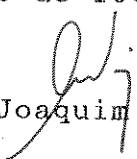


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

Esta é a versão final aprovada da
Tese de Doutorado defendida por
Heloise de Oliveira Pastore em 25 de
fevereiro de 1992.


Eduardo Joaquim de Souza Vichi

ALGUNS ESTUDOS EM ZEÓLITOS E
PENEIRAS MOLECULARES

Heloise de Oliveira Pastore

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Eduardo J.S. Vichi

UNICAMP

1991

Aos meus pais e meu irmão,
pela paciência com as minhas
neuroses, pelo apoio durante todo
esse tempo, e por terem entendido,
apesar da falta de qualquer lógica,
que o doutorado era o que eu queria
fazer. O carinho de vocês vai ser
sempre o mais importante.

Ao Douglas, por ter
ficado ao meu lado, mesmo
quando estive longe, pelo
seu modo particular de
mostrar apoio e pelo seu
carinho comigo. Você vai
ser sempre o que existe
de estável nesse mundo
maluco...

Celso e Sílvia, acho que nunca vou poder
agradecer apropriadamente. Só prometo
tentar...

Resumo

Este trabalho é constituído de duas partes, ambas abordando a química de estruturas zeolíticas.

Na primeira parte são reportadas a síntese, a caracterização e a determinação das propriedades ópticas, térmicas e magnéticas de metalossilicatos com estrutura zeolítica. Para a síntese, desenvolveu-se um método de preparação envolvendo baixo pH, em um meio fluorídrico. As peneiras moleculares obtidas através desse procedimento são materiais cristalinos e apresentam cela unitária expandida. São apresentadas evidências da incorporação de ferro e cromo (III) em uma estrutura do tipo ZSM-5, em substituição a silício (IV). Essas evidências baseiam-se no comportamento frente à reações de oxidação e troca iônica e em resultados de espectroscopia de ressonância de spin eletrônico.

A segunda parte trata do estudo cinético de uma reação bastante estudada em solução, e que foi investigada, neste trabalho, nas cavidades dos zeólitos $M'_{55}Y$, onde M' pode ser Li, Na, K, Rb e Cs. O comportamento dinâmico dos sistemas $n\{Mo(CO)_6\}-M'_{55}Y$, frente à substituição do CO por PMe_3 e ^{13}CO , indicado pelos resultados da cinética intrazeolítica, é comparado ao comportamento conhecido em solução e discutido também em termos dos aspectos espectroscópicos. Estabeleceu-se, dessa forma, a influência da presença de um ambiente zeolítico, sólido, aniônico, o zeolato, na natureza do mecanismo e velocidade da reação. Essa influência parece ser reflexo de efeitos cooperativos próprios de um arranjo supramolecular.

Abstract

This work is composed of two parts, both related to the chemistry of zeolitic structures.

In the first part, the synthesis, characterization and the optical, magnetic and thermal properties of zeolitic metallosilicates are reported. The synthesis procedure involves low pH, in a hydrofluoric medium. The molecular sieves obtained by this procedure are crystalline solids and present expanded unit cells. Evidence of iron and chromium (III) substitution in silicon (IV) sites, in a ZSM-5-type structure, is presented. This evidence is based on behavior in oxidation reactions and ionic exchange, as well as on electron spin resonance spectroscopy studies.

The second part deals with the effect of caging reactants in zeolite $M'_{55}Y$ cavities, where M' may be Li, Na, K, Rb, and Cs. The dynamic behavior of the system $n\{Mo(CO)_5\}-M'_{55}Y$, towards CO substitution by ^{13}CO and PMe_3 , as indicated by the intrazeolite kinetic results, is compared to the behavior in solution and also discussed in terms of spectroscopic observations. In this way, the influence of a solid, anionic zeolite cage, the zeolate, on the nature of the mechanism and rate of reaction was established. This influence seems to be the result of generalized cooperative effects, characteristic of a supramolecular assembly.

