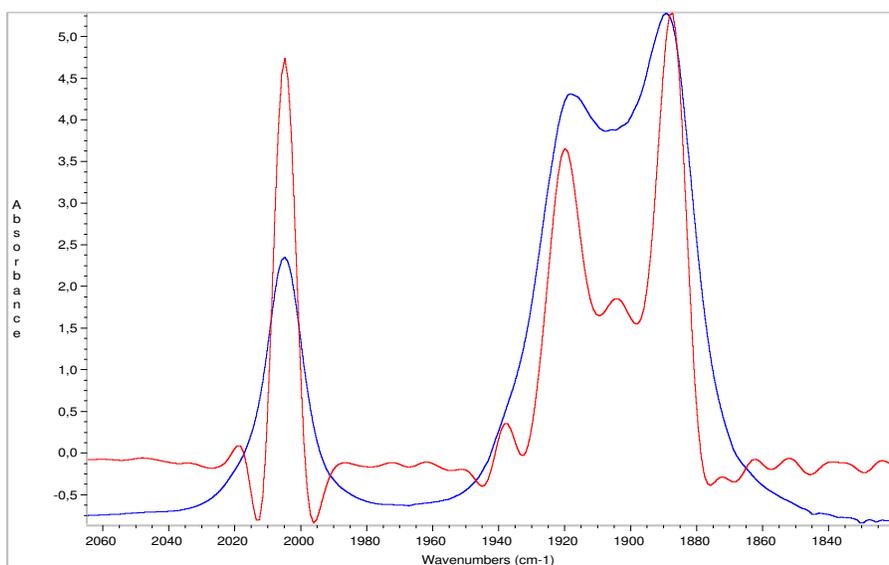


FIGURA 39. Deconvolução do espectro FTIR obtido após a adição de água no sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$.

Nota-se, ao comparar as deconvoluções obtidas, que além da presença das bandas em 2021 e 1869 cm^{-1} uma nova banda está presente na deconvolução do espectro do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ obtido antes da adição de água, banda em 1929 cm^{-1} .

Logo, esta banda foi também atribuída ao organometálico ancorado no sítio 4. Portanto, este sítio apresenta bandas em 2021, 1929 e 1869 cm^{-1} no espectro FTIR,

concordando, dessa maneira, com a simetria do fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_3]$ do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ancorado. O sítio 4 pode ser pensado como um rearranjo do sítio 3, onde uma carbonila passa a interagir mais fortemente com o cátion-extra-estrutural do zeólito. A presença de moléculas de água no hospedeiro deve inibir a formação deste sítio, pois essas moléculas possuem interações específicas com os cátions extra-estruturais hidrofílicos.⁶⁷ Assim tem-se, provavelmente, uma competição entre a água e o composto de manganês no sítio 4 pelo cátion extra-estrutural. Cabe ressaltar que essas observações são válidas apenas para quantidades pequenas de água no zeólito.

4.6 Evidência do ancoramento do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ nas supercavidades do zeólito NaY (sítios 2, 3 e 4)

Como já foi descrito, o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em solução pode ser ocluído no zeólito NaY. No experimento seguinte, o organometálico de manganês foi impregnado no zeólito por meio de dois solventes diferentes, éter etílico e éter butílico. As concentrações do organometálico nas soluções e o tempo de impregnação da pastilha de zeólito foram iguais para os dois testes de impregnação. A FIGURA 40 apresenta os espectros FTIR obtidos.

Observa-se claramente que para impregnação do organometálico em solução de éter butílico possui bandas de estiramentos CO com intensidades baixas. Já o espectro correspondente da impregnação do organometálico em solução de éter etílico apresenta bandas de estiramento CO com intensidades mais altas. A explicação para essa diferença nas intensidades das bandas nos espectros, é que o zeólito NaY possui janelas de entrada das supercavidades com diâmetro de cerca de 8,0 Å, que restringe a passagem do composto de manganês solvatado pelo solvente de tamanho maior. Este experimento confirma que a adsorção do organometálico de manganês ocorre realmente, em sua grande maioria, nas supercavidades do hospedeiro.

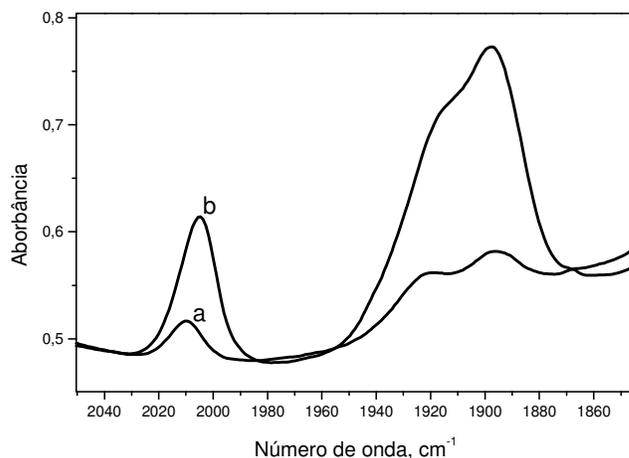


FIGURA 40. Espectros FTIR do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$; (a) impregnado no zeólito parcialmente hidratado por meio de solução de éter butílico, (b) impregnado no zeólito parcialmente hidratado por meio de solução de éter etílico.

Estes resultados, em uma primeira análise, parecem contrastar com a atribuição dada ao sítio 1 de ancoramento do organometálico no zeólito. Com base nas transformações espectroscópicas já discutidas, este sítio foi atribuído ao composto ancorado na superfície do zeólito. A ausência das bandas do sítio 1 nos espectros obtidos nesse experimento pode ser explicada pelo método de impregnação utilizado. Em solução, tem-se uma concentração relativamente baixa de organometálico em contato com a superfície. No caso da sublimação, a quantidade de organometálico que chega a superfície dos cristais de zeólito será maior e acredita-se que a difusão do convidado seja baixa, pois o mesmo não está solvatado e o hospedeiro encontra-se desidratado. Portanto, quando a impregnação é realizada por sublimação deve ocorrer, além da oclusão, uma deposição do organometálico na superfície do zeólito. O $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ adsorvido na superfície deve então difundir para o interior dos cristais mediante ao aquecimento do sistema a 120 °C.

A comparação dos resultados das curvas termogravimétricas dos sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaA}$ e do organometálico não ocluído confirmaram, que o ancoramento do organometálico ocorre realmente, com exceção do sítio 1, nas supercavidades do hospedeiro. A FIGURA 41 mostra as curvas termogravimétricas

obtidas para o composto de manganês e para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaA (mistura mecânica).

A curva termogravimétrica obtida para o organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ mostra, que em temperaturas próximas a 45 °C inicia-se uma perda de massa devido a sublimação do organometálico. Essa perda ocorre até cerca de 110 °C, que é a temperatura em que praticamente todo $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ foi sublimado. No caso da mistura mecânica $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaA, a perda de massa inicia-se em temperaturas próximas a 25 °C. Como o organometálico é sublimado em temperaturas acima de 45 °C, atribuiu-se a perda de massa inicial à dessorção de moléculas de água da superfície e no interior do zeólito NaA da mistura mecânica $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaA, 25 °C.

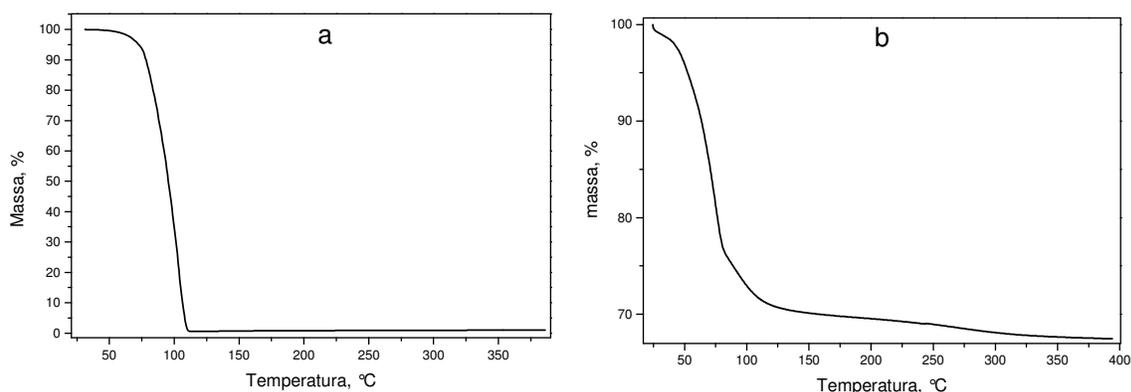


FIGURA 41: Curvas termogravimétricas; (a) organometálico de manganês; (b) mistura mecânica $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaA).

Acredita-se, que essa perda de água seja devido às condições experimentais utilizadas na análise. Isto é, o aquecimento da amostra sob fluxo de argônio. Provavelmente, as moléculas de argônio deslocam ou removem moléculas de água que estejam fracamente adsorvidas no zeólito. A massa do composto de manganês adicionada no zeólito A corresponde a 19 % da massa total. A curva termogravimétrica da mistura mecânica $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaA não exhibe nenhuma perda de massa dessa grandeza em temperaturas maiores que 120 °C, então conclui-se que a perda de massa referente ao $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ocorre, aproximadamente, entre 25 e 120 °C. Isto é, na mesma faixa que ocorre a perda da maior parte da água adsorvida no hospedeiro.

Para uma melhor visualização das taxas de perda de massa maiores, a FIGURA 42 apresenta as derivadas (primeira) das curvas termogravimétricas.

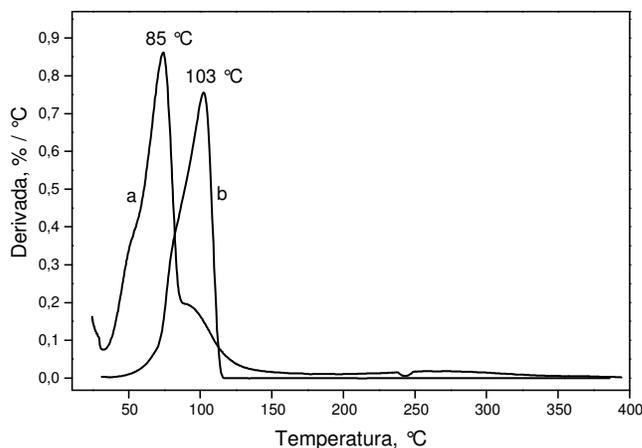


FIGURA 42. Derivadas das curvas termogravimétricas da FIGURA 41: (a) mistura $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaA, (b) $[Mn(Cp)(CO)_3]$.

Observa-se nitidamente que a derivada da curva termogravimétrica correspondente ao mistura mecânica zeólito NaA e organometálico possui um pico próximo a 103 °C da outra derivada pertencente ao organometálico. Provavelmente, esse pico esteja relacionado com a perda de massa do $[Mn(Cp)(CO)_3]$ na mistura mecânica zeólito A e o organometálico. Portanto, quando a mistura é aquecida sob fluxo de argônio, o $[Mn(Cp)(CO)_3]$ e boa parte das moléculas de água adsorvidas devem deixar o zeólito NaA. Cabe lembrar, que este hospedeiro possui uma janela com um diâmetro de 0,4 nm que, devido a estas dimensões, não permite a entrada do organometálico em suas cavidades.

A FIGURA 43 apresenta curvas termogravimétricas obtidas do zeólito NaY e da mistura mecânica $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY.

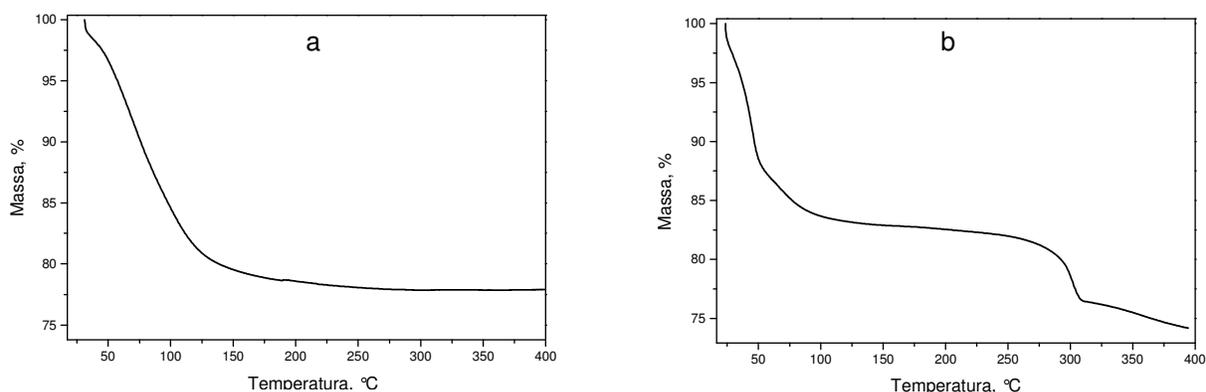


FIGURA 43. Curvas termogravimétricas; (a) zeólito NaY; (b) mistura mecânica $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY.

A curva termogravimétrica obtida para mistura mecânica $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY tem um perfil diferente da curva obtida do zeólito sem o organometálico, mostrando-se que para a mistura zeólito – organometálico, além da perda de massa de água, ocorrem também perdas de massa em temperaturas acima de 200 °C. A FIGURA 44 apresenta as derivadas das curvas termogravimétricas da FIGURA 43.

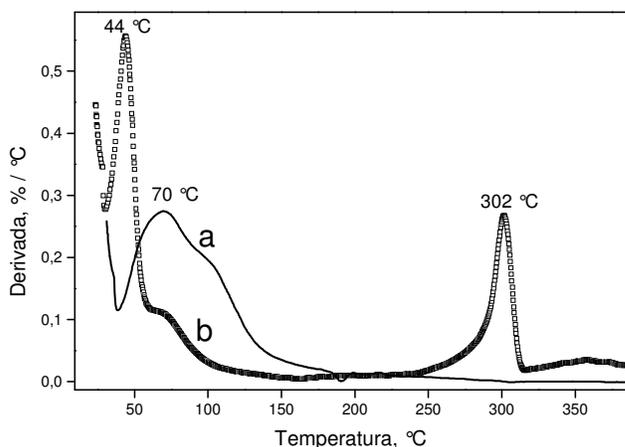


FIGURA 44. Derivadas das curvas termogravimétricas da FIGURA 43: (a) zeólito NaY, (b) mistura mecânica $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY.

A derivada da curva termogravimétrica da mistura mecânica zeólito – organometálico possui um pico em 302 °C, que pode ser atribuído a uma perda de massa associada à decomposição do composto de manganês. Como já foi discutido, o

organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$, após a oclusão em zeólito NaY, sofre uma completa decomposição em temperaturas superiores a 200 °C. Portanto, conclui-se que na mistura mecânica zeólito – organometálico, à medida que a temperatura é elevada, o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ sofre uma sublimação para se ocluir no hospedeiro. Tal fato é interessante, o zeólito encontra-se hidratado na mistura mecânica, e para que a oclusão do organometálico ocorra, é necessário a dessorção de uma parte das moléculas de água intrazeolítica.

Ao comparar as derivadas das curvas termogravimétricas da mistura zeólito – organometálico e do zeólito sem o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ nota-se, que a maior taxa de perda de massa ocorre em temperaturas diferentes, 44 °C e 70 °C, respectivamente. Estes picos foram atribuídos à saída de parte da água do hospedeiro. Provavelmente, a presença do organometálico na mistura mecânica $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY facilite a saída parcial das moléculas de água do hospedeiro, mesmo em temperaturas menores que ocorre a taxa maior de sublimação do organometálico (FIGURA 42, 103 °C). O deslocamento de moléculas de água no zeólito NaY pelo organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ foi verificado para o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -NaY.³⁰

Em outro experimento realizou-se a termogravimetria do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY obtido pela sublimação do organometálico no zeólito desidratado. A sublimação, como nos experimentos FTIR, foi realizada em uma cela sob vácuo estático. Após o carregamento da pastilha de zeólito com o organometálico, fez-se um tratamento térmico a 120 °C, a fim de promover uma melhor difusão do convidado no zeólito. Após o tratamento térmico, a pastilha foi removida da cela e transferida rapidamente para o equipamento de termogravimetria. A FIGURA 45 apresenta as derivadas das curvas termogravimétricas obtidas para a mistura física $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY e para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY obtido pela sublimação do organometálico no zeólito desidratado.

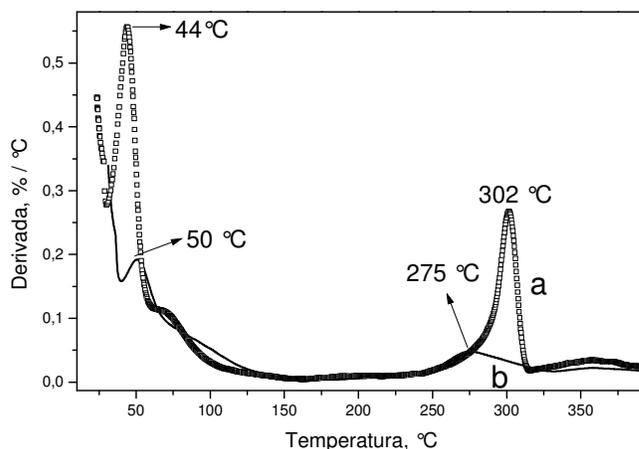


FIGURA 45. Derivadas das curvas termogravimétricas; (a) mistura mecânica $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$, (b) sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ obtido pela sublimação do organometálico no zeólito desidratado.

As derivadas das duas curvas termogravimétricas possuem algumas diferenças, nota-se, por exemplo, que em temperaturas próximas a 45 °C, a derivada da curva termogravimétrica da mistura mecânica possui um pico em 44 °C, enquanto que a derivada do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ obtido por sublimação apresenta um pico em 50 °C. Essas diferenças nas taxas de perda de massa devem ser devido aos diferentes níveis de hidratação dos zeólitos. Na mistura mecânica organometálico – zeólito tem-se uma quantidade maior de água adsorvida fracamente no zeólito, que deve ser desorvida em uma temperatura menor. No caso do sistema organometálico – zeólito obtido por sublimação o mesmo foi submetido a uma desidratação e, portanto possui menos moléculas de água adsorvidas, apesar da hidratação parcial que certamente ocorre durante o transporte da pastilha para o equipamento de análise térmica.

Outra explicação é, para essa diferença da localização dos picos com taxas maiores de perda de massa no sistema obtido por sublimação, que no sistema obtido por sublimação a análise térmica foi realizada no zeólito já carregado com o organometálico e, portanto, o convidado, diferente do que ocorre na mistura mecânica, não pode desalojar a água adsorvida.

Outra observação importante é que a amostra organometálico – zeólito, preparada por sublimação, possui um pico de perda de massa referente à decomposição do organometálico diferente da amostra da mistura mecânica. A faixa em que ocorre a

perda de massa é aproximadamente a mesma para os dois casos. Entretanto, os formatos dos picos são diferentes. Estas diferenças devem estar associadas aos diferentes sítios de ancoramentos do organometálico nos zeólitos, que foram e não termicamente tratados.