Agradecimentos

p- A CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro. Ao CNPq, especialmente, por ter me deixado seis meses sem receber, no Canadá. Aos meus pais, pela complementação da bolsa, quando necessário.

- Ao Prof. Eduardo Vichi, por ter me permitido desenvolver este trabalho.

- Aos Profs. Anthony J. Poë e Geoffrey A. Ozin, pelo companheirismo, colaboração, orientação e pela excelente combinação de conhecimentos, que eu espero ter apreendido em boa extensão.

- Ao Prof. Roy Bruns e ao meu irmão, por terem me emprestado seus computadores para redigir e imprimir esta Tese.

- Aos Profs. Helion Vargas, Edson C. da Silva, Ossamu Nakamura, Mauro Baesso e Flávio Gandra, pelos espectros ESR e fotoacústica, e pela interminável paciência com as perguntas de uma leiga. Ao Prof. Helion, especialmente, por ter ido além, e me ajudado a esquematizar a sequência de exposição e discussão dos resultados.

- Aos revisores desta Tese, Profs. Douglas W. Franco, Celso U. Davanzo, Helion Vargas, Eduardo Vichi, J. Sílvio T. Mambrim e Watson Loh, pelas suas contribuições e correções.

- À Delma, Márcia e Diva, pela colaboração no laboratório.

- Aos meus colegas do Laboratório de Organometálicos, pela companhia durante o desenvolvimento desta Tese. Principalmente ao Watson, por ser a piranha no meio das carpas...

- Aos meus companheiros de laboratório na Universidade de Toronto, pelo tempo que me permitiram usar o espectrofotômetro, as vezes até em seu próprio prejuízo, pela eterna curiosidade e entusiasmo pelo meu trabalho, pela paciência com as minhas intermináveis corridas cinéticas e com o cheiro de trimetilfosfina. Ao Alex, por toda a ajuda no laboratório com a linha e bombas de vácuo e por ter-me ensinado muito do que eu hoje sei de como um laboratório deve ser e funcionar.

Índice

I. Introdução Geral

I.1. Introdução à Estrutura dos Zeólitos.....	1
I.2. Química da Estrutura Zeolítica.....	8
I.3. Química nas Cavidades Zeolíticas.....	14
I.3.1. Organometálicos e "Clusters" Metálicos.....	16
I.3.2. Compostos de Coordenação.....	28
I.3.3. Outras Aplicações de Zeólitos e Zeólitos Modificados.....	34
I.4. Microestruturas Moleculares nas Cavidades Zeolíticas.....	38
I.5. Literatura Citada.....	46

Parte I. *Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas, Térmicas e Magnéticas de Metalossilicatos de Cromo e Ferro(III), com Estrutura Zeolítica.*

I. Considerações Sobre a Síntese de Zeólitos Tipo MFI.....	56
II. Parte Experimental.....	59
III. Literatura Citada.....	65
IV. Resultados e Discussão	
IV.1. Metalossilicatos Recém-sintetizados	
IV.1.1. Técnicas Básicas	
IV.1.1.1. Difração de Raios-X de Pó.....	66
IV.1.1.2. Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	73
IV.1.1.3. Técnicas Térmicas: Calorimetria Diferencial de Varredura e Ter- mogravimetria.....	78
IV.1.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos.....	83

IV.1.2. Caracterização das Propriedades Ópticas, Térmicas e Magnéticas dos Metalossilica- tos Recém-sintetizados	
IV.1.2.1. Ressonância de Spin Eletrônico	
IV.1.2.1.a. Ferrissilicatos.....	90
IV.1.2.1.b. Cromossilicatos.....	99
IV.1.2.2. Espectroscopia Fotoacústica.....	104
IV.2. Metalossilicatos Calcinados	
IV.2.1. Técnicas Básicas.....	107
IV.2.2. Propriedades Ópticas, Térmicas e Magnéticas dos Metalossilicatos Calcinados	
IV.2.2.1. Ressonância de Spin Eletrônico.....	112
IV.2.2.2. Espectroscopia Fotoacústica.....	114
IV.3. Metalossilicatos Trocados Ionicamente e Calcinados.....	119
IV.4. α -Cristobalitas Preparadas a Partir dos Metalossilicatos.....	123
V. Literatura Citada.....	137