4.7 Adsorção e tratamento térmico de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em HY

O espectro FTIR do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído em zeólito HY pode ser visualizado na FIGURA 46a. Este espectro é semelhante ao espectro do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$, FIGURA 18a. Observam-se, no entanto, algumas diferenças na localização de algumas bandas e, principalmente, para o organometálico ocluído em HY que apresenta apenas um ombro em 2025 cm^{-1} . Já o convidado em NaY apresenta, nesta mesma região, uma banda bem definida em 2029 cm^{-1} .

O tratamento térmico do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-HY}$, sob vácuo dinâmico, também é similar ao do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$. O aquecimento do organometálico em HY a $120\text{ }^\circ\text{C}$ resulta na diminuição das intensidades das bandas em 2007 e 1939 cm^{-1} e do ombro em 2025 cm^{-1} , do alargamento em 1967 cm^{-1} e no aumento das intensidades das bandas em 1911 e 1890 cm^{-1} . Estas transformações espectroscópicas sugerem migração de sítios e a decomposição do organometálico ocluído. A migração de sítios deve ocorrer, como no sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$, da superfície para as supercavidades do zeólito.

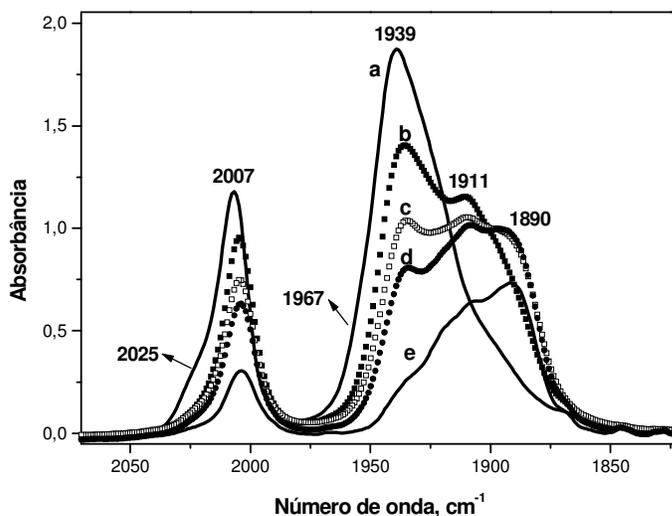


FIGURA 46. Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído em H_{56}Y ; (a) adição do $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$, (b) após a obtenção de a, sistema aquecido a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 2,5 h, (c) após a obtenção de b, sistema aquecido a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e (d) após a obtenção de c, sistema aquecido a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por mais 1 h e (e) após a obtenção de d, sistema aquecido a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

A FIGURA 46 mostra que, à medida que o tratamento térmico prossegue, todas as bandas referentes aos ν_{CO} diminuem de intensidades. Entretanto, a banda em 1939 cm^{-1} decai mais rapidamente do que as demais bandas. Por isso, é que esta banda juntamente com um componente da banda em 2007 cm^{-1} , foram atribuídas ao organometálico no sítio 2, enquanto as bandas localizadas em 2007 , 1911 e 1890 cm^{-1} foram atribuídas ao convidado no sítio 3. Diferentemente do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$, o $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-HY}$ não exibe, com nitidez, nenhuma banda próxima à 1869 cm^{-1} nos espectros, que foi atribuída, no caso do primeiro sistema, ao organometálico ancorado no sítio 4. Este tipo de interação não deve ocorrer devido à localização dos prótons na supercavidade.

O zeólito HY desidratado exibe claramente no espectro FTIR (FIGURA 47) duas bandas correspondentes aos estiramentos OH (ν_{OH}) das supercavidades e das cavidades sodalitas em 3645 ($\nu_{\text{OH}\alpha}$) e 3550 cm^{-1} ($\nu_{\text{OH}\beta}$), respectivamente. Os hidrogênios localizados nas supercavidades e distribuídos uniformemente⁶⁴ são muito ácidos, já os hidrogênios das cavidades sodalita são menos ácidos, porém são suficientemente móveis para interagir com moléculas adsorvidas nas supercavidades.⁶⁸

A FIGURA 47b apresenta espectros FTIR obtidos em um experimento em que o composto de metal carbonilas foi impregnado no zeólito. Nota-se, claramente uma diminuição de intensidade da banda $\nu_{\text{OH}\alpha}$ (3645 cm^{-1}) em relação à banda $\nu_{\text{OH}\beta}$ (3550 cm^{-1}), indicando a existência de interações entre o convidado e os hidrogênios ácidos das supercavidades. De acordo com dados na literatura,⁶⁸ os prótons dos grupos ZOH (onde Z representa a rede zeolítica) podem receber densidade eletrônica de uma base, resultando no enfraquecimento da ligação OH. Esse enfraquecimento, após a adsorção de uma base, desloca a frequência do estiramento OH para números de onda menores. A extensão desse deslocamento depende da interação do próton com a base, da acidez do zeólito e da basicidade da base.

Como esperado, a banda $\nu_{\text{OH}\beta}$ mostrou-se menos sensível que a $\nu_{\text{OH}\alpha}$ frente à adição do organometálico, pois seus grupos ácidos correspondentes situam-se nas cavidades sodalitas, que são menores do que as supercavidades e não podem abrigar o convidado $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$. O consumo da banda $\nu_{\text{OH}\alpha}$ em presença do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ confirma, que o ancoramento desse convidado dá-se, principalmente, nas supercavidades do zeólito HY.

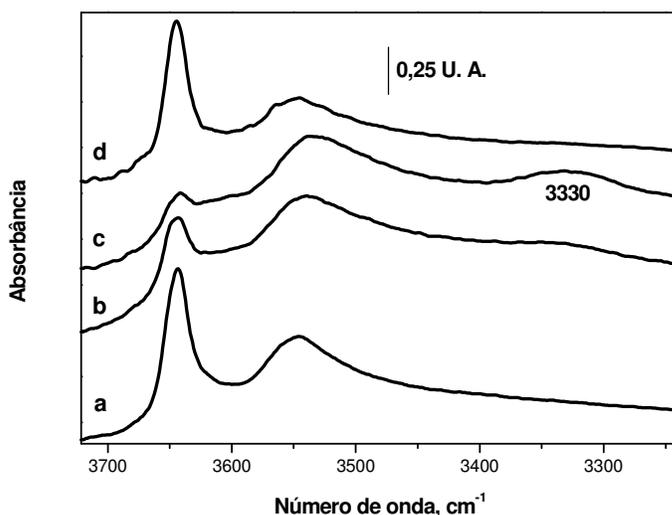


FIGURA 47. Espectro FTIR, na região dos ν_{OH} ; (a) zeólito desidratado, (b) adição do organometálico (teor alto), (c) após a obtenção de b, sistema aquecido, sob vácuo dinâmico, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, (d) após a obtenção de c, sistema aquecido a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.

A análise do espectro da FIGURA 47c torna evidente a presença da banda larga em 3330 cm^{-1} que, provavelmente, seja devida às interações das carbonilas e do anel ciclopentadienil do organometálico com os grupos ácidos do zeólito.

A comparação do espectro da FIGURA 47c com o da FIGURA 47b pode também dar alguma informação sobre a difusão do convidado no zeólito. Como foi já mencionada, a banda em 3645 cm^{-1} diminui de intensidade após a impregnação do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ no zeólito. A FIGURA 47c indica, que o tratamento térmico a $120\text{ }^\circ\text{C}$ proporciona uma perda maior de intensidade desta banda. Isto pode ser explicado pelo aumento da difusão do convidado entre as supercavidades, quando a temperatura é elevada proporcionando, desta maneira, novas interações entre o organometálico e os grupos ácidos do zeólito.

O aquecimento do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-HY}$, sob vácuo dinâmico, a $300\text{ }^\circ\text{C}$ foi realizado a fim de promover a decomposição de todo organometálico ancorado. O espectro obtido após o tratamento térmico (FIGURA 47d) mostra que ocorre uma restauração da banda $\nu_{\text{OH}\alpha}$. Este resultado indica, que não ocorre efetivamente uma reação química entre os hidrogênios da supercavidade e o organometálico, o que poderia gerar uma nova espécie responsável pela compensação de carga da rede zeolítica.

4.8 Adsorção de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em CsY

A FIGURA 48 apresenta espectros FTIR do organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ adsorvido em CsY. A pastilha do zeólito foi carregada com teores crescentes de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$. Os teores baixos são evidenciados pelos valores pequenos de absorbância e os teores maiores pelos valores altos de absorbância.

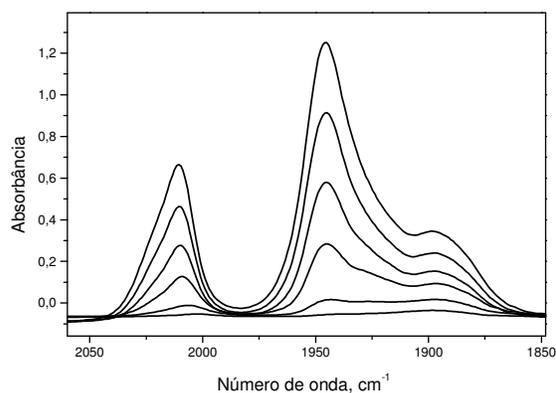


FIGURA 48. Espectros FTIR do zeólito CsY carregado com teores crescentes de [Mn(Cp)(CO)₃].

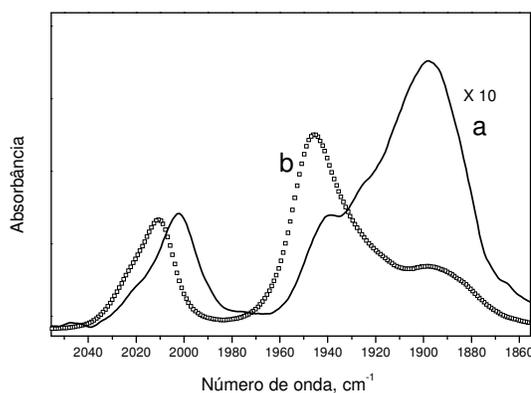


FIGURA 49. Espectros FTIR do [Mn(Cp)(CO)₃] em CsY; (a) teor baixo (ampliado) e (b) teor alto

Nota-se, que a distribuição dos sítios de ancoramento em teores altos e baixos são diferentes, isto também ocorre para o sistema {Mn(Cp)(CO)₃}-NaY. Na FIGURA 49, o espectro obtido para o organometálico em teor baixo foi ampliado para uma melhor visualização e comparação com o espectro correspondente à pastilha com teor maior do convidado. Os espectros das FIGURAS acima indicam, que a ocupação dos sítios de ancoramentos pelo composto de manganês no zeólito CsY depende do teor do convidado no hospedeiro. As bandas exibidas nos espectros foram atribuídas aos sítios 2 e 3.

A FIGURA 50 apresenta alguns espectros FTIR obtidos após o tratamento térmico do sistema {Mn(Cp)(CO)₃}-CsY em diferentes temperaturas. O tratamento térmico desse sistema mostrou-se mais complexo do que o tratamento do sistema {Mn(Cp)(CO)₃}-NaY. Como ocorre no NaY, a banda de estiramentos assimétricos situada em números de onda maior (1944 cm⁻¹) é a primeira a perder intensidade. Portanto, essa banda e mais um componente da banda em 2000 cm⁻¹ foram atribuídas ao organometálico no sítio 2. Após o tratamento a 180 °C, o alargamento das duas bandas (1904 e 1894 cm⁻¹) próximas a 1891 cm⁻¹ são também resolvidas, porque aumentam consideravelmente de intensidades. O considerável ganho de intensidade apresentado por essas bandas sugere que, mediante o aquecimento do sistema, uma razoável parte

das moléculas que inicialmente foram adsorvidas no sítio 2 sofrem difusão para ancorar em outros sítios.

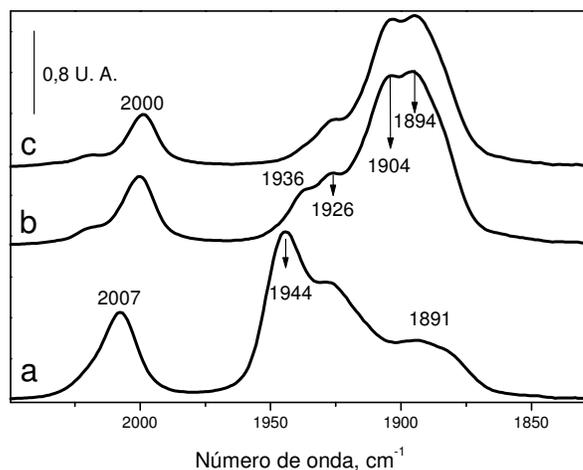


FIGURA 50. Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico do $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-CsY}$; (a) sistema aquecido a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, (b) após obtenção de a o sistema foi aquecido a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 h e (c) após obtenção de b o sistema foi aquecido a $230\text{ }^\circ\text{C}$ por 5,5 h.

Essas duas bandas (1904 e 1894 cm^{-1}), somadas a um componente da banda em 2000 cm^{-1} , foram atribuídas ao organometálico de manganês adsorvido em um sítio semelhante ao sítio 3 (interação de duas carbonilas com um cátion, FIGURA 33). O sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-CsY}$ em discussão apresenta essas duas bandas mais próximas entre si do que as correspondentes ao sítio 3 no sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ (1960 e 1839 cm^{-1}). Acredita-se que, por causa da magnitude maior do cátion Cs^+ , o mesmo possa interagir com as três carbonilas, enquanto uma única carbonila interage mais fracamente com o cátion. Para o sítio 3 proposto para o convidado no zeólito NaY, tem-se apenas uma forte interação do cátion com duas carbonilas do organometálico de manganês. Portanto, o arranjo do sítio 3 diferente para o organometálico no zeólito CsY deve ser devido ao tamanho maior do cátion Cs^+ em relação ao Na^+ .

As bandas localizadas em 1936 e 1926 cm^{-1} juntamente com um componente da banda em 2000 cm^{-1} devem representar um sítio de ancoramento semelhante ao sítio 2, já que essas bandas estão relativamente próximas às bandas do referido sítio.

Tratamentos térmicos mais prolongados a 230 °C do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -CsY proporcionam a decomposição do organometálico ocluído com as conseqüentes diminuição e desaparecimento das bandas presentes no espectro da FIGURA 50c.

4.9 Adsorção de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ em LiY

A FIGURA 51 apresenta espectros FTIR do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ ocluído em LiY. A pastilha do zeólito foi carregada com teores crescentes de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$. Como ocorre para os zeólitos NaY e CsY, a distribuição dos sítios de ancoramentos nos teores altos e baixos são diferentes.

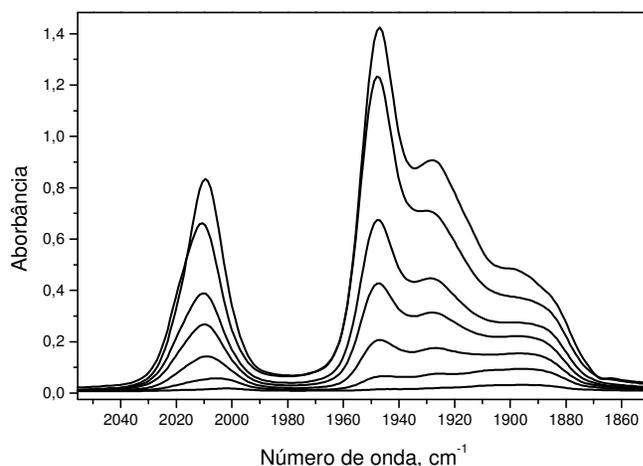


FIGURA 51. Espectros FTIR de uma pastilha do zeólito LiY carregada com teores crescentes de $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$.

Curiosamente, os espectros obtidos para o tratamento térmico do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -LiY sob vácuo dinâmico, apresentados na FIGURA 52, são semelhantes aos espectros do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -CsY. Tal fato não era esperado, pois esses dois cátions possuem potenciais iônicos bem diferentes, o que resultariam em diferentes interações entre os ligantes do organometálico de manganês e os cátions. Nos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -CsY e $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -LiY³⁰ foram

observadas diferentes interações organometálico – zeólito. A distribuição do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ nos sítios de ancoramentos também foi bem diferente entre si.

As bandas em 2003, 1936 cm^{-1} foram atribuídas ao organometálico no sítio 2, enquanto que as bandas em 2003, 1901 e 1896 cm^{-1} foram ao organometálico no sítio 3.

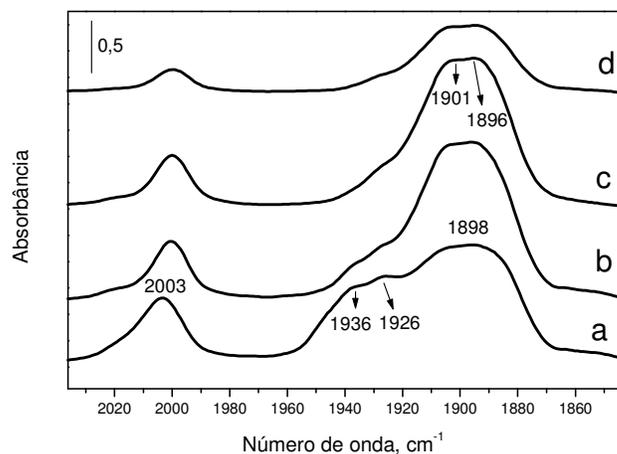


FIGURA 52. Tratamento térmico, sob vácuo dinâmico do $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-LiY}$; (a) sistema aquecido a 120 °C por 8 h, (b) após obtenção de a, sistema aquecido 180 °C por 1h, (c) após obtenção de b, sistema aquecido 230 °C por 1 h e (d) após obtenção de c, sistema aquecido 230 °C por 2 h.

4.10 Comparação entre os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-HY}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-LiY}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-CsY}$

A análise da FIGURA 53 permite uma comparação dos espectros no infravermelho obtidos para a adsorção do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ nos zeólitos HY, NaY, LiY e CsY.

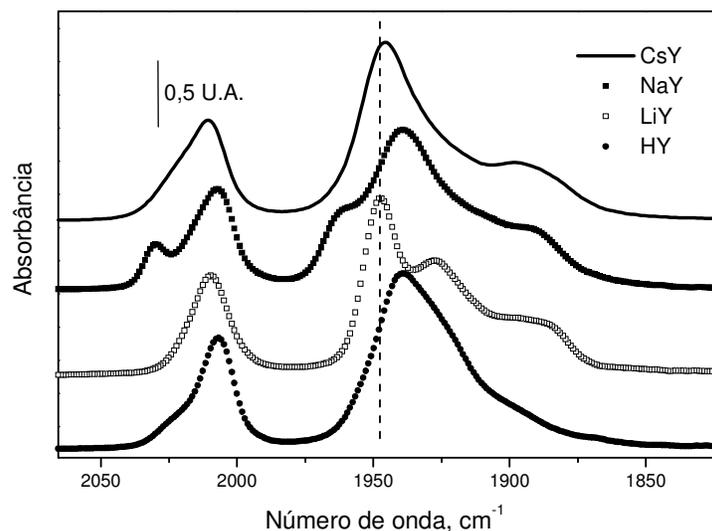


FIGURA 53. Organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ nos zeólitos HY, NaY, LiY e CsY

Nota-se que, com exceção das bandas em 2030 e 1960 cm^{-1} exibidas pelo sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY, as posições das bandas de estiramentos CO não são muito diferentes entre si. As bandas referentes aos estiramentos simétricos CO (bandas localizadas em números de onda maiores) estão muito próximas indicando que as interações do organometálico de manganês com os zeólitos Y são semelhantes.

Esse comportamento, inicialmente, não foi compreendido, pois se esperava que os cátions com potenciais iônicos maiores (H^+ e Li^+) polarizassem de forma mais intensa o convidado, resultando em um deslocamento dos ν_{CO} para números de onda menores em relação ao $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ancorado nos cátions com potenciais iônicos menores (Cs^+). Tal comportamento é explicado, atualmente, pelas posições relativas dos cátions extra-estruturais das supercavidades dos zeólitos HY, LiY, NaY e CsY.

A localização e a distribuição dos cátions extra-estruturais nas supercavidades são conhecidos na literatura.⁶⁶ Análises cristalográficas de raios-X, estudos espectroscópicos no infravermelho longínquo e ressonância magnética nuclear indicam que, dependendo do tamanho do cátion coordenado aos oxigênios do anel de seis membros (na supercavidade), o mesmo pode estar localizado mais ou menos próximo ao plano do anel.⁶⁶ Isto implica, que ao comparar-se, por exemplo, o cátion Na^+ e o H^+ ,

o primeiro encontra-se mais deslocado para o centro da supercavidade do que o próton. Ou seja, o organometálico pode interagir de forma mais efetiva com o cátion Na^+ .

A FIGURA 54 mostra um esquema do arranjo tetraedro de cátions extra-estruturais de tamanhos diferentes em uma supercavidade.

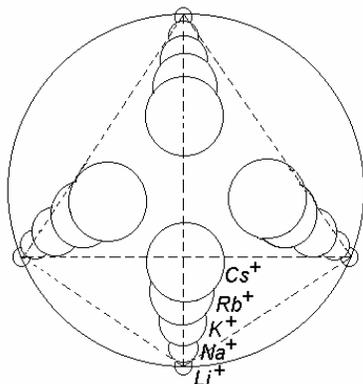


FIGURA 54. Esquema de uma supercavidade mostrando cátions de tamanhos diferentes ocupando os sítios SII.

Cada cátion extra-estrutural está coordenado a três íons oxigênio, formando interações cátion-3O. Desta maneira, para o convidado interagir com os cátions menores, ele deve também se aproximar mais dos átomos de oxigênio do anel de seis membros, o que gera repulsão. Conclui-se que, no ancoramento do organometálico, o sistema procura uma configuração de energia menor, que resulta do balanço entre as interações repulsivas e atrativas presentes nas supercavidades do zeólito.

Como já foi descrito, o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY apresenta de maneira clara no espectro FTIR, bandas que foram atribuídas ao organometálico adsorvido na superfície do hospedeiro (sítio 1), enquanto nos demais sistemas essas bandas são largas e de relativa intensidade baixa. Curiosamente, em trabalhos de pesquisa³⁰ anteriores a este, verificamos que organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ recém ocluído em CsY exhibe bandas de razoáveis intensidades nos espectros FTIR, que foram atribuídas ao organometálico adsorvido na superfície do zeólito. Tal fato foi explicado pelo maior espaço ocupado pelos cátions Cs^+ , que resultava em uma diminuição do diâmetro de entrada efetivo das supercavidades. Isto provocava uma difusão menor do organometálico de crômio através do cristal e, portanto, um acúmulo de moléculas do convidado de crômio na superfície.

Acredita-se, que no sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ em estudo, o número maior de moléculas de organometálico de manganês adsorvidas no sítio 1 deve-se também a difusão menor do convidado através da rede cristalina deste zeólito, proporcionada por uma interação maior entre os cátions Na^+ e o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$.

A FIGURA 53 exibe uma linha tracejada sobre algumas bandas relativas aos estiramentos assimétricos das carbonilas que, somadas as componentes das bandas próximas de 2000 cm^{-1} , foram atribuídas ao composto de manganês no sítio 2 (interação do anel ciclopentadienil com um cátion extra-estrutural). Essas bandas encontram-se deslocadas para números de onda maiores em relação às demais bandas de estiramentos assimétricos, pois o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ neste sítio possui uma fraca ou nenhuma interação de suas carbonilas com os cátions. O anel ciclopentadienil fornece densidade eletrônica para os cátions, que resulta na diminuição de densidade eletrônica sobre metal e conseqüente enfraquecimento da ligação M-C com o fortalecimento da ligação C-O. Como este tipo de banda exibida pelo sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-LiY}$ no espectro FTIR está mais deslocada para números de onda maiores do que as bandas pertencentes aos dos demais sistemas, acredita-se que a interação entre o anel ciclopentadienil e o cátion Li^+ seja mais forte do que a interação deste anel com os cátions H^+ , Na^+ , e Cs^+ .

4.11 Análise de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$.

As análises de espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ foram obtidas para uma amostra em pó. Esta amostra foi preparada por meio de trituração de uma pastilha de zeólito, em que o organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ foi adsorvido e posteriormente decomposto por tratamento térmico.

A FIGURA 55 exibe uma micrografia de uma amostra com seis pontos, que foram escolhidos para a análise de EDS.

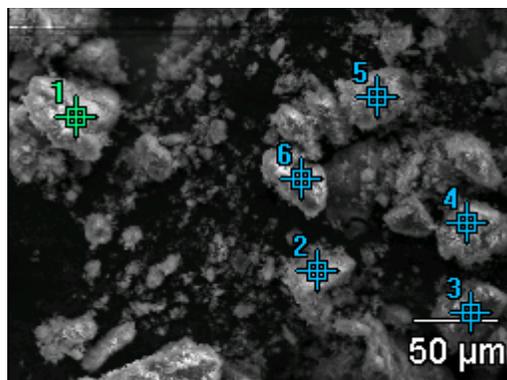


FIGURA 55. Micrografia do sistema do $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY tratado termicamente. Os seis pontos ilustrados foram escolhidos para a análise de EDS.

As TABELAS 6 e 7 apresentam os resultados obtidos para determinação de oxigênio, sódio, alumínio, silício e manganês.

TABELA 6. Porcentagem em massa obtida na determinação de oxigênio, sódio, alumínio, silício e manganês por EDS. A análise foi feita para seis pontos diferentes da amostra.

	O	Na	Al	Si	Mn
Ponto 1	38.51	9.08	11.66	33.65	2.29
Ponto 2	39.66	9.02	11.35	32.03	2.11
Ponto 3	32.22	6.47	12.28	36.84	7.26
Ponto 4	36.21	7.52	12.37	37.22	3.54
Ponto 5	41.57	8.53	11.41	32.85	2.12
Ponto 6	43.99	10.04	10.82	29.16	1.95

TABELA 7. Porcentagem em número de átomos obtida na determinação de oxigênio, sódio, alumínio, silício e manganês por EDS. A análise foi feita para seis pontos diferentes da amostra.

	O	Na	Al	Si	Mn
Ponto 1	49.38	8.10	8.87	24.58	0.86
Ponto 2	50.01	7.91	8.49	23.01	0.77
Ponto 3	43.74	6.11	9.89	28.49	2.87
Ponto 4	48.16	6.96	9.75	28.20	1.37
Ponto 5	53.10	7.58	8.64	23.91	0.79
Ponto 6	55.02	8.73	8.03	20.77	0.71

A porcentagem média de manganês nos seis pontos analisados é de 3,21 %, isto representa, aproximadamente, um organometálico para cada supercavidade no zeólito.

Observa-se, que as porcentagens de O, Na, Al e Si variam relativamente pouco em cada ponto da amostra analisada. No caso da porcentagem de Mn, nota-se uma maior variação. Por exemplo, o ponto 6 possui 1,95 % em massa de manganês, enquanto o ponto 3 possui 7,26 %. Portanto, conclui-se que, mesmo após o tratamento térmico, o zeólito NaY não apresenta uma distribuição uniforme do convidado $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$. Como já foi comentado, com base nas análises dos espectros FTIR, acredita-se que a pastilha do hospedeiro possua regiões com concentrações diferentes do organometálico de manganês.

A FIGURA 56 exibe uma micrografia obtida para o ponto 3 da amostra (ponto com maior teor de manganês)

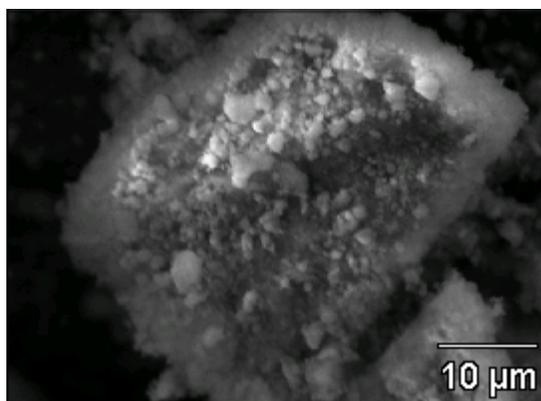
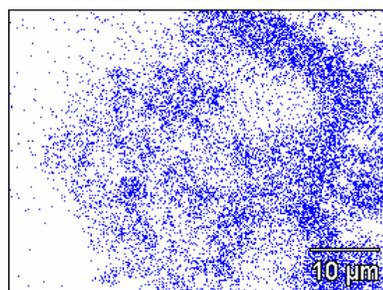
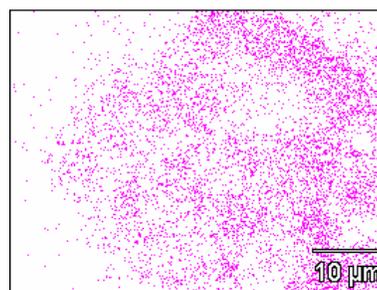


FIGURA 56. Micrografia obtida para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY tratado termicamente, ponto 3 da amostra.

A FIGURA 57 apresenta algumas visualizações para os teores de oxigênio, sódio, alumínio, silício e manganês determinados no ponto 3 da amostra.



Oxigênio



Sódio

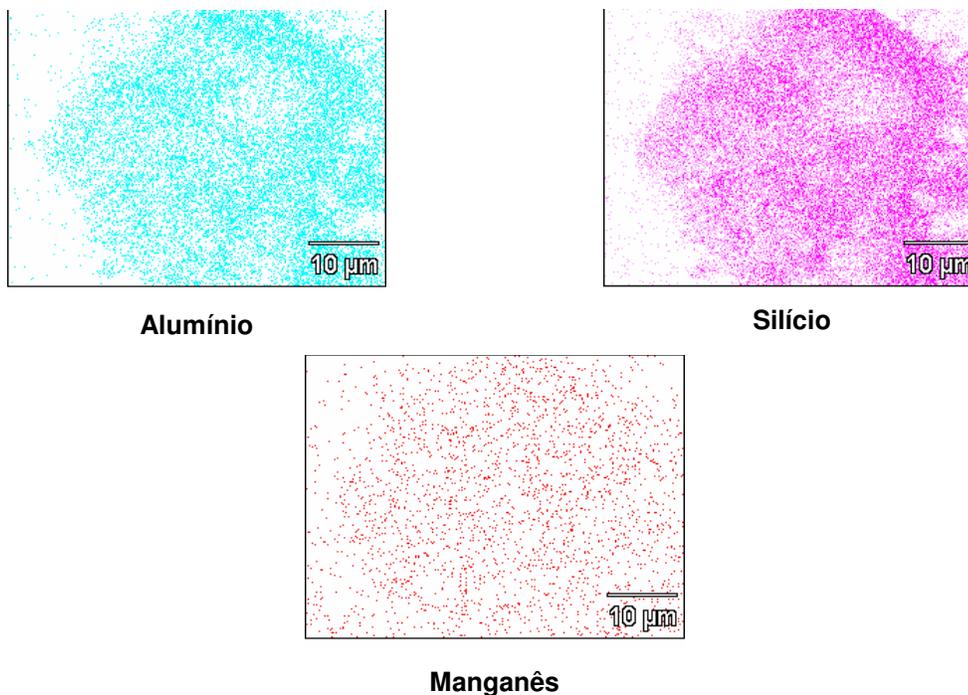


FIGURA 57. Visualizações para os teores de oxigênio, sódio, alumínio, silício e manganês determinados no ponto 3 da amostra.

Nota-se, que a que a distribuição de manganês no ponto 3, é relativamente homogênea. Isto indica, que a pastilha do zeólito possui regiões, da ordem de cerca de algumas dezenas de microns quadrados com diferentes concentrações do metal.

A FIGURA 58 mostra para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$, um teor de cerca de 1 organometálico por cavidade, de acordo com esquemas de quatro possíveis tipos de distribuição do convidado no zeólito.

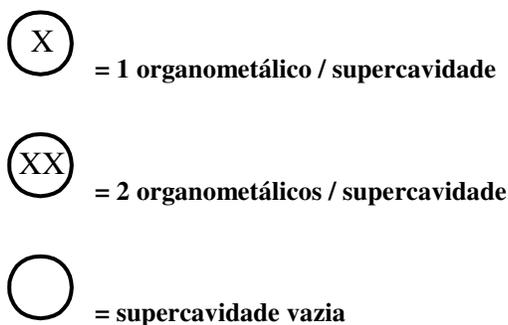
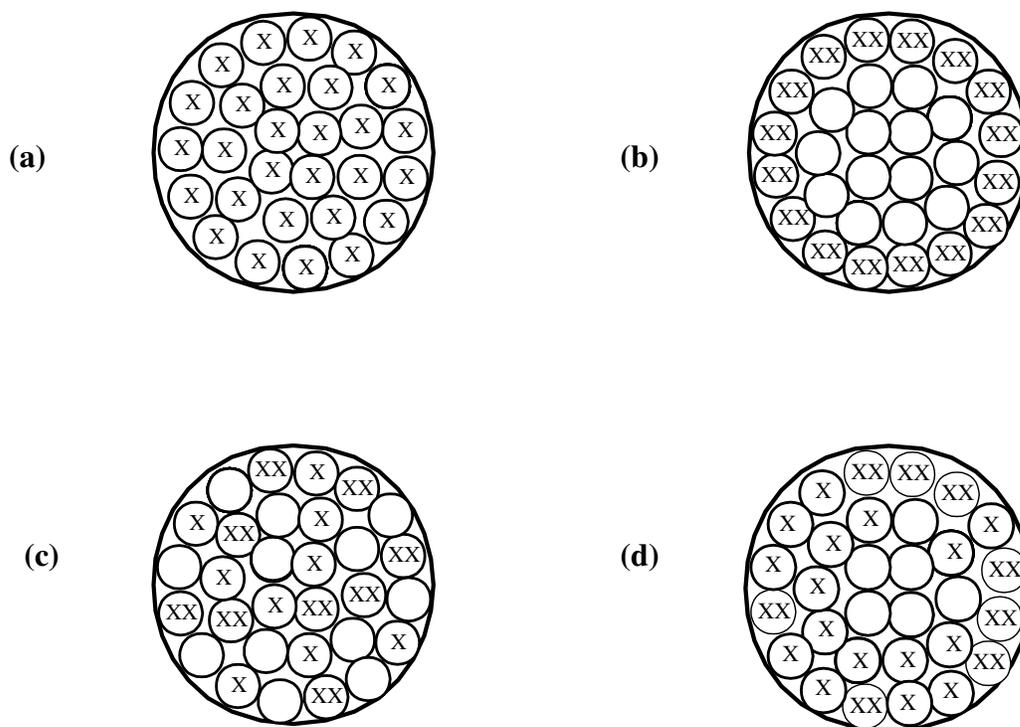


FIGURA 58. Possíveis distribuições do $\{Mn(Cp)(CO)_3\}$ -NaY nas cavidades do zeólito Y, com teor igual a um organometálico por cavidade; (a) distribuição uniforme em todas as supercavidades, (b) distribuição não uniforme, as cavidades próximas à superfície externa são ocupadas e as demais cavidades permanecem vazias, (c) distribuição aleatória do convidado no zeólito, (d) distribuição em que as cavidades próximas à superfície externa são preferencialmente ocupadas e as cavidades mais distantes são parcialmente ocupadas.

O esquema (a) da FIGURA 58 representa uma distribuição uniforme do convidado nas supercavidades do zeólito. Em (b) tem-se uma distribuição não uniforme, neste

caso o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ poderia ter uma interação muito forte com o zeólito, que impediria sua difusão através do cristal. As cavidades ocupadas seriam, então, aquelas mais próximas à superfície externa. O esquema (c) representa uma ocupação aleatória das supercavidades do zeólito e em (d) tem-se distribuição em que as cavidades próximas à superfície externa são preferencialmente ocupadas e as cavidades mais distantes são parcialmente ocupadas. Os espectros FTIR obtidos em diferentes temperaturas e as análises de EDS para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY sugerem que, inicialmente, antes do tratamento térmico, a distribuição do organometálico no zeólito é similar ao esquema da FIGURA 58(b). Após o tratamento térmico, a distribuição do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ deve ser parecida com o esquema da FIGURA 58(d).

4.12 Adsorção de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em zeólito parcialmente hidratado

A investigação das interações entre as moléculas de água e a estrutura zeolítica é de fundamental importância para o entendimento de processos como adsorção, troca iônica e mecanismos de reações.⁴⁹ Diversos estudos, teóricos⁶⁹ e experimentais,⁷⁴ sobre a adsorção de água em zeólitos têm sido publicados.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica importante para os estudos de adsorção de água em zeólitos com diferentes cátions extra-estruturais.⁷⁴ Esses estudos, por exemplo, podem indicar, dependendo do teor de água nos zeólitos, a presença de estruturas diferentes de aglomerados de água ocluídos nesses hospedeiros. Em teores baixos de água, as moléculas estão sempre localizadas entre cátions, e a estrutura dos aglomerados depende do tipo e do número de cátions extra-estruturais presentes.⁷⁰

A adsorção de moléculas de água nos zeólitos BaX e BaY foi investigada por meio de medidas calorimétricas⁷¹. Concluiu-se que as moléculas de água são adsorvidas em três diferentes etapas; (1) adsorção nos cátions extra-estruturais, (2) formação de uma monocamada de moléculas de água adsorvida nas paredes do zeólito, e (3) preenchimento da supercavidade e moléculas adsorvidas ao redor dos anéis de 12 membros (janelas da supercavidade).