Parte II. Cinética de Reações Intrazeolíticas

Preâmbulo.....	143
I. Parte Experimental.....	144
I.1. Literatura Citada.....	153
II. Resultados Espectroscópicos	
II.1. Detalhes Sobre o Sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}-\text{M}'_{55}\text{Y}$	154
II.2. Detalhes Sobre o Sistema $\{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$	163
II.3. Detalhes Sobre o Sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}, \{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$	166
II.4. Detalhes Sobre os Sistemas-produto	
II.4.1. $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$	170
II.4.2. <i>cis</i> - $\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{M}'_{55}\text{Y}$	170
II.4.3. <i>fac</i> - $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3\}-\text{M}'_{55}\text{Y}$	175

III. Resultados Cinéticos

III.1. Reação com Trimetilfosfina.....	180
III.2. Reações com Outras Alquilfosfinas.....	188
III.3. Reações de Substituição de CO em n{Mo(CO) ₆ }, m{PMe ₃ }-Na ₅₅ Y, sob Pressão de CO.....	188
III.4. Dependência da Concentração, sob Pressão de CO.....	190
III.5. Dependência da Temperatura.....	191
III.6. Reações com Monóxido de Carbono Isotopicamente Marcado, ¹³ CO.....	192
III.7. Dependência da Pressão de ¹³ CO.....	195
III.8. Dependência da Temperatura na Troca Isotópica.....	195
III.9. Cinética de Substituição de CO por PMe ₃ no Sistema n{Mo(CO) ₅ PMe ₃ }-Na ₅₅ Y.....	195

IV. Discussão

IV.1. Constantes de Velocidade e Parâmetros de Ativação na Ausência de CO Adicionado.....	198
IV.2. Modelo Cinético e Mecanismo de Reação na Ausência de CO Adicionado.....	207
IV.3. Formação de Espécies Mistas na Reação de Troca Isotópica.....	210
IV.4. Outras Alquilfosfinas.....	212
IV.5. Estudos da Dependência da Pressão IV.5.1. Dependências de Concentração, sob CO.....	213
IV.5.2. Efeito da Variação da Pressão de CO nas Velocidades de Reação.....	215
IV.6. Outras Formas Catiônicas do Zeólito Y.....	218

V. Resumo do Comportamento Cinético Intrazeolítico.....	227
---	-----

VI. Conclusão.....	228
--------------------	-----

VII. Literatura Citada.....	229
-----------------------------	-----

Apêndices.....	232
----------------	-----

Introdução Geral

I.1. Introdução à Estrutura dos Zeólitos

A química dos tectossilicatos é baseada no tetraedro TO_4 , onde T pode ser silício ou alumínio. Apesar dessa constatação simples, os tectossilicatos em geral, e os zeólitos em particular, são tão diversos em relação ao modo como os tetraedros são ligados, que foram necessárias unidades estruturais secundárias, baseadas em grupos de tetraedros para descrever e sistematizar sua topologia.

Meier¹, em 1967, propôs os modelos da Figura 1 como Estruturas de Construção Secundárias (SBU), isto é, o menor número de unidades a partir das quais topologias zeolíticas conhecidas poderiam ser construídas. Nessas SBU, alumínio ou silício estão presentes em cada vértice ou extremidade, e os átomos de oxigênio se localizam próximos ao centro de cada linha de união entre pares de átomos T.