A FIGURA 59 compara os espectros FTIR obtidos para o composto $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY desidratado e parcialmente hidratado (cerca de 15 moléculas de água por cavidade)

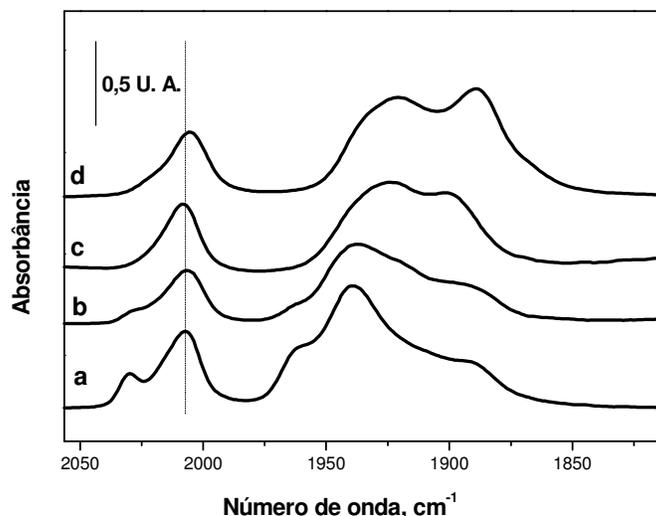


FIGURA 59. Espectros FTIR do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em zeólito NaY; (a) impregnado por meio de sublimação no zeólito desidratado, (b) impregnado por meio de sublimação no zeólito parcialmente hidratado, (c) impregnado por meio de solução de diclorometano no zeólito parcialmente hidratado e (d) impregnado por meio de sublimação no zeólito desidratado, espectro obtido após tratamento térmico a 180 °C em vácuo dinâmico por 2 h.

Os perfis diferentes dos espectros apresentados revelam que a água adsorvida influencia os sítios de ancoramento e a distribuição do organometálico nesses sítios. A modificação na distribuição do organometálico nas supercavidades dos zeólitos parcialmente hidratados é, provavelmente, devida à maior difusão do convidado nesses hospedeiros. O aumento da difusão do organometálico no zeólito também ocorre quando o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY é submetido ao tratamento térmico. O espectro da FIGURA 59d, obtido após o aquecimento do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY a 180 °C, é similar ao espectro referente ao organometálico recém ocluído em zeólito parcialmente hidratado, FIGURA 59c.

Estudos sobre a difusão de hidrocarbonetos insaturados, tais como etileno e buteno, em zeólito X com teor baixo de água (aproximadamente 3 % em massa) revelaram que a mobilidade dessas moléculas é maior do que no zeólito

completamente desidratado.⁷² Porém, no zeólito com teor alto de água a difusão de hidrocarbonetos insaturados é cerca de duas ordens de magnitude menor do que a difusão no zeólito desidratado. Portanto, teores altos de água em zeólitos dificultam a difusão de moléculas convidadas, enquanto teores pequenos facilitam a difusão.

É interessante notar, que as interações carbonilas-cátions extra-estruturais no zeólito parcialmente hidratado são tão intensas quanto às interações do convidado no hospedeiro desidratado, indicando que o ancoramento é interno, isto é, nas supercavidades. As intensidades dessas interações são avaliadas qualitativamente pelos deslocamentos da banda de estiramentos simétricos (bandas próximas a 2000 cm^{-1}) do organometálico no zeólito parcialmente hidratado em relação à banda do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ocluído em NaY desidratado. Uma análise das posições dessas bandas, que estão próximas à reta tracejada da FIGURA 59, revela que esses deslocamentos são relativamente pequenos.

É claro que, o efeito da água nas interações carbonilas-cátions, discutido acima, ocorre apenas no zeólito parcialmente hidratado. Um aumento considerável do número de moléculas de água no zeólito acarretaria em uma hidratação alta dos cátions, que resultaria em uma diminuição das interações entre as carbonilas do organometálico e os cátions Na^+ , e até mesmo em um bloqueamento das supercavidades.

Ozin e colaboradores⁷³ estudaram a incorporação do ferroceno em NaY e verificaram que no zeólito tratado termicamente, sob vácuo dinâmico, a 100 °C, não ocorre a oclusão deste convidado. Segundo esses autores, o zeólito NaY tratado a 100 °C possui aproximadamente 13 moléculas de água por supercavidade que bloqueiam as entradas das cavidades do hospedeiro. Curiosamente o composto $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ possui acesso livre às supercavidades do zeólito Y com teor de cerca de 15 moléculas de água por supercavidade.

Em outro experimento, o organometálico de manganês foi sublimado para uma pastilha de zeólito NaY com um teor menor de água. Neste zeólito a quantidade de água adicionada, mediante o aquecimento de $[\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$, foi de cerca de 2 moléculas por supercavidade. Os espectros FTIR, obtidos após várias adições de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ no NaY parcialmente hidratado, são visualizados na FIGURA 60. As

adições do composto foram monitoradas pela banda de ν_{CC} do anel ciclopentadienil do organometálico (1425 cm^{-1}).

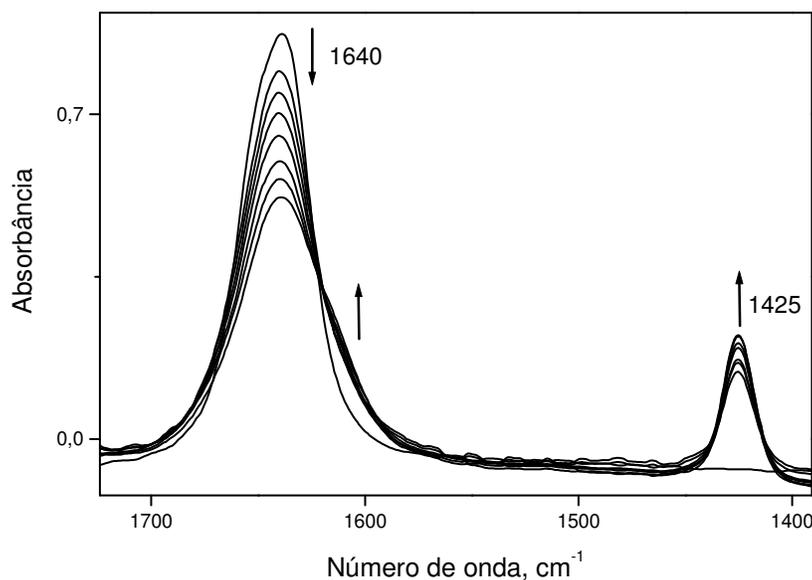


FIGURA 60. Espectros FTIR obtidos após sucessivas adições de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY parcialmente hidratado. Zeólito contendo cerca de 2 moléculas de água por cavidade e aproximadamente 3 moléculas de organometálico para duas supercavidades.

Observa-se que, à medida que o organometálico é ocluído, ocorre uma diminuição da banda de deformação H-O-H (δ_{OH}) da água. Isto significa que o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ consegue remover parte das moléculas de água adsorvidas no zeólito NaY. A banda em 1640 cm^{-1} representa todos os tipos de moléculas de água contida no zeólito, ou seja, presentes nas supercavidades, cavidades sodalitas e duplos anéis de seis membros. Entretanto, o organometálico deve remover apenas parcialmente a água presente nas supercavidades.

Foi notado, que a diminuição da banda δ_{OH} da água não ocorre imediatamente após a impregnação da pastilha de zeólito com o composto de manganês, isto é, a banda referente à água perde sua intensidade somente depois de aproximadamente 20 minutos após a adsorção do organometálico e o surgimento de sua correspondente

banda em 1425 cm^{-1} . Tal fato indica uma relativa difusão baixa do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ pelos cristais e entre os cristais do hospedeiro. Como já mencionado, acredita-se que a distribuição das moléculas de água e do organometálico na pastilha do zeólito seja heterogênea, porque se fosse homogênea, provavelmente, não se observaria a saída de algumas moléculas de água após a adição do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$. Já que as dimensões das supercavidades e os teores de água e de organometálico empregados permitem o ajuste de 3 moléculas de organometálico e 4 moléculas de água para cada duas cavidades. As cavidades em que moléculas de água são removidas pelo organometálico devem possuir mais de 2 moléculas de água.

Nota-se, ainda na FIGURA 60, que após a adição do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$, surge um ombro próximo a 1600 cm^{-1} , na região da banda δ_{OH} da água. Este ombro deve-se, provavelmente, a uma nova espécie de água adsorvida no zeólito, que é diferente daquelas correspondentes à da banda em 1640 cm^{-1} . Uma observação detalhada da diminuição de intensidade da banda em 1640 cm^{-1} e do crescimento do ombro próximo a 1600 cm^{-1} sugere que espécies de água representadas pela banda em 1640 cm^{-1} não são convertidas nas espécies de água representadas pelo do ombro próximo a em 1600 cm^{-1} , isto é, a banda e o ombro sofrem mudanças com velocidades diferentes. O aparecimento desse ombro logo após a primeira adição do organometálico pode ser devido às moléculas de água provenientes do composto de manganês, ou seja, água adsorvida, como impureza, nos cristais do organometálico.

Uma análise dos espectros na região dos estiramentos OH da água (ν_{OH}) fornece mais detalhes sobre a adsorção do organometálico de manganês no zeólito NaY parcialmente hidratado.

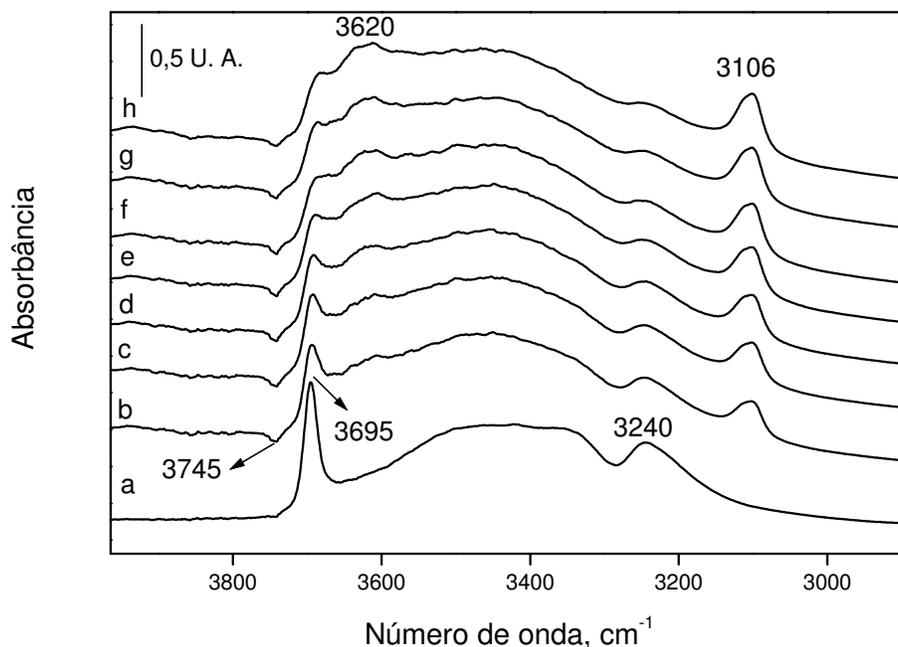


FIGURA 61. Espectros FTIR (região dos estiramentos OH da água) obtidos após sucessivas adições de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY parcialmente hidratado. Zeólito contendo cerca de 2 moléculas de água por cavidade e aproximadamente 3 moléculas de organometálico para cada duas supercavidades.

O espectro a da FIGURA 61 corresponde ao do zeólito parcialmente hidratado sem o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$. Segundo Beta³ a adsorção de água em zeólitos resulta em uma perturbação não simétrica das moléculas de água, que conduz uma diminuição da frequência dos estiramentos OH. Isto é devido às interações do oxigênio da água com o cátion extra-estrutural e interações dos hidrogênios da água com os oxigênios da rede zeolítica. O alargamento próximo 3400 cm^{-1} e a banda em 3240 cm^{-1} estão deslocados para menores números de onda em relação ao espectro da água na fase gasosa⁷⁴ e podem ser atribuídas aos estiramentos OH de moléculas de água ligadas em pontes por meio de ligações de hidrogênio. As posições dessas bandas são similares as posições das bandas nos espectros Raman⁷⁵ da água na fase líquida.

A banda em 3240 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos coletivos OH, em fase, de agregados de água que consistem em uma molécula de água central cercada de seus vizinhos mais próximos.^{76, 77} O alargamento próximo a $3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$ é

atribuído aos estiramentos OH das moléculas de água unidas por meio de ligações de hidrogênio, sem nenhuma correlação de fases.

A banda relativamente fina em 3695 cm^{-1} corresponde a moléculas de água, que interagem simultaneamente com um cátion extra-estrutural (por meio do oxigênio) e com um oxigênio da rede zeolítica faujasita (por meio de ligação de hidrogênio),⁷⁸ Desse modo, essas moléculas apresentam um dos estiramentos OH livres. Portanto, a banda em 3695 cm^{-1} é das moléculas de águas que interagem com os cátions extra-estruturais por meio de interações íon - dipolo.

A adição do organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ foi monitorada pela banda em 3106 cm^{-1} , relativa aos estiramentos CH do anel ciclopentadienil. A FIGURA 61 mostra que à medida que o organometálico é adicionado há algumas modificações nos espectros da água intrazeolítica. A observação mais nítida é a diminuição de intensidade da banda em 3695 cm^{-1} , indicando que, para entrar na supercavidades do zeólito parcialmente hidratado, o organometálico desloca moléculas de água ligadas aos cátions extra-estruturais. Tal fato sugere, que as interações carbonilas-cátions são tão intensas quanto às interações dos oxigênios das moléculas água com os cátions. Não é possível afirmar que as moléculas deslocadas pelo composto de manganês deixam as cavidades do hospedeiro. Provavelmente, o organometálico remove as moléculas de água das cavidades do zeólito, que estão fracamente adsorvidas e não aquelas com interações específicas com os cátions.

Os espectros apresentados na FIGURA 61 apresentam uma banda larga em 3620 cm^{-1} , que surge com a perda da intensidade da banda em 3695 cm^{-1} . É possível, que essa banda corresponda a uma nova espécie de água deslocada dos cátions extra-estruturais pelo organometálico. Essa banda localiza-se próxima à banda em 3695 cm^{-1} e, portanto, sugere que essa nova espécie de água esteja próxima aos cátions e ao composto de manganês.

A pequena banda em 3745 cm^{-1} apontada para baixo corresponde aos estiramentos OH de grupos silanóis situados na superfície do zeólito. A banda aponta para baixo, pois sua intensidade na linha base no “branco” da amostra era maior, o que mostra que uma fração do organometálico adicionado interage com os grupos presentes na superfície do zeólito. Outra observação é que a banda em 3240 cm^{-1}

diminui de intensidade quando o composto de manganês é adicionado. Como já foi mencionado, essa banda é dos estiramentos OH de agrupamentos de moléculas de água específicos. Conclui-se que a oclusão do organometálico desordena esses aglomerados de água nas cavidades do zeólito parcialmente hidratado.

Em outro experimento, adicionou-se o organometálico em zeólito desidratado termicamente e depois a água. Notou-se, que as moléculas de água não desalojam o organometálico das cavidades, que confirma uma interação forte entre as carbonilas do composto de manganês e os cátions extra-estruturais do zeólito. A FIGURA 62 apresenta os espectros na região dos estiramentos OH da água.

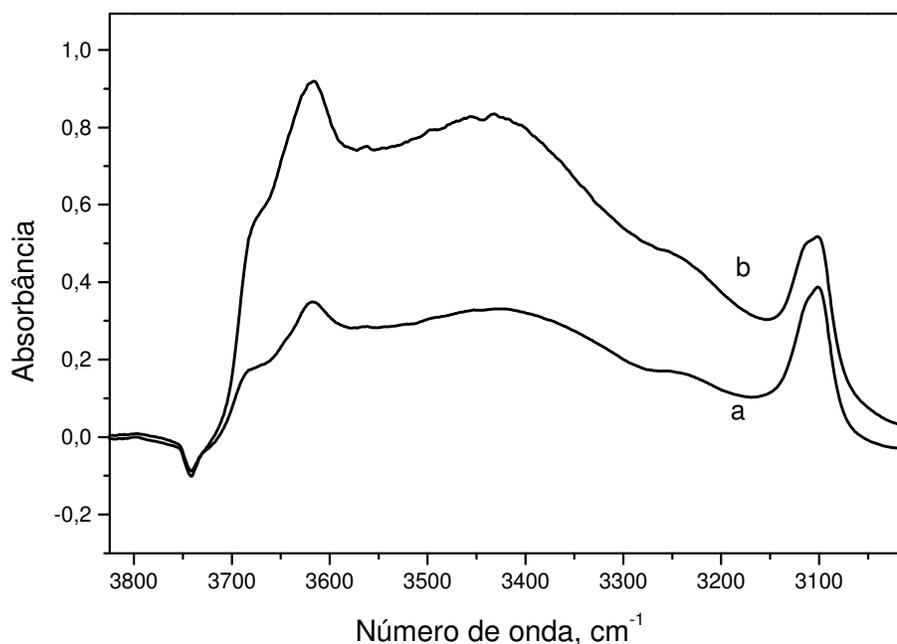


FIGURA 62. Espectros FTIR na região dos estiramentos OH da água; (a) adição de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY desidratado e (b) adição de água.

Nota-se, que o espectro do organometálico no zeólito previamente desidratado apresenta bandas características de água. Isto se deve a uma quantidade pequena de água adsorvida nos cristais do organometálico. Após adição de água observam-se aumentos das intensidades das bandas em 3620 e 3400 – 3500 cm^{-1} . A primeira banda é característica das águas próximas ao composto de manganês e dos cátions, como é observado na FIGURA 62. Já o alargamento entre 3400 – 3500 cm^{-1} corresponde às

moléculas de água, que interagem entre si por meio de ligações de hidrogênio. Não aparece nitidamente nos espectros da FIGURA 62, a banda em 3695 cm^{-1} que é atribuída às moléculas de água adsorvidas nos cátions intrazeolíticos. Esses resultados indicam, que moléculas do organometálico são ancoradas nos cátions extra estruturais e não são deslocadas pelas moléculas de água. Caso contrário, o espectro deveria apresentar a banda em 3695 cm^{-1} . Parte das moléculas de água que é adicionada fica próxima aos cátions e às moléculas de organometálico, enquanto outra parte interage com os oxigênios da cavidade do zeólito.

Os resultados descritos são válidos apenas para as condições experimentais adotadas. Ou seja, pastilhas de zeólitos, que contém cerca de 2 moléculas de água por cavidade e aproximadamente 3 moléculas de organometálico para cada duas supercavidades. A adição de quantidades maiores de água no zeólito com o organometálico de manganês adsorvido proporciona o desancoramento e a sua decomposição posterior. No experimento descrito a seguir, o zeólito foi carregado com o organometálico com um teor de aproximadamente 1 molécula para 4 supercavidades. Um teor menor de organometálico no zeólito foi escolhido para tornar possível a visualização das bandas de estiramentos CO das carbonilas no $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$. Neste experimento o zeólito foi hidratado mediante a abertura da cela para a entrada de ar. Os espectros são visualizados na FIGURA 63.