Pode-se mostrar então, (Figuras 2 e 3) que o zeólito tipo ZSM-5 por exemplo, é constituído de unidades 5-1 somente, enquanto as faujasitas, zeólitos X e Y, utilizam anéis de 4, 6 e 8 membros juntamente como os prismas hexagonais 6-6. O zeólito ZSM-5 é formado somente de canais, dois conjuntos, com diâmetros de 5,1 x 5,7 Å e 5,4 x 5,6 Å, enquanto a estrutura das faujasitas é constituída de cavidades com janelas de entrada de 8 Å.

Muito do interesse em zeólitos como catalisadores e adsorventes seletivos depende do arranjo e dimensões livres da estrutura de canais. Do modo como encontrados na natureza, muitos zeólitos contêm água como fluido intrazeolítico, que pode ser reversivelmente removido por aquecimento e/ou vácuo. Assim como a água, outras moléculas de tamanho apropriado podem entrar e se difundir no sistema de canais e cavidades dos zeólitos².

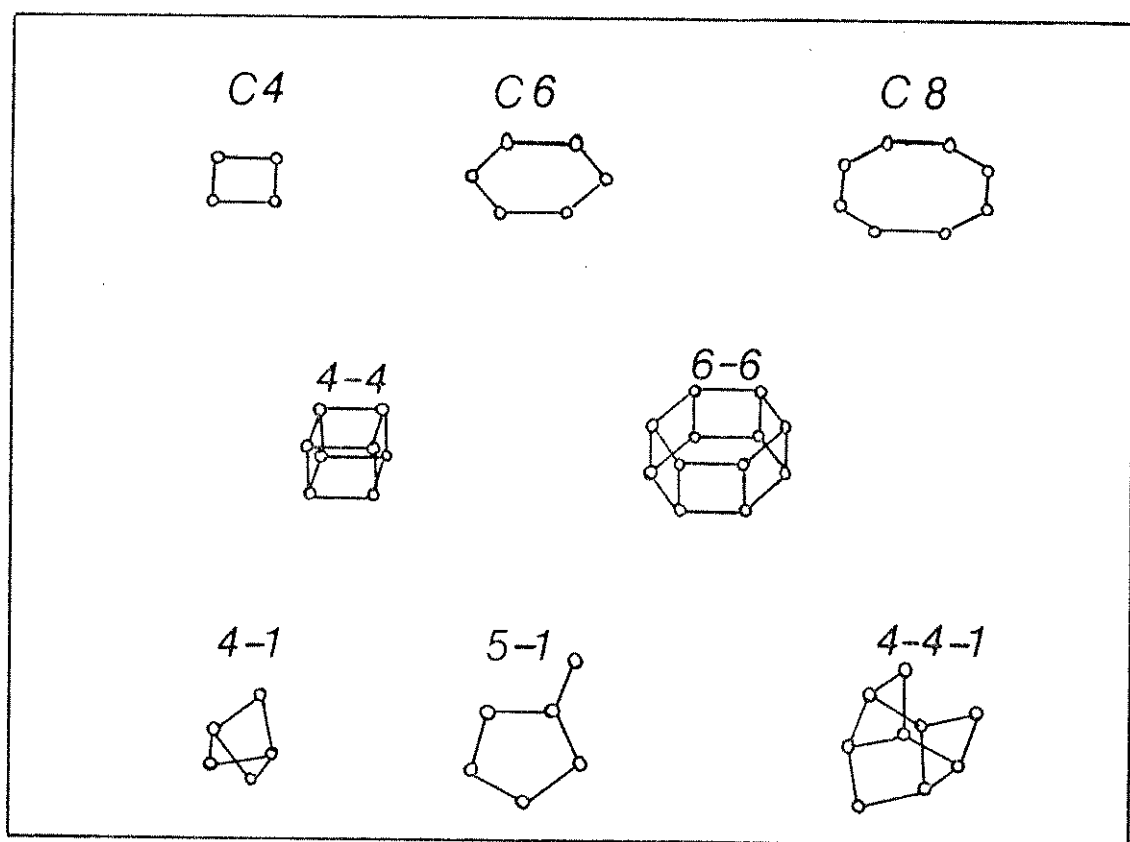


Figura 1: Unidades de Construção Secundárias de Zeólitos.

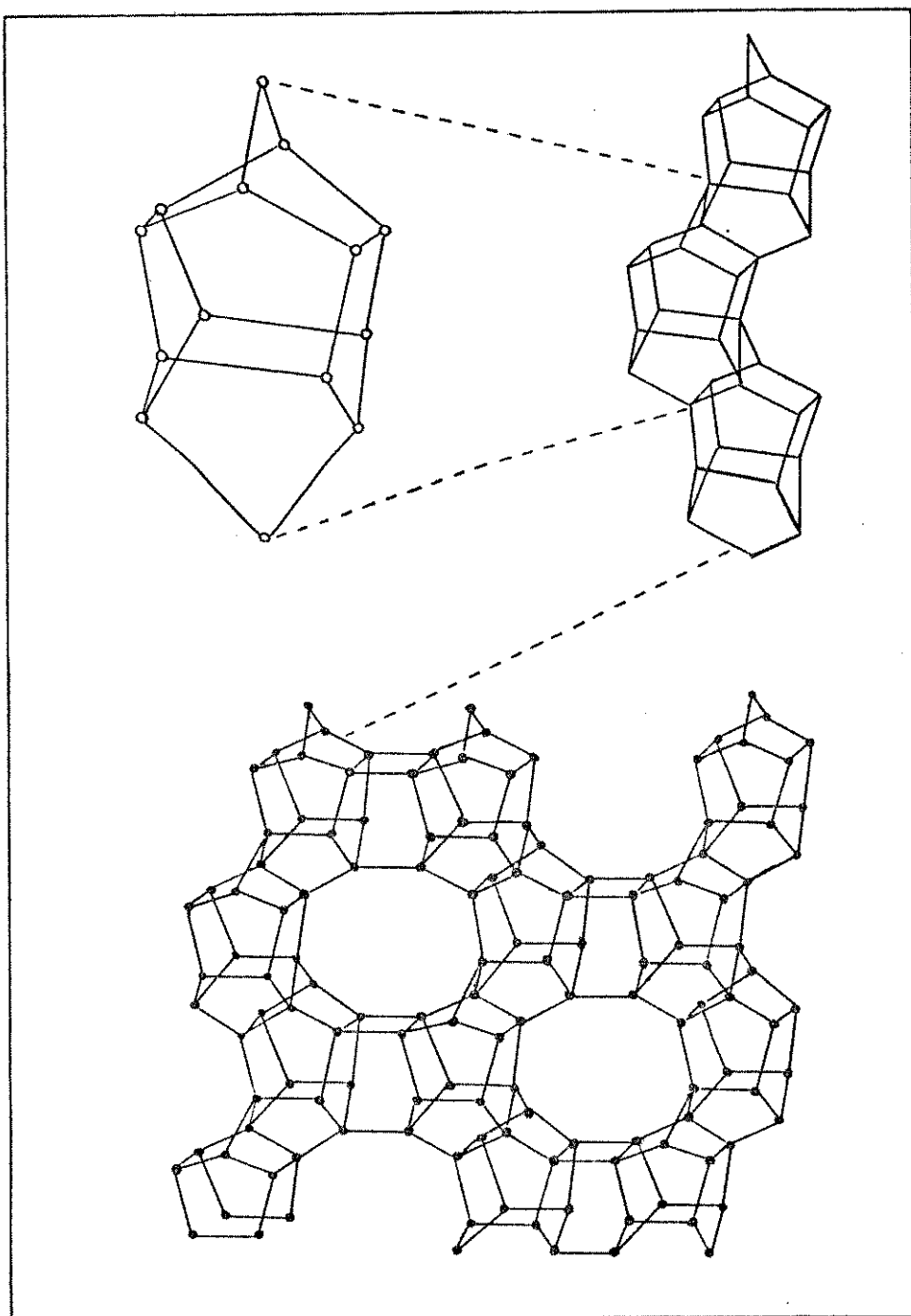


Figura 2: Unidades de construção das estruturas dos zeólitos ZSM-5 e ZSM-11.