Nos primeiros estágios da hidratação da pastilha do zeólito observa-se o deslocamento da banda dos estiramentos simétricos das carbonilas do organometálico para números maiores de onda. O deslocamento de 20 cm^{-1} revela que o organometálico está desancorado dos cátions extra-estruturais. Uma das razões é que a banda situa-se próxima à banda do composto em tetracloreto de carbono.

O desancoramento do organometálico de manganês no zeólito com teores maiores de água deve-se a hidratação dos cátions Na^+ , que se tornam móveis⁷⁹. Portanto, não representam mais sítios específicos para o ancoramento das moléculas do organometálico de manganês. Esse efeito pode ser observado nos espectros obtidos. No zeólito desidratado ou parcialmente hidratado, o organometálico apresenta um conjunto de diferentes bandas e ombros, que são atribuídos aos diferentes sítios de ancoramento.

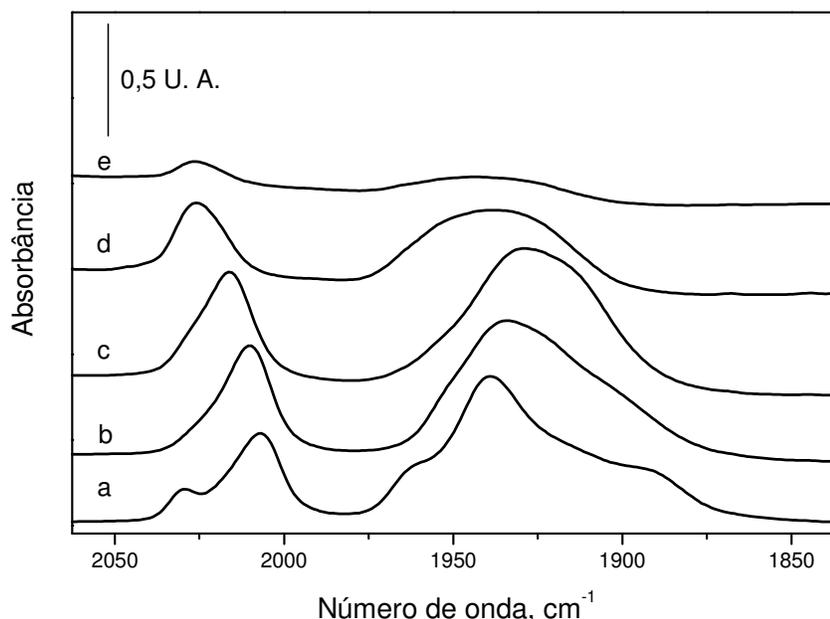


FIGURA 63. Espectros FTIR obtidos após hidratação do zeólito NaY contendo cerca de 1 molécula de organometálico por cavidade; (a) adição de $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em NaY desidratado, (b) espectro obtido após 10 minutos da abertura da cela, (c) espectro obtido após 20 minutos da abertura da cela, (d) espectro obtido após 40 minutos da abertura da cela e (e) espectro obtido após 160 minutos da abertura da cela

Após a completa hidratação do zeólito (cerca de 20 moléculas de água por cavidade) observam-se apenas duas bandas largas de estiramentos CO, que revela a perda total dos sítios de ancoramento.

Após a hidratação da pastilha do zeólito nota-se que as bandas de carbonilas do organometálico diminuem de intensidade. Tal fato poderia indicar o desalojamento de moléculas do organometálico das cavidades zeolíticas pela água. Entretanto, após o desaparecimento dessas bandas realizou-se uma análise de fluorescência de raios-X da pastilha do zeólito, e detectou-se a presença de manganês. Portanto, conclui-se que o composto de manganês ocluído sofre decomposição, quando é exposto ao ar. A decomposição do organometálico deve ocorrer devido à reação do mesmo com oxigênio, já que a pastilha foi hidratada pela entrada de ar atmosférico na cela.

4.13 Cálculos computacionais

O principal objetivo na realização dos cálculos computacionais foi a análise comparativa entre o composto não adsorvido e adsorvido nas cavidades do zeólito Y. Verificaremos se os modelos dos cálculos computacionais escolhidos concordam qualitativamente com os resultados experimentais observados e obtemos valores de energia, posições de bandas, comprimentos e ângulos de ligações.

A TABELA 8 apresenta alguns resultados da otimização da geometria do organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$. Os comprimentos e ângulos de ligações calculados foram comparados com os comprimentos de ligações determinados experimentalmente.⁸⁰

TABELA 8. Comprimentos e ângulos de ligações determinados por difração de raios – X e cálculo computacional para $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$.

Comprimento de ligação (Å) / ângulo (graus)	Organometálico em fase gasosa (experimental) ⁸¹	Cálculo computacional
Mn-CO	1,808	1.790
Mn-C _(Cp) (média)*	2,149	2,222
C-O	1,148	1,181
C _(Cp) -C _(Cp) (média)	1,424	1,439
OC-Mn-CO (média)	92	93

* Cp: ciclopentadienil

Observa-se que os valores dos comprimentos de ligações e ângulos computacionalmente calculados estão próximos aos valores experimentais, embora os comprimentos de ligação Mn-C_(Cp) e C-O foram os que mais se afastaram dos valores experimentais.

Como já foi discutido foram atribuídos três sítios de ancoramentos para o composto $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ocluído nas supercavidades do zeólito NaY. O esquema desses sítios pode ser visualizado na FIGURA 64.

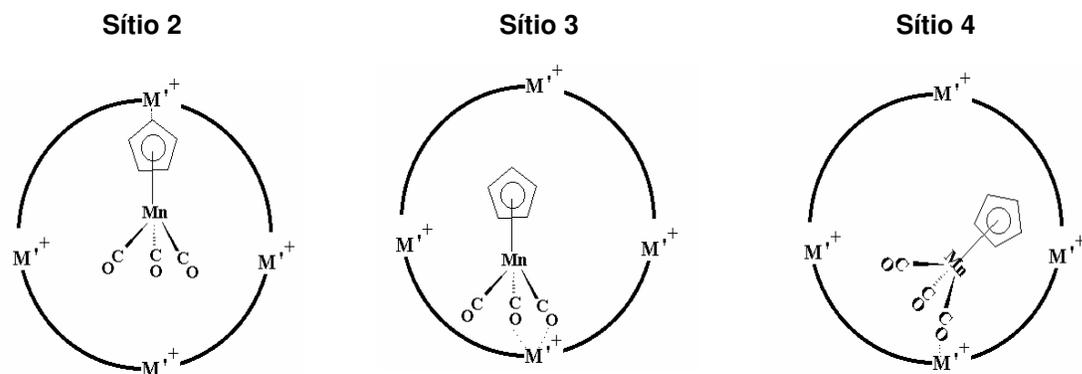


FIGURA 64. Sítios de ancoramento do organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ocluído nas supercavidades do zeólito NaY.

No cálculo computacional do composto ancorado não foi utilizado uma cavidade zeolítica, pois seu elevado número de átomos tornaria esse tipo de cálculo inviável. Inicialmente, os sítios de ancoramentos foram construídos a partir de modelos somente com o organometálico e o cátion Na^+ . A FIGURA 65 exibe os modelos desses sítios.

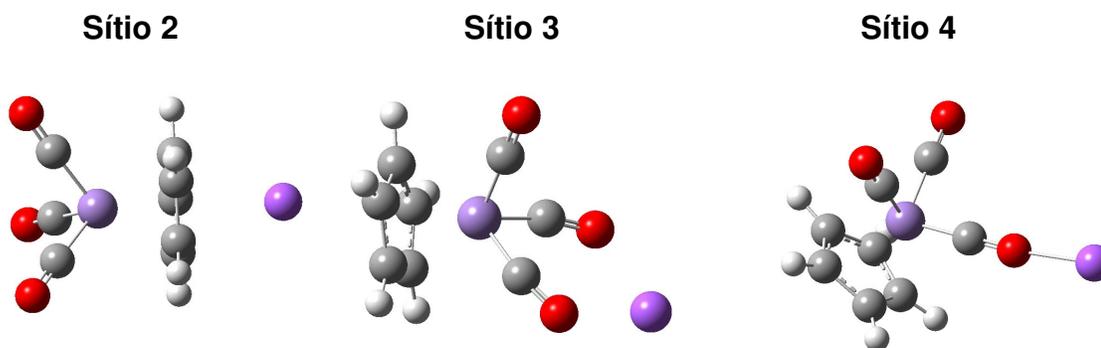


FIGURA 65. Modelos calculados que representam os sítios de ancoramento do composto $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ ocluído no zeólito NaY.

Sabe-se que este modelo não descreve uma configuração perfeita do organometálico em uma cavidade de um zeólito, e que os efeitos interativos de um cátion isolado no organometálico são muito mais intensos do que um cátion extra – estrutural de uma supercavidade. Entretanto, o principal objetivo desse estudo é comparar os dados obtidos para os três sítios. Apesar das intensidades das interações

diferentes para os modelos calculados, as tendências observadas neste modelo são similares às encontradas para o composto em uma cavidade zeolítica.

A TABELA 9 apresenta as posições das bandas de estiramentos CO dos espectros FTIR calculados e obtidos experimentalmente para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY.

Nota-se que o número de bandas de estiramentos CO nos espectros FTIR concorda exatamente com o número de bandas dos espectros experimentais (duas ou três bandas). Tal fato reforça as atribuições para os sítios de ancoramento que foram discutidas. Já a maioria dos números de onda (posições) dessas bandas desvia-se, consideravelmente, dos valores experimentais obtidos.

TABELA 9. Posições das bandas de estiramentos CO dos espectros FTIR calculados e obtidos experimentalmente para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}$ -NaY.

	Sítio 2 (experimental)	Sítio 2 (calculado)	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) ^a	Sítio 3 (experimental)	Sítio 3 (calculado)	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ (cm^{-1})	Sítio 4 (experimental)	Sítio 4 (calculado)	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ (cm^{-1})
Modos vibracionais simétricos (cm^{-1})	2006	2030	24	2005	2008	3	2021	2009	-12
Modos vibracionais não simétricos (cm^{-1})	1935	1972	37	1920	1870	-50	1929	1962	33
Modos vibracionais não simétricos (cm^{-1})				1888	1800	-88	1869	1820	-49

^a Foi determinado como valor calculado – valor experimental

Este resultado é esperado, pois, as interações organometálico–cátion são superestimadas nos modelos de sítios de ancoramentos calculados. Em geral, os valores maiores de $\Delta\nu_{\text{CO}}$ foram encontrados para os estiramentos CO não simétricos. Isto pode ser explicado, porque esses estiramentos são mais sensíveis às interações do que os estiramentos CO simétricos.²⁹ Dentre os estiramentos não simétricos, aqueles pertencentes ao sítio 3 foram os que apresentaram um valor maior de $\Delta\nu_{\text{CO}}$, -50 e -88 cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{CO}}$). Isto indica que, as interações CO- Na^+ calculadas para esse sítio são aquelas que mais se desviam das interações que ocorrem nas supercavidades.

A FIGURA 66 apresenta os espectros FTIR experimentais e calculados do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$.

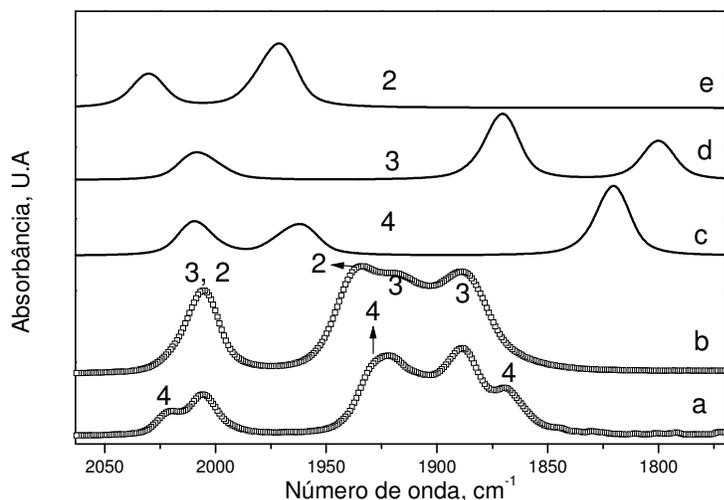


FIGURA 66. Espectros FTIR experimentais e calculados do sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$: (a) espectro experimental obtido após tratamento térmico a 120 °C, (b) espectro experimental obtido após tratamento térmico a 230 °C, (c) espectro calculado para o sítio 4, (d) espectro calculado para o sítio 3, (e) espectro calculado para o sítio 2. Os números próximos às bandas e espectros indicam os sítios correspondentes.

Cabe lembrar que os espectros FTIR experimentais da FIGURA acima possuem contribuição de mais do que um sítio de ancoramento e por isso são bem mais complicados que os espectros calculados. Em relação ao sítio 1, que não mencionado até o momento, não foi realizado nenhum cálculo molecular, já que este sítio foi atribuído ao organometálico adsorvido na superfície do zeólito.

Apesar das posições das bandas dos espectros FTIR experimental e calculado serem diferentes, há alguma tendência em comum. Por exemplo, as bandas de estiramentos não simétricos CO no espectro calculado do sítio 2 (FIGURA 66e) estão localizadas em números de onda maiores do que as bandas dos demais sítios. Os espectros calculado e experimental referentes ao sítio 2 possuem duas bandas de estiramentos não simétricos próximas entre si, enquanto que nos espectros pertencentes ao sítio 4 essas bandas estão mais afastadas.

Uma análise detalhada dos espectros revela que as posições das bandas em números de onda menores nos espectros calculados para os sítios 3 e 4 (FIGURAS 66c

e 66d) estão invertidas em relação ao espectro experimental. Isto é, no espectro experimental, o sítio 4 é aquele que possui uma banda de estiramento não simétrico localizada em números de onda menores (1869 cm^{-1}), já nos espectros calculados, a banda situada em número de onda menor pertence ao sítio 3 (1800 cm^{-1}). A distância calculada para as interações CO-Na^+ no sítio 4 (2.162 \AA) é menor que a distância de um CO com o Na^+ no arranjo $\text{CO-Na}^+\text{-OC}$ (2.477 \AA). A banda em 1800 cm^{-1} (espectro calculado, sítio 3) corresponde aos estiramentos alternados entre as duas carbonilas próximas ao cátion, enquanto a banda em 1820 cm^{-1} (espectro calculado, sítio 4) corresponde aos estiramentos alternados entre o grupo das duas carbonilas não ligadas no cátion e a carbonila ligada ao cátion.

Nos espectros calculados, devido à interação de duas carbonilas no grupo $\text{CO-Na}^+\text{-OC}$ (sítio 3), o organometálico apresenta uma banda de estiramentos CO assimétricos em um número de onda menor (1800 cm^{-1}), apesar da interação de uma carbonila o cátion ser mais forte no sítio 4. As distâncias $\text{CO-Na}^+\text{-OC}$ no zeólito devem ser maiores que a distância CO-Na^+ , isto explica a razão da banda em número de onda menor no espectro experimental corresponder ao sítio 4 (banda em 1869 cm^{-1}). Esta explicação pode ser embasada considerando-se que os cátions extra-estruturais das supercavidades do zeólito NaY (cátions do tipo SII) encontram-se coordenados a átomos de oxigênio da estrutura zeolítica.⁸² Um esquema dos cátions dos tipos I e II coordenados nos oxigênios da rede zeolítica é visualizado na FIGURA 67.

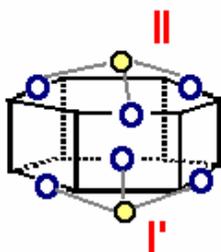


FIGURA 67. Esquema dos cátions dos tipos I e II coordenados nos oxigênios da rede zeolítica

Desta maneira, para o convidado interagir com um Na^+ ele deve também aproximar-se dos átomos de oxigênio do anel de seis membros. Esta aproximação gera uma repulsão entre os oxigênios do zeólito e os oxigênios do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$. É razoável pensarmos que a aproximação de duas carbonilas ao cátion extra-estrutural resulte em uma repulsão maior entre os oxigênios do que a aproximação de uma carbonila ao

cátion. Então, é provável, que as distâncias CO-Na⁺-OC no zeólito, sítio 3, sejam maiores que a distância CO-Na⁺ no sítio 4. As fracas interações carbonilas-cátion no sítio 3 explicam porque uma banda de estiramentos CO do sítio 4 localiza-se em número de onda menor que a banda referente ao sítio 3.

A TABELA 10 apresenta alguns comprimentos e ângulos de ligação obtidos pelos cálculos moleculares do organometálico de manganês nos sítios 2, 3, e 4. Observando-se os valores de comprimentos de ligações descritos na TABELA nota-se que as ligações Mn-C_(Cp) e C_(Cp)-C_(Cp) não foram praticamente alterados. Nem mesmo no caso do sítio 2, isto é, quando um cátion está interagindo com o anel ciclopentadienil. Estes resultados são, provavelmente, um reflexo da maior distância cátion – ciclopentadienil em comparação com as distâncias cátion – carbonilas nos sítios 3 e 4. Esta proposição concorda com a relativa estabilidade térmica do [Mn(Cp)(CO)₃] no sítio 2, uma vez que o organometálico ancorado neste sítio sofre decomposição e/ou migração para os demais sítios de ancoramentos quando o sistema é aquecido a 120 °C.

TABELA 10. Comprimentos e ângulos de ligação obtidos pelos cálculos moleculares do organometálico de manganês nos sítios 2, 3, e 4.

Comprimento de ligação (Å) / Ângulo (graus)	Sítio 2	Sítio 3	Sítio 4
Mn-CO	1,806	1,764, ¹ 1811	1,741 ¹ , 1,803
Mn-C_(Cp) (média)	2,234	2,217	2,220
C_(Cp)-Na⁺ (média)	2,809	—	—
C-O	1,173	1,201 ¹ , 1,173	1,211 ¹ , 1,175
C_(Cp)-C_(Cp) (média)	1,448	1,440	1,440
OC-Mn-CO	92,0	81,7 ² , 95,4 ³	93,8 ³ , 93,1
CO-Na⁺	—	2,477 ¹ , 5,508	2,162 ¹ , 6,003

¹ Carbonila(s) ligada(s) ao Na⁺; ² ângulos OC-Mn-CO com as duas carbonilas ligadas ao Na⁺; ³ ângulos OC-Mn-CO com uma carbonila ligada ao Na⁺.