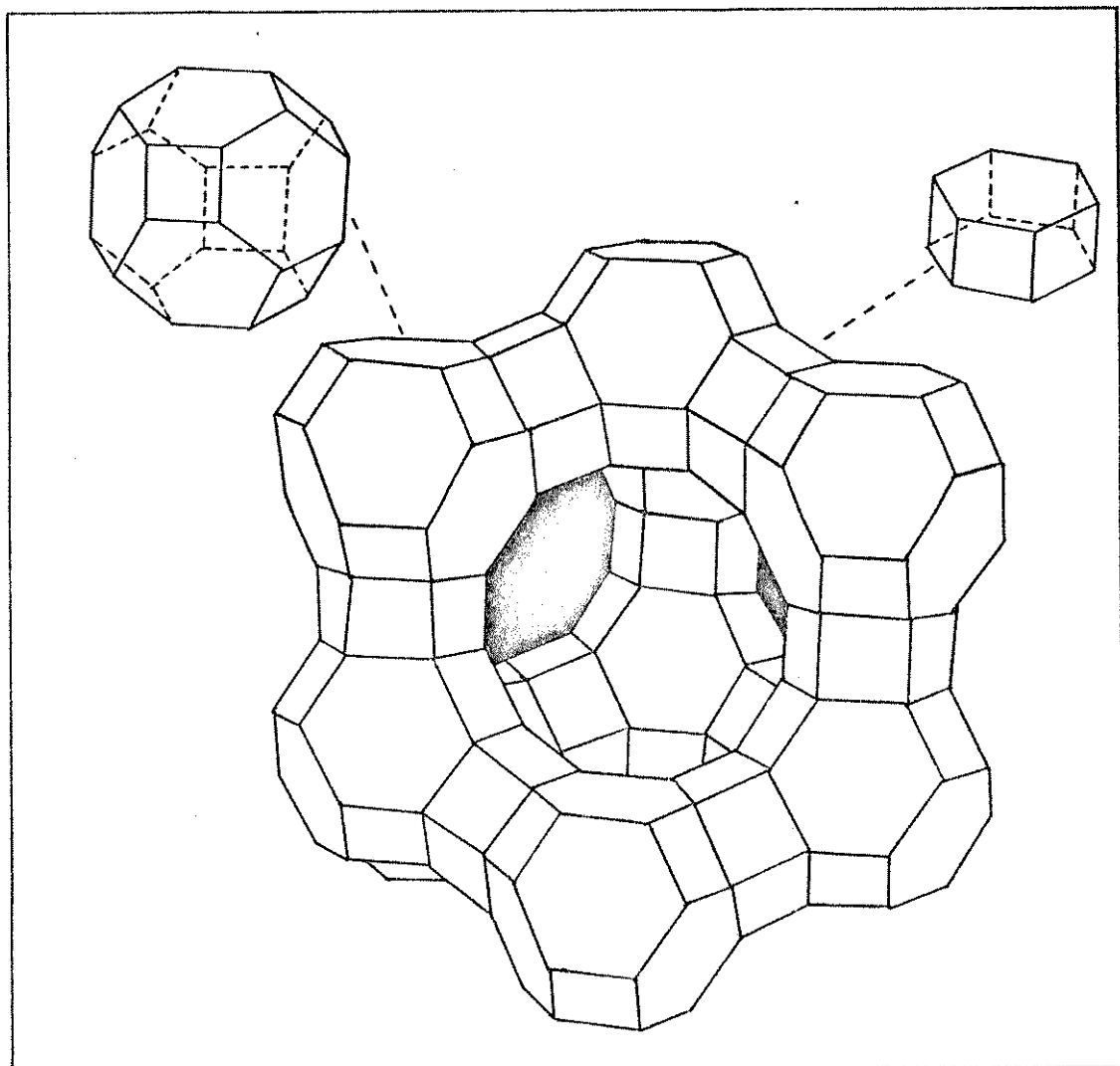


Figura 3: Unidades de construção dos zeólitos tipo faujasita.