A distância cátion – carbonila menor foi obtida para o organometálico no sítio 4. O efeito da interação CO-Na⁺ forte aumenta a retrodoação do metal para o CO, induzindo

uma ligação metal-CO mais forte e uma ligação CO mais fraca. Quanto aos ângulos das ligações, o $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ no sítio 3 apresenta o ângulo OC-Mn-CO, com as duas carbonilas ligadas ao cátion, de $81,7^\circ$. Já no organometálico não ancorado esses ângulos são de 93° . A redução observada no ângulo OC-Mn-CO de mais de 10° no sítio 3 indica uma relativa forte interação entre as duas carbonilas e o cátion. O efeito da interação de um cátion com as duas carbonilas do organometálico $[\text{CoCp}(\text{CO})_2]$ foi a diminuição razoável no ângulo OC-Co-CO ancorado no zeólito Y.⁵⁵

Os cálculos computacionais apresentados foram efetuados em sistemas formados pelo organometálico e o cátion Na^+ , sem a consideração do efeito da estrutura zeolítica e, por isso, as posições das bandas de estiramentos CO nos espectros calculados foram diferentes dos espectros experimentais.

O campo eletrostático gerado por um cátion isolado é maior do que por um cátion extra-estrutural em um sistema real, pois o cátion extra-estrutural está coordenado a íons oxigênio no zeólito. Apresentamos, em seguida, alguns resultados de cálculos computacionais, aplicando-se a Teoria de Densidade Funcional (DFT / B3LYP), para sistemas formados pelo organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ e um fragmento do zeólito Y. Segundo White,⁸³ os campos eletrostáticos nos zeólitos são restritos às vizinhanças dos cátions extra-estruturais e, portanto, modelos de sítios catiônicos não requerem a presença de grandes fragmentos zeolíticos.

A FIGURA 68 exhibe a estrutura do fragmento zeolítico com o cátion sódio (Na^+ -Frag) adotado nos processamentos teóricos.

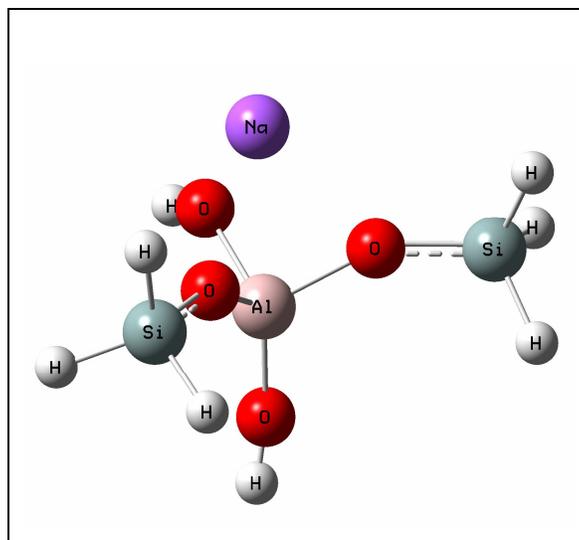


FIGURA 68. Estrutura do fragmento zeolítico adotado.

A TABELA 11 apresenta alguns comprimentos e ângulos de ligação resultantes da otimização da geometria do fragmento zeolítico (Na^+ -Frag).

TABELA 11. Comprimentos e ângulos de ligações do fragmento zeolítico.

	Comprimento de ligação (Å) / Ângulo (graus), média
Na-O	2,33
Al-O	1,77
O-Si	1,67
Si-H	1,49
O-H	0,96
O-Al-O	119,69
Na-Al-O ^a	60,32

^a Ângulo formado entre os átomos sódio, alumínio e os oxigênios.

Segundo as atribuições dos sítios de ancoramento, o composto $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ pode ancorar, principalmente, por três modos diferentes nas supercavidades do zeólito NaY. O esquema abaixo (FIGURA 69) mostra modelos desses sítios de ancoramentos (formados pelo o organometálico e o fragmento zeolítico) antes de se efetuar a otimização da geometria e a simulação dos espectros infravermelho.

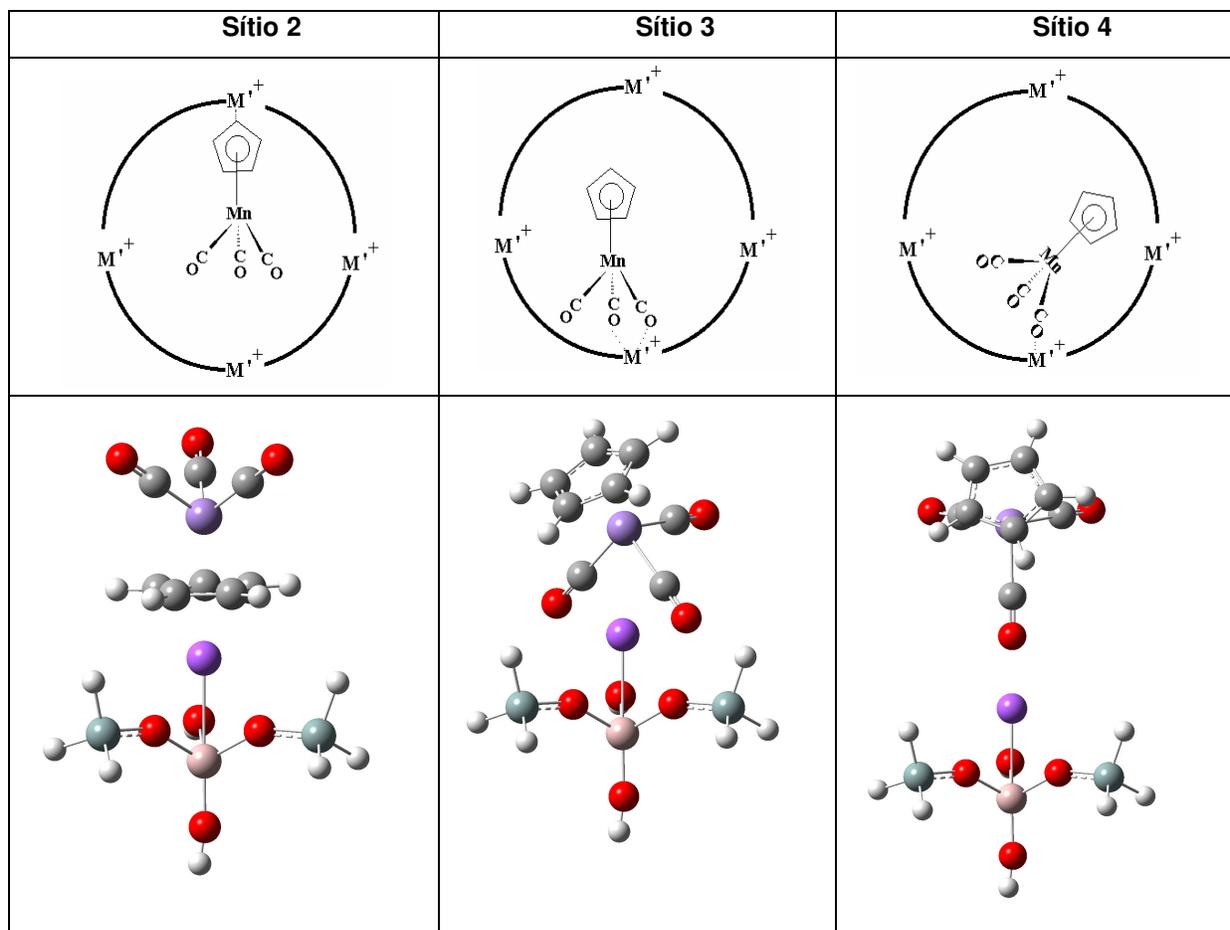


FIGURA 69. Modelos de sítios de ancoramentos formados pelo organometálico e o fragmento zeolítico com o cátion Na^+ ($\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$) antes de efetuar-se a otimização da geometria e a simulação dos espectros no infravermelho.

Além dos sítios atribuídos com base da espectroscopia no infravermelho, elaborou-se um sítio com a interação de três carbonilas do composto de manganês com o cátion sódio do fragmento zeolítico. Este sítio foi denominado sítio 5 e é visualizado na figura abaixo.

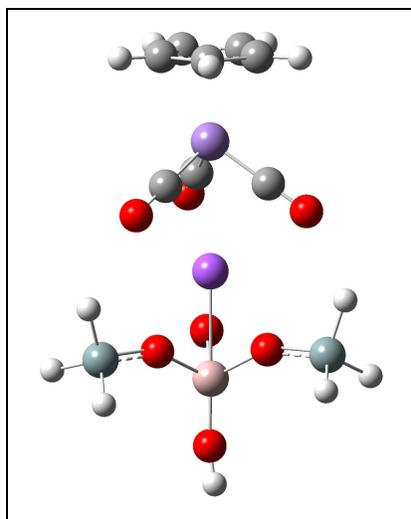


FIGURA 70. Modelo de sítio de ancoramento formado pelo organometálico e o fragmento zeolítico (sítio 5).

Após a otimização da geometria e cálculo dos espectros infravermelho, curiosamente, os sítios 3 e 5 foram convertidos no sítio 4, com a ocorrência da interação de uma carbonila do organometálico de manganês com um cátion do fragmento zeolítico. Os espectros no infravermelho obtidos experimentalmente para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$ apresentaram bandas que foram atribuídas conjuntamente ao sítio 4 e também ao sítio 3 (interação de duas carbonilas com um cátion extra-estrutural). Cabe ressaltar que as bandas atribuídas ao sítio 4 possuem intensidades baixas em relação às demais bandas, revelando que a maior parte das moléculas de organometálico encontra-se nos sítios 2 e 3. De acordo com os cálculos computacionais, os sítios 2 e 4 representam as posições favoráveis para o organometálico de manganês no zeólito NaY.

Após o processo da otimização da geometria não foi observado o organometálico no sítio 3. Este resultado foi explicado pela diferença entre as estruturas do fragmento zeolítico e o zeólito. O fragmento zeolítico simula um cátion com um potencial iônico parecido a um cátion no zeólito, mas na realidade, um convidado não ancora ou se orienta apenas segundo as interações que envolvem os cátions extra-estruturais. As interações fracas de van der Waals podem orientar moléculas convidadas em cavidades zeolíticas.⁸⁴ Portanto, o ancoramento do organometálico no sítio 3 no zeólito

envolve, além das interações entre o cátion extra-estrutural e as carbonilas, outras interações como Van der Waals e ligações de hidrogênio com os oxigênios das paredes das supercavidades e os hidrogênios do anel ciclopentadienil.

A TABELA 12 apresenta comprimentos de ligação do composto em fase gasosa e nos sítios 2 e 4 ($\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$).

TABELA 12. Comprimentos de ligações experimentais e calculados do composto em fase gasosa e nos sítos 2 e 4.

Comprimento de ligação (Å)	Experimental para o composto ⁸⁵	Cálculo computacional para o composto	Cálculo computacional para Sítio 2	Cálculo computacional para Sítio 4
Mn-CO	1,808 (média)	1,790 (média)	1,795 (média)	1,795 ^a 1,766 ^b
Mn-C_(Cp)[†] (média)	2,149	2,222	2,222	2,220
C-O	1,148	1,181	1,179 (média)	1,179 ^c 1,192 ^e
C_(Cp)-C_(Cp) (média)	1,424	1,439	1,443	1,440

^a Média dos dois comprimentos Mn-CO das carbonilas que não possuem interação com o cátion Na^+ . ^b Comprimento Mn-CO da carbonila que possui interação com o cátion Na^+ . ^c Média dos dois comprimentos C-O das carbonilas que não possuem interação com o cátion Na^+ . ^e Comprimento C-O da carbonila que possui interação com o cátion Na^+ . [†] O símbolo Cp em $\text{C}_{(\text{Cp})}$ denota que o carbono indicado pertence ao anel ciclopentadienil.

Os comprimentos de ligação Mn-C_(Cp) e C-O do composto de manganês em fase gasosa são os valores que mais se afastam dos dados experimentais. Em relação ao organometálico nos sítios 2 e 4, observa-se que o comprimento da ligação Mn-CO da carbonila que interage com o cátion no sítio 4 é menor dos demais comprimentos de ligação Mn-CO. Já no caso do comprimento da ligação C-O ocorre o contrário. Ou seja, observa-se que o comprimento da ligação onde o CO interage com o cátion é menor do que os comprimentos CO das carbonilas que não interagem com o cátion. Essas observações estão de acordo com o caráter da ligação entre o metal e as carbonilas no organometálico e com o efeito de doação/retrodoação. A diminuição do comprimento da

ligação Mn-CO do CO que interage com o cátion é devido ao fortalecimento da ligação sigma entre o carbono e o metal. Já o aumento do comprimento da ligação CO, é resultado de uma maior sobreposição dos orbitais d preenchidos do metal com o orbital de menor energia do CO, ocasionando o enfraquecimento da referida ligação.

A FIGURA 71 apresenta uma comparação entre os espectros no infravermelho simulados e obtidos experimentalmente.

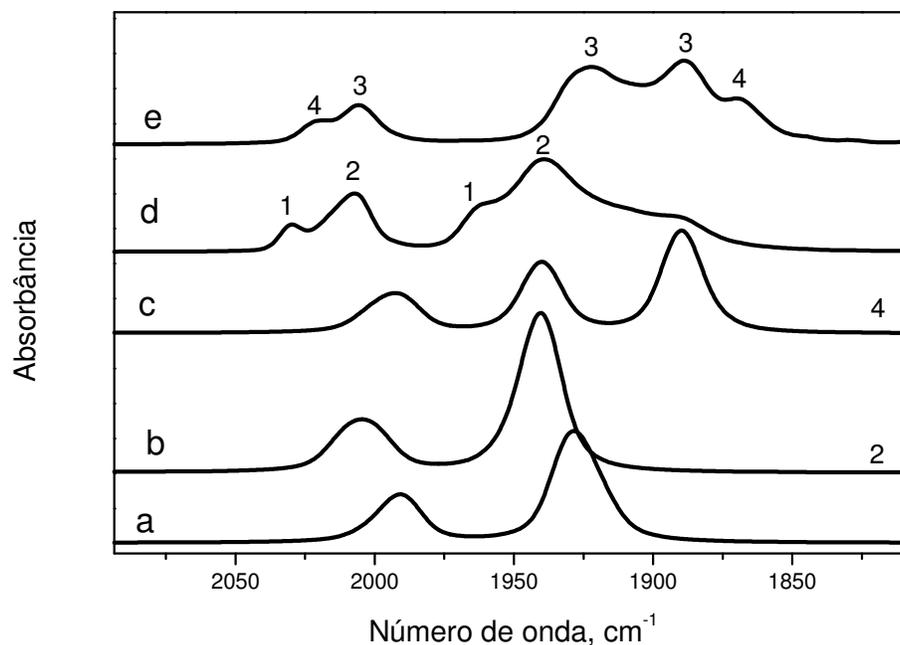


FIGURA 71. Espectros FTIR experimentais e calculados do Mn(Cp)(CO)_3 : (a) espectro calculado do organometálico de manganês, (b) espectro calculado para o organometálico no sítio 2, (c) espectro calculado para o organometálico no sítio 4, (d) espectro obtido experimentalmente após tratamento térmico sistema $\{\text{Mn(Cp)(CO)}_3\}\text{-NaY}$ a 120 °C, (e) espectro obtido experimentalmente após tratamento térmico sistema $\{\text{Mn(Cp)(CO)}_3\}\text{-NaY}$ a 230 °C.

A primeira observação é que os espectros simulados exibem bandas de estiramentos de carbonilas próximas às bandas dos espectros experimentais. A TABELA 13 mostra as posições das bandas de estiramentos CO dos espectros FTIR do $[\text{Mn(Cp)(CO)}_3]$ no zeólito (experimental) e do organometálico interagindo com o fragmento zeolítico.

Observa-se que as posições das bandas de estiramentos CO, nos espectros calculados, estão mais próximas às posições das bandas nos espectros experimentais, quando são comparadas com os espectros calculados sem o fragmento zeolítico. Isto

se deve principalmente à diminuição do potencial iônico do cátion Na^+ pelo fragmento zeolítico.

TABELA 13. Posições das bandas de estiramentos CO dos espectros FTIR calculados e obtidos experimentalmente para o sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}\text{-NaY}$.

	Sítio 2 (experimental)	Sítio 2 (calculado)	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ (cm^{-1}) ^a	Sítio 3 (experimental)	Sítio 4 (experimental)	Sítio 4 (calculado)	$\Delta\nu_{\text{CO}}$ (cm^{-1})
Modos vibracionais simétricos (cm^{-1})	2006	2006	0	2005	2021	1993	-28
Modos vibracionais não simétricos (cm^{-1})	1935	1940	5	1920	1929	1940	11
Modos vibracionais não simétricos (cm^{-1})				1888	1869	1890	21

^a Foi determinado por valor calculado – valor experimental

O espectro no infravermelho simulado para o composto no sítio 2 é o que mais se aproxima do espectro experimental. As bandas de estiramentos CO estão mais deslocadas para números de onda maiores, em relação às bandas no espectro no composto livre. Isto se deve a interação do organometálico com o cátion do fragmento zeolítico, que remove parte da densidade eletrônica do anel ciclopentadienil. Como o átomo central Mn é um ácido de Lewis (Mn^+ , d^6) e não uma base de Lewis, não está favorecida a doação/retrodoação. Contudo, o metal para manter sua densidade eletrônica equalizada de um composto estável, quando fornece densidade eletrônica maior para os carbonos do anel, diminui a retrodoação para as carbonilas, que resulta no fortalecimento da ligação CO. Os $\Delta\nu_{\text{CO}}$ encontrados para os modos de estiramentos simétricos e não simétricos foram, respectivamente, 0 e 5.

Nota-se ainda que o número de bandas de estiramentos CO dos espectros no infravermelho calculados concorda exatamente com o número de bandas dos espectros experimentais (duas ou três bandas). Tal fato reforça as atribuições para os sítios de ancoramento que já foram discutidas.

A TABELA 14 permite uma comparação dos comprimentos de ligação calculados para o composto $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em fase gasosa e dos sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+$

Frag, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 2.

TABELA 14. Comprimentos de ligações do composto de manganês em fase gasosa e para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 2.

Comprimento de ligação (Å)	Organometálico em fase gasosa	$\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$	$\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$	$\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$	$\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$
Mn-CO	1,790 (média)	1,792 (média)	1,796 (média)	1,795 (média)	1,791(média)
Mn-C_(Cp)^a(média)	2,222	2,221	2,222	2,222	2,221
C-O	1,181	1,181 (média)	1,179 (média)	1,179 (média)	1,181 (média)
C_(Cp)-C_(Cp)(média)	1,439	1,442	1,444	1,443	1,441

^a O símbolo Cp em C_(Cp) denota que o carbono indicado pertence ao anel ciclopentadienil.