A introdução de alumínio (III) em sítios de silício (IV) na estrutura zeolítica, gera uma densidade de carga negativa na estrutura que pode ser neutralizada por cátions, prótons ou complexos catiônicos^{2,3}.

Os cátions estão distribuídos no mesmo sistema de poros onde se encontra a água intrazeolítica. Como resultado da estrutura aberta, os cátions, como as moléculas de água, são móveis.

Entretanto, os cátions não são livres para sair dos cristais, a não ser que sejam trocados por outros cátions³.

A topologia específica de um zeólito geralmente fornece condições para a existência de um conjunto de grupos de sítios, cada grupo cristalograficamente diferente dos demais e contendo um número específico de localizações no sistema de cavidades. Os sítios catiônicos disponíveis no zeólito Y, com razão Si/Al de 2,5, ocupados por cátions alcalinos, estão na Figura 4³.

Geralmente, os cátions têm preferência, e, de fato, localizam-se em sítios que fornecem a maior coordenação possível. As interações cátion-cátion, cátion-estrutura e cátion-ligantes têm função importante e a distribuição total será o resultado de um processo de minimização da energia livre. Pode-se discernir quatro tipos de sítios na Figura 4³:

1. Os sítios com a coordenação completa, isto é, o cátion é totalmente coordenado por átomos de oxigênio da estrutura, mesmo quando o zeólito encontra-se hidratado. Este é o sítio I na Figura 4.
2. Os sítios dos anéis. Anéis de seis membros distorcidos são preferencialmente ocupados quando a amostra está desidratada, isto é, na ausência de ligantes e quando nenhum sítio do tipo I está disponível. Nas faujasitas, os sítios I' e II estão normalmente ocupados, sendo que a posição dos cátions em relação aos anéis de seis membros que constituem esses sítios depende do raio catiônico.
3. Os sítios coordenados à estrutura por somente um lado. No limite, e frequentemente quando hidratados, o contacto com a estrutura é feito por somente um átomo de oxigênio estrutural na

esfera de coordenação do cátion. Os sítios III, anéis de quatro membros na α -cavidade, são bons exemplos desse tipo de sítio.

4. Os sítios ocupados por cátions completamente hidratados cujos ligantes formam pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio da estrutura. Este tipo de sítio só existe no zeólito totalmente hidratado.

Previsões teóricas da acidez e seletividade de sítios dos cátions nos zeólitos tipo faujasita, mostraram que os sítios I e I', que pertencem ao mesmo prisma hexagonal, normalmente não podem ser ocupados simultaneamente⁴.

O zeólito Na₅₅Y tem a seguinte distribuição de cátions⁵:

I	I'	II	II'	III
7,7	13,8	29,4	-	-

Essa distribuição foi determinada por cristalografia de raios-X, por três grupos de pesquisa, independentemente, na União Soviética, Alemanha e Estados Unidos. O sítio III não foi localizado, porém a diferença indica que este sítio deve estar ocupado por 5,1 cátions.