Nota-se que a interação do organometálico no sítio 2, isto é, interação do anel ciclopentadienil com o cátion extra-estrutural do fragmento zeolítico, não provoca alterações significativas nos comprimentos das ligações do composto de manganês, embora os comprimentos das ligações C-C do anel sejam um pouco alongados, devido ao enfraquecimento dessas mediante a remoção de densidade eletrônica pelo cátion do fragmento. Este efeito também resulta no aumento dos comprimentos das ligações Mn-CO, já que o metal no organometálico no sítio 2, em relação ao composto em fase gasosa, possui menor densidade eletrônica disponível para a retrodoação.

As interações do composto de manganês com os fragmentos dos zeólitos no sítio 4 causam modificações mais significativas nos comprimentos de ligações Mn-CO e C-O. Estes dados são apresentados na TABELA 15.

TABELA 15. Comprimentos de ligações calculados do composto de manganês em fase gasosa e para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 4.

Comprimento de ligação (Å)	$[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ em fase gasosa	$\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$	$\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$	$\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$	$\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$
Mn-CO	1.790 (média)	1,794 ^a 1,762 ^b	1,794 ^a 1,758 ^b	1,795 ^a 1,766 ^b	1,792 ^a 1,773 ^b
Mn-C_(Cp) ^a (média)	2,222	2,218	2,219	2,220	2,220
C-O	1,181	1,180 ^c 1,194 ^e	1,180 ^c 1,196 ^e	1,179 ^c 1,192 ^e	1,180 ^c 1,190 ^e
C_(Cp)-C_(Cp) (média)	1,439	1,440	1,440	1,440	1,440

^a Média dos dois comprimentos Mn-CO das carbonilas que não possuem interação com o cátion. ^b Comprimento Mn-CO da carbonila que possui interação com o cátion. ^c Média dos dois comprimentos C-O das carbonilas que não possuem interação com o cátion. ^e Comprimento C-O da carbonila que possui interação com o cátion. ^f O símbolo Cp em C_(Cp) denota que o carbono indicado pertence ao anel ciclopentadienil.

Uma análise da TABELA 15 indica que a ligação Mn-CO da carbonila que interage com o cátion é mais fortalecida no sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$. O efeito da retrodoação de densidade eletrônica para o CO faz com que a ligação CO seja enfraquecida. Isto pode ser explicado pelo elevado potencial iônico do cátion Li⁺ no fragmento zeolítico. No caso do Cs⁺, que possui potencial iônico menor, a ligação Mn-CO da carbonila, que interage com o cátion, é menos fortalecida pela interação com o fragmento.

O efeito da doação/retrodoação no organometálico de manganês pode ser notado claramente quando comparamos as mudanças nos comprimentos da ligação CO do $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ e o CO livre quando interagem com o fragmento zeolítico Li⁺-Frag. Nesta interação, o comprimento da ligação do CO no $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$ é alongada em 0,016 Å, enquanto no CO livre (descrito na literatura⁸⁶) é em apenas 0,0027 Å. O enfraquecimento maior da ligação CO no organometálico é devido à capacidade do

metal em fornecer densidade eletrônica para o CO quando este interage com ácidos de Lewis.

Ao observar-se o comprimento das ligações Mn-CO das carbonilas que não interagem com o cátion, nota-se que é no sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ que as mesmas sofrem diminuições maiores do comprimento. Isto é resultado do arranjo do fragmento zeolítico e do composto de manganês e assim também do raio iônico do Cs^+ .

A FIGURA 72 apresenta uma comparação dos espectros no infravermelho simulados para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sitio 2.

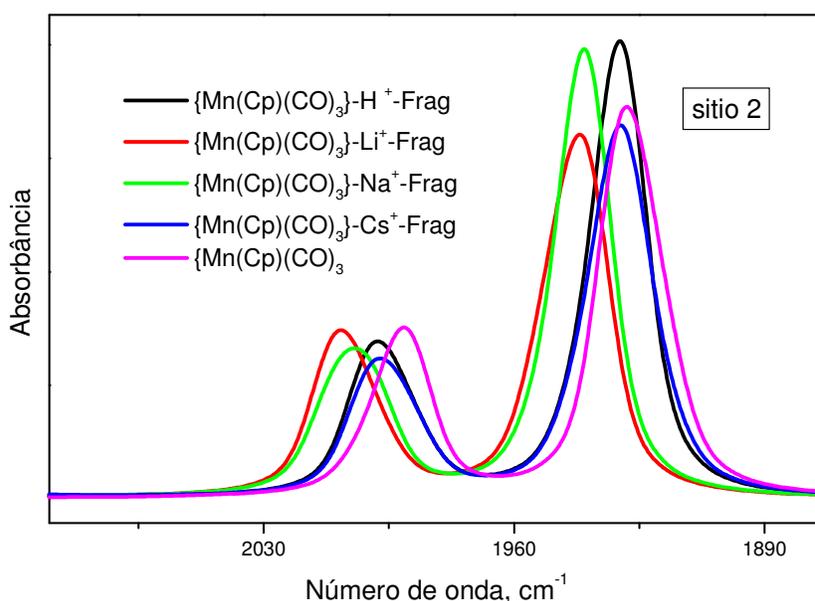


FIGURA 72. Espectros no infravermelho simulados para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sitio 2.

Uma análise da FIGURA 72 revela que a interação do composto de manganês com os fragmentos zeolíticos resulta em um deslocamento das bandas de estiramentos CO para números de onda maiores, em relação ao organometálico não adsorvido. Como já foi discutido, isto pode ser entendido como um efeito proporcionado pela remoção de densidade eletrônica do metal pelo anel ciclopentadienil do organometálico, levando a um fortalecimento das ligações das carbonilas. Como ocorre

experimentalmente (FIGURA 53), este efeito é maior para o fragmento com o cátion Li^+ , devido ao seu potencial iônico maior.

Em comparação com o organometálico em fase gasosa, os espectros experimentais para as interações do organometálico com os zeólitos Y, no sítio 2, não proporciona um deslocamento das bandas de CO para números de onda maiores, mas para menores. Isto indica que o composto de manganês no zeólito, além de interagir com o cátion intrazeolítico por meio do anel ciclopentadienil, interage também, de maneira menos intensa com o zeólito através de suas carbonilas.

A FIGURA 73 apresenta uma comparação dos espectros no infravermelho simulados para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 4.

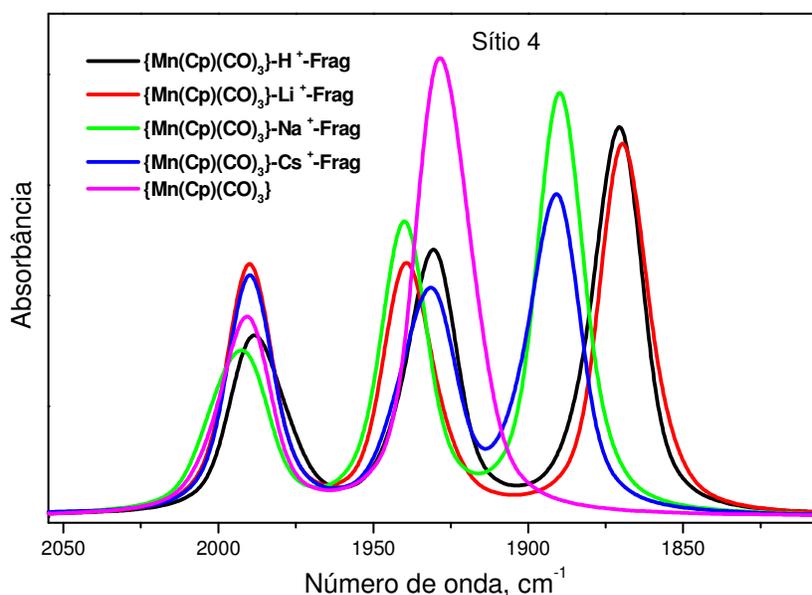


FIGURA 73. Espectros simulados no infravermelho para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 4.

A FIGURA 73 mostra que as posições das bandas de estiramentos CO simétricos do organometálico $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3]$, no sítio 4, não são muito diferentes entre si. Já as bandas referentes aos estiramentos assimétricos sofrem desdobramentos com deslocamentos para números de onda menores em relação ao composto de manganês

não adsorvido. Como a ligação CO é mais enfraquecida no sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+$ -Frag, em comparação com os demais sistemas, o espectro obtido exibe bandas de estiramentos CO assimétricos deslocadas para número de onda menores.

As posições das bandas de estiramentos CO nos espectros infravermelho dependem da carga dos cátions dos fragmentos zeolíticos que interagem com o organometálico de manganês. A FIGURA 74 apresenta uma relação entre as cargas de Mulliken e a identidade dos cátions coordenados aos fragmentos zeolíticos nos sítios 2 e 4.

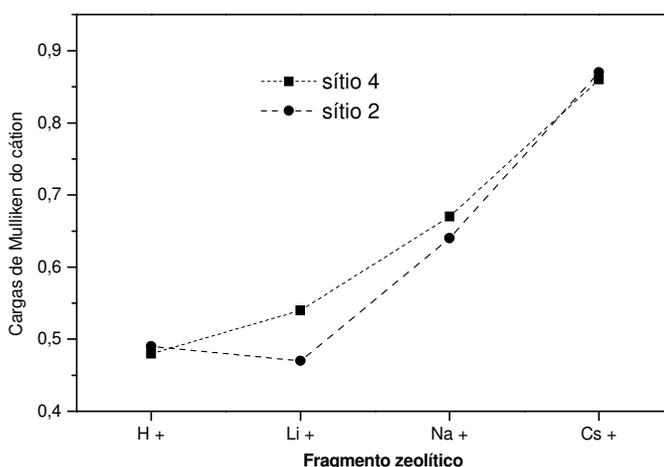


FIGURA 74. As cargas de Mulliken e a identidade dos cátions coordenados aos fragmentos zeolíticos nos sítios 2 e 4.

As cargas menores de Mulliken foram obtidas para os cátions com menores raios iônicos. Isto é, esses cátions são mais ávidos por densidade eletrônica e por isso apresentam valores menores de cargas de Mulliken. Os cátions podem remover densidade eletrônica dos oxigênios do fragmento zeolítico coordenados, e também do oxigênio da carbonila, no caso do sítio 4, e do anel ciclopentadienil no sítio 2. A diferença maior das cargas de Mulliken nos sítios 2 e 4 foi observada para o cátion Li^+ , que apresentou uma capacidade maior para remover densidade eletrônica do anel ciclopentadienil.

De acordo com Ferrari,⁸⁶ a força da interação entre um cátion da família dos metais alcalinos e o fragmento zeolítico diminui, na série, do lítio, que é o menor cátion,

para o cério. Essa tendência correlaciona-se adequadamente com o raio iônico do cátion e a distância entre essa espécie e os oxigênios do fragmento. Os cátions mais leves interagem mais fortemente com os oxigênios do fragmento zeolítico.

As interações dos cátions nos fragmentos zeolíticos com o organometálico de manganês dependem da distância entre esses cátions e as carbonilas. Essas distâncias são exibidas pela FIGURA 75

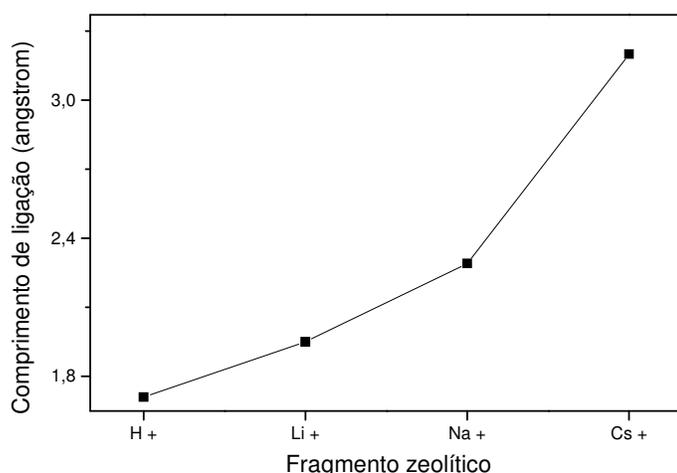


FIGURA 75. Distância entre os cátions dos fragmentos zeolíticos e as carbonilas interativas.

Como esperado e evidenciado pelos espectros simulados, as menores distâncias entre cátions e carbonilas interativas ocorrem nos sistemas com os cátions menores.

O número de átomos de oxigênio que está coordenado ao cátion no fragmento zeolítico depende da natureza do cátion. A FIGURA 76 mostra os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sitio 4, após a otimização da geometria.

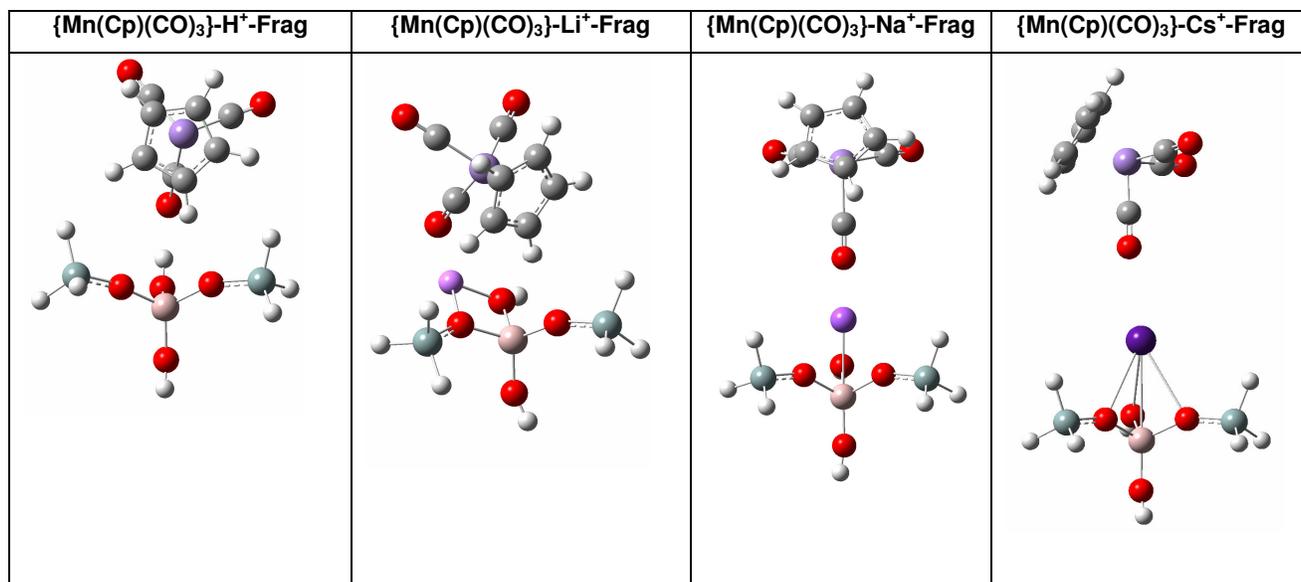


FIGURA 76. Sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ no sítio 4, após a otimização da geometria.

Nota-se que no $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$ o cátion está coordenado a um oxigênio, enquanto o Li^+ no $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$ está coordenado a dois átomos de oxigênio. Já nos sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ os cátions estão coordenados a três átomos de oxigênio. No zeólito, com exceção do H^+ no HY, os cátions alcalinos estão localizados no anel de seis membros coordenados a três átomos de oxigênio (FIGURA 67).

A TABELA 16 apresenta resultados dos cálculos das energias de interação do organometálico com um único cátion Na^+ e com o fragmento zeolítico. Os cálculos foram realizados com o pacote computacional ADF (Amsterdam Density Functional).⁴⁶

Uma análise da TABELA mostra que as interações do cátion sódio e do fragmento zeolítico com o organometálico de manganês são favorecidas nos sítios 2 e 4, pois seus valores de energia total são negativos. Portanto, as interações são estáveis. A interação do organometálico no sítio 4 possui energia menor que do sítio 2 concordando com as observações experimentais discutidas. Segundo as interpretações das transformações espectroscópicas, o sítio 2 é menos favorecido termicamente que os sítios 3 e 4.

TABELA 16. Cálculos das energias de interação do organometálico com apenas o cátion e o fragmento zeolítico.

	Sítio 4 {Mn(Cp)(CO) ₃ }- Na ⁺	Sítio 4 {Mn(Cp)(CO) ₃ }-Na ⁺ - Frag	Sítio 2 {Mn(Cp)(CO) ₃ }- Na ⁺	Sítio 2 {Mn(Cp)(CO) ₃ }-Na ⁺ - Frag
ΔE_{repul}	+ 9,36	+ 7,23	+ 9,16	+ 5,98
ΔE_{els}	-18,65	- 10,11	- 3,98	- 5,65
ΔE_{orb}	-15,23	- 5,23	-18,13	- 5,47
ΔE_{t}	-24,49	- 8,56	-12,94	- 5,13
$\Delta E_{\text{els}}/\Delta E_{\text{orb}}$	1,2	1,8	0,22	1,0

ΔE_{repul} : energia de repulsão de Pauli; ΔE_{els} : energia de interação eletrostática; ΔE_{orb} : energia de interação dos orbitais; ΔE_{t} : energia total; $\Delta E_{\text{els}}/\Delta E_{\text{orb}}$: relação entre a energia eletrostática e energia dos orbitais. A unidade de energia é Kcal / mol.

Como esperado, as magnitudes de energia total (ΔE_{t}) da interação organometálico – cátion obtidos foram maiores do que os valores da energia total da interação organometálico – fragmento zeolítico, embora a energia de repulsão de Pauli seja relativamente alta. A interação organometálico – cátion no sítio 4 é dominada pela energia eletrostática ($\Delta E_{\text{els}}/\Delta E_{\text{orb}} = 1,2$), enquanto a interação do organometálico no sítio 2 é dominada pela interação de orbitais ($\Delta E_{\text{els}}/\Delta E_{\text{orb}} = 0,22$). No caso das interações do organometálico com o fragmento zeolítico, observa-se o sítio 2 é dominado também pela energia eletrostática e o sítio 4 possui contribuições iguais da energia eletrostática e dos orbitais.

Verifica-se que a energia de interação eletrostática (-5,65 Kcal/mol) no sítio 2, com o fragmento zeolítico, é maior que o mesmo tipo de energia calculada para o sítio 2 com apenas um cátion (-3,98 Kcal/mol). Este resultado é curioso, pois o sódio “pelado” possui potencial iônico maior do que o sódio coordenado pelo fragmento, logo, a interação eletrostática no sítio 2 sem o fragmento deveria ser maior.

Nota-se que ocorre um aumento da energia de interação considerável no sítio 4 com apenas o cátion (-18,65 Kcal/mol) em relação ao mesmo sítio com o fragmento

zeolítico (-10, 11 Kcal/mol). Entretanto, a energia de repulsão no segundo caso (+7,23 Kcal/mol) não é muito diferente. Uma possível explicação é que, na configuração com o fragmento zeolítico, além da repulsão CO-Na pode também ocorrer outras repulsões entre o fragmento e o organometálico, por exemplo, repulsões entre átomos de hidrogênios do anel ciclopentadienil e hidrogênios do fragmento.