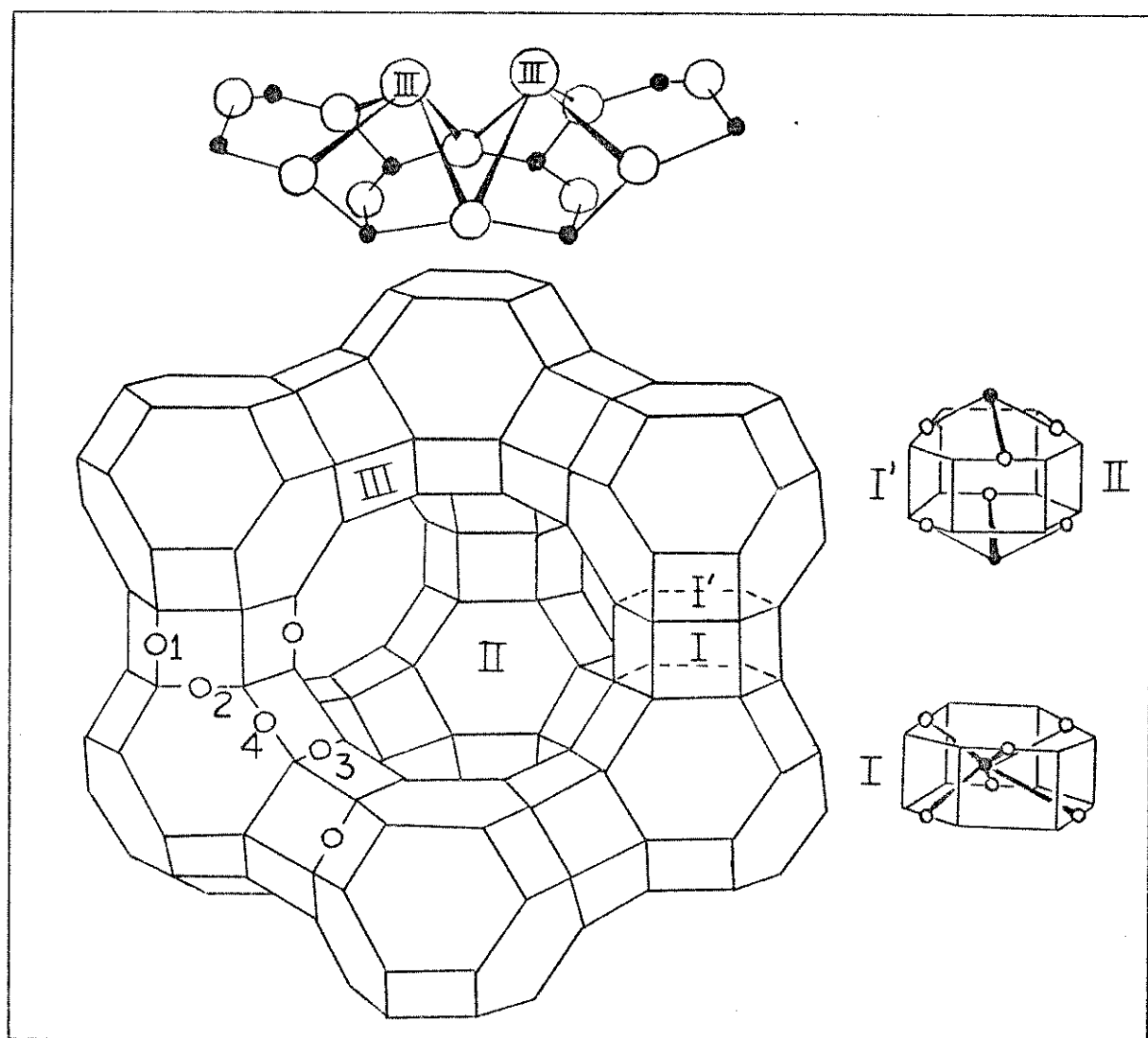


Figura 4: Estrutura dos zeólitos tipo faujasita. As localizações dos cátions extraestruturais estão mostradas e nomeadas de acordo com a convenção. Em evidência, cada sítio com a estrutura de coordenação do cátion ali localizado.

I.2. Química da Estrutura Zeolítica

Na estrutura dos zeólitos de aluminossilicatos, a acidez de Brønsted aparece quando um próton é utilizado como cátion compensador da carga gerada pela introdução de alumínio na estrutura. Esse sítio ácido tem sido representado como um grupo hidroxila ligando os cátions alumínio (III) e o silício (IV), mas pode ser também representado por um grupo silanol