Na TABELA 17 estão os valores das energias de interação calculados para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ nos sítio 2 e 4.

TABELA 17. Valores das energias de interação calculados para os sistemas $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-H}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$, $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ e $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Cs}^+\text{-Frag}$ nos sítio 2 e 4.

	Sítio 4	Sítio 2	Sítio 4	Sítio 2	Sítio 4	Sítio 2	Sítio 4	Sítio 2
	H ⁺ -Frag	H ⁺ -Frag	Li ⁺ -Frag	Li ⁺ -Frag	Na ⁺ -Frag	Na ⁺ -Frag	Cs ⁺ -Frag	Cs ⁺ -Frag
ΔE_{repul}	20.33	12,8	+12,62	+7,19	+ 7,23	+ 5,98	+4,64	+7,56
ΔE_{els}	-16.88	-9,1	-14,94	-13,51	- 10,11	- 5,65	-6,88	-9,60
ΔE_{orb}	-16.07	-8,9	-11,81	-8,20	- 5,23	- 5,47	-4,17	-4,76
ΔE_{t}	-12.62	-5,2	-14,13	-14,52	- 8,56	- 5,13	-6,41	-6,81
$\Delta E_{\text{els}}/\Delta E_{\text{orb}}$	1,0	1,0	1,3	1,6	1,8	1,0	1,6	2,0

ΔE_{repul} energia repulsão de Pauli; ΔE_{els} energia de interação eletrostática; ΔE_{orb} energia de interação dos orbitais; ΔE_{t} energia total; $\Delta E_{\text{els}}/\Delta E_{\text{orb}}$ relação entre a energia eletrostática e dos orbitais. Os valores de energia estão em Kcal / mol.

Observa-se que as energias totais de interação maiores foram obtidas para o sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Li}^+\text{-Frag}$. Isto já era esperado, pois o íon Li⁺ possui elevado potencial iônico. Para este sistema as energias totais dos sítios 2 e 4 foram praticamente iguais (-14,52 e -14,13 kcal/mol, respectivamente), devido aos valores elevados das energia de repulsão de Pauli no sítio 4 e da energia de interação eletrostática no sítio 2.

Para efeito de comparação, a energia total de interação da molécula CO, através do átomo de oxigênio, com um fragmento zeolítico semelhante⁸⁶ ao adotado neste trabalho foi de -3,5 kcal/mol, para o Li⁺-Frag, e -1.1 kcal/mol para o Cs⁺-Frag. A energia total de interação encontrada para uma molécula de formaldeído com um cluster de fórmula NaSi₅AlO₈, que simula um anel de seis membros do NaY, foi de -18,4 kcal/mol.³⁷

No {Mn(Cp)(CO)₃}-Cs⁺ a energia de interação calculada para o anel ciclopentadienil com o cátion Cs⁺ calculado (-6,81 kcal/mol) é maior do que a interação com a carbonila (6,41 kcal/mol). Este resultado é entendido pelo valor relativo elevado da energia de interação eletrostática desse sistema para o sítio 2 (-9,60 kcal/mol).

Os valores das energias de repulsão de Pauli para os sítios 2 e 4 aumentam na ordem; H⁺-Frag > Li⁺-Frag > Na⁺-Frag > Cs⁺-Frag (TABELA 17). Esse aumento é, em parte, explicado pelo número de átomos de oxigênio que está coordenado ao cátion no fragmento zeolítico e pela distância entre o cátion e o fragmento. Como já foi mencionado, a aproximação do organometálico com cátion coordenado ao fragmento zeolítico proporciona, além de atração, uma repulsão entre os átomos de oxigênio do fragmento e das carbonilas. Nota-se que os valores menores de energia de repulsão de Pauli foram obtidos para os sistemas em que o cátion está coordenado a três átomos de oxigênio, isto é, para sistemas em que a distância cátion – fragmento são maiores.

É válido ressaltar a relativa energia de interação de orbitais é alta para o {Mn(Cp)(CO)₃}-H⁺-Frag no sítio 4 (-16.07 kcal mol⁻¹). Isto revela um elevado caráter covalente na interação do H⁺ com o oxigênio da carbonila proporcionado pela relativa distância pequena entre os mesmos. Entretanto, como ocorre experimentalmente, o H⁺ não migra para a carbonila do organometálico, pois o fragmento zeolítico oferece maior densidade eletrônica do que o grupo CO.

O sistema {Mn(Cp)(CO)₃}-Cs⁺-Frag apresenta relação menor entre as energias eletrostática e dos orbitais (caráter covalente menor), uma vez que o Cs⁺ possui poder polarizante menor, além da distância entre o cátion e a carbonila menor em relação aos outros sistemas.

A FIGURA 77 mostra o sistema {Mn(Cp)(CO)₃}-Na⁺-Frag com uma, duas e três moléculas de água, após a otimização da geometria.

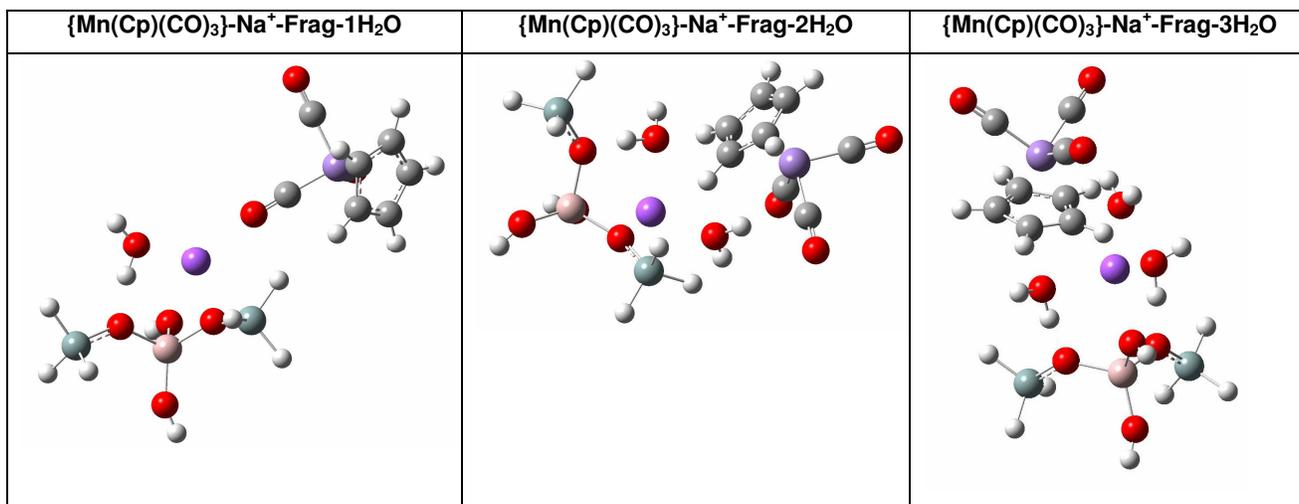


FIGURA 77. Sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag}$ com uma, duas e três moléculas de água, após a otimização da geometria.

Como pode ser visto na FIGURA, interações do tipo íon-dipolo ocorrem entre as moléculas de água e o cátion Na^+ , de maneira que as interações entre esse cátion e o organometálico são diminuídas. No sistema $\{\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3\}\text{-Na}^+\text{-Frag-3H}_2\text{O}$, as moléculas de água, ao interagirem com o cátion, afastam o organometálico diminuindo consideravelmente as interações das carbonilas com o Na^+ . Os experimentos realizados para a adsorção do composto de manganês em zeólitos parcialmente hidratados, com teor aproximado de 2 a 15 moléculas de água por cavidade não mostraram uma diminuição considerável da interação entre o organometálico e o zeólito. Uma supercavidade zeolítica possui quatro cátions intrazeolíticos disponíveis para a adsorção do organometálico de manganês, além de conter 48 átomos de oxigênios. Portanto, o efeito da presença de 2 ou 3 moléculas de água em uma supercavidade do zeólito, nas interações desse hospedeiro com o composto de manganês, é menor do que no fragmento zeolítico adotado nos cálculos computacionais.

5. Conclusões

O organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ adsorvido nos zeólitos NaY, HY, LiY e CsY apresenta, nos espectros FTIR, no mínimo 5 bandas que foram atribuídas a diferentes sítios de ancoramentos localizados na superfície e na supercavidade. As interações cátion-carbonila mostraram-se semelhantes para os cátions H^+ , Li^+ , Na^+ e Cs^+ , apesar destes possuírem potenciais iônicos distintos.

O tratamento térmico do organometálico $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$ nos zeólitos NaY, HY, LiY e CsY, sob vácuo estático, não mostrou a formação de espécies C_5H_6 e $\{\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)\}$ -zeólito, por sofrer completa decomposição. A decomposição do convidado ocluído ocorre com velocidades maiores nos sítios de ancoramentos que possuem interações cátion-carbonila mais fracas.

O aquecimento do sistema $\{\text{MnCp}(\text{CO})_3\}$ -HY, sob vácuo dinâmico, a $300\text{ }^\circ\text{C}$ revelou que não ocorre efetivamente uma reação química entre os hidrogênios da supercavidade e o organometálico.

Os espectros obtidos para a oclusão do organometálico em zeólitos parcialmente hidratados mostram que, nas condições experimentais adotadas, as interações carbonilas-cátions no zeólito parcialmente hidratado são tão intensas quanto às interações do convidado no hospedeiro desidratado. O organometálico, ao entrar nas supercavidades do zeólito parcialmente hidratado, desloca moléculas de água ligadas aos cátions extra-estruturais.

Os cálculos computacionais que simularam as interações entre o zeólito e o organometálico forneceram informações sobre energias, comprimentos e ângulos de ligação. Os espectros simulados exibiram bandas de estiramentos de carbonilas próximas às bandas dos espectros obtidos experimentalmente. Os cálculos de energias das interações entre o organometálico e o fragmento zeolítico mostraram que o sítio 4 possui menor energia do que o sítio 2 concordando, dessa maneira, com as observações experimentais.

6. Referências Bibliográficas

- ¹ G. P. Gianneto, *Zeólitas*, EdIT, 1989, Caracas.
- ² L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry An introduction*, Chapman & Hall, 1995, New York.
- ³ I. A. Beta, H. Böhlig, B. Hunger, *Thermochim. Acta.* 2000, **361**, 61.
- ⁴ D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Wiley, 1974, New York.
- ⁵ R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **14**, 195.
- ⁶ C. V. McDaniel, P. K. Maher, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J. Rabo Ed, Washington.
- ⁷ G. A. Ozin, D. M. Haddleton, C. J. Gil, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 6710.
- ⁸ C. Brémard, *Cord. Chem. Rev.*, 1998, **180**, 1647.
- ⁹ W. M. Meier, D. H. Olson, S. C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Int. Zeolite Assoc., Butterworth–Heinemann, 1996, London.
- ¹⁰ E. M. Flanigen, J. C. Jansen, S. T. Wilson, H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Eds.), *Introduction of Zeolite Science and Practice*, Elsevier, 1991, Amsterdam.
- ¹¹ H. Koller, A. R. Overweg, R. A. Santen, J. W. Haan, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1754.
- ¹² R. M. Barrer, *Nature*, 1949, **164**, 112.
- ¹³ G. A. Ozin, S. Özkar, *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 511.
- ¹⁴ G. A. Ozin, D. M. Haddleton, C. J. Gil, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 6710.
- ¹⁵ K. J. Thomas, R. B. Sunoj, J. Chandrasekhar, V. Ramamurthy, *Langmuir*, 2000, **16**, 4912. E referências citadas.
- ¹⁶ A. Mallmann, D. Barthomeuf, *Zeolites*, 1988, **8**, 292.
- ¹⁷ B. Zhan, M. A. White, T. K. Sham, J. A. Pincok, R. J. Doucet, K. V. R. Rao, K. N. Robertson, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 2195.
- ¹⁸ D. A. Mekeovw, P. L. Hagans, L. P. L. Carette, A. E. Russel, K. E. Swider, D. R. Rolison, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4825.
- ¹⁹ N. Herron, *J. Coord. Chem.*, 1988, **9**, 25.
- ²⁰ K. Ebitani, K. Nagashima, T. Mizugaki, K. Kaneda, *Chem. Comm.*, 2000, 869.
- ²¹ N. Herron, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 4714.
- ²² D. B. Tkatchento, G. Coudurier, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 558.
- ²³ D. B. Tkatchento, G. Coudurier, H. Mozzanegg, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1980, **5**, 309.
- ²⁴ R. P. Zerger, K. C. Macmahon, M. D. Seltzer, R. D. Michael, S. L. Suib, *J. Catal.*, 1986, **99**, 498.
- ²⁵ G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1749.
- ²⁶ G. A. Ozin, S. Özkar, R. P. Prokopowicz, *ACS. Chem. Res.*, 1992, **25**, 553.
- ²⁷ C. Brémard, G. Ginestet, M. L. Maire, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 12724.
- ²⁸ S. Özkar, G.A. Ozin, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 9575.
- ²⁹ P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, 1975, London.
- ³⁰ R. Forner, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP 2003.
- ³¹ W. Shirley, S. P. Scoville, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, **37**, 271.
- ³² J. X. Wang, G. Zhang, J. Dong, T. Yan, Z. Li, X. Fu, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 7890.

- ³³ A. Borvornwattanamong, K. Moller, T. Bein, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 4205.
- ³⁴ A. Borvornwattanamong, T. Bein, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 9447.
- ³⁵ V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, B. Bahramian, A. M. Shalamzari, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, **321**, 49.
- ³⁶ S. Konstantin, A. Smirnov, D. Bougeard, *Catalysis Today*, 2001, **70**, 243.
- ³⁷ W. Sangthong, M. Probst, J. Limtrakul, *J. Mol Struct.*, 2005, **748**, 119.
- ³⁸ C.R.A. Catlow (Ed.), *Computer Modeling of Structure and Reactivity of Zeolites*, Academic Press, London, 1992. B. V. Graaf, S.L. Njo, K.S. Smirnov, K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 14, Wiley/VCH, New York, 2000.
- ³⁹ K. Shirono, A. Endo, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3446, e referências citadas.
- ⁴⁰ W. Sangthong, M. Probst, J. Limtrakul, *J. Mol. Struct.*, 2005, **748**, 119.
- ⁴¹ D. Nachtigallová, P. Nachtigall, O. Bludský, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 5580.
- ⁴² A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, G. Spoto, L. Carnelli, C. O. Arean, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 9577. P. Ugliengo, E. Garrone, A. M. Ferrari, A. Zecchina, C. O. Arean, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4839.
- ⁴³ D. Nachtigallová, O. Bludský, C. O. Arean, R. Bulánek, P. Nachtigall. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 4849.
- ⁴⁴ J. Datka, P. Kozyra, E. K. Zajac, W. Kobyzewa, *Catal. Today*, 2005, **101**, 117.
- ⁴⁵ E. Kemner, I. M. Schepper, G. J. Kearley. *Chem. Commun.*, 2001, 2466.
- ⁴⁶ ADF program System, Release 2004.01, Scientific Computing & Modelling NV , Amsterdam, 2000.
- ⁴⁷ V. Barone, *Chem. Phys. Letters*, 2004, **383**, 528.
- ⁴⁸ H. S. Sherry, *Molecular Sieve Zeolites I*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971.
- ⁴⁹ S. Yang, A. Navrotsky, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, **37**, 175.
- ⁵⁰ P. Norby, F.I. Poshni, C.P. Grey, A.F. Gualtieri, J.C. Hanson, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 839.
- ⁵¹ R. M. Barrer, D. J. Ward, L. V. C. Rees, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 3333.
- ⁵² P. P. Lai, L. V. C. Rees, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 1976, **72**, 1809.
- ⁵³ J. Godber, M. D. Baker, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1409.
- ⁵⁴ A. Malek, G. A. Ozin, P. M. Macdonald, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 1662.
- ⁵⁵ J. Li, G. A. Ozin, S. Özkar, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4463.
- ⁵⁶ D. H. Olson, E. Dempsey, *J. Catal.*, 1969, **13**, 221.
- ⁵⁷ R. V. Ballmoos, J. B. Higgínus, *Zeolites*, 1990, **10**, 395, S.
- ⁵⁸ J. K. Tyler, A. P. Cos, J. Sheridan, *Nature*, 1959, **183**, 1182.
- ⁵⁹ A. F. Berndt, R. E. Marsh, *Acta Crystallogr.*, 1963, **16**, 118.
- ⁶⁰ Z. Mahmood, I. Hussain, A. M. Ellis, D. K. Russell, *Spectrochim. Acta A*, 1997, **53**, 995.
- ⁶¹ D. J. Parker, M. H. B. Haddleton, Stiddard, *J. Chem. Soc.*, 1970, 480.
- ⁶² A. J. Rest, J. R. Sodeau, D. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1978, **6**, 651.
- ⁶³ D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2^a ed, Oxford University Press, 1994, Oxford.
- ⁶⁴ G. A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 878.

- ⁶⁵ J. Fabien, D. P. Vercauteren, S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8768.
- ⁶⁶ X. Li, G. A. Ozin, S. Özkar, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 4463.
- ⁶⁷ J. C. Möise, J. P. Bellat, A. Méthivier, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **43**, 91.
- ⁶⁸ G. A. Ozin, S. Özkar, L. McMurray, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8289.
- ⁶⁹ K. Shirono, A. Endo, H. Daiguji, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3446, e referências citadas.
- ⁷⁰ C. E. A. Kirschhock, B. Hunger, J. Martens, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 439.
- ⁷¹ . C. Möise, J. P. Bellat, A. Méthivier, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17239.
- ⁷² E. H. Ellison, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 9314.
- ⁷³ G. A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.* 1989, **93**, 878.
- ⁷⁴ I. A. Beta, H. Böhlig, B. Hunger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, **6**, 1975.
- ⁷⁵ J. L. Green, A. R. Lacey, M. G. Sceats, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3958.
- ⁷⁶ G. E. Walrafen, *Structure of Water and Aqueous Solutions*, ed. W. A. P. Luck, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- ⁷⁷ G. E. Walrafen, Y. C. Chu, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 11225.
- ⁷⁸ L. Bertsch, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 1621.
- ⁷⁹ R. Jelinek, S. Özkar, H.O. Pastore, A. Malek, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 563.
- ⁸⁰ J. Full, L. González, C. Daniel, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 184.
- ⁸¹ A. J. Rest, J. R. Sodeau, D. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1978, **6**, 651.
- ⁸² J. Li, G. A. Ozin, S. Özkar, *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 4463
- ⁸³ J. C. White, J. B. Nicholas, A. C. Hess. *J. Phys. Chem.*, 1997, **101**, 590.
- ⁸⁴ E. Kemner, I. M. Schepper, G. J. Kearley, *Chem. Commun.*, 2001, 2466
- ⁸⁵ A. J. Rest, J. R. Sodeau, D. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1978, **6**, 651.
- ⁸⁶ A. M. Ferrari, K. M. Neyman, N. Rösch, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 9292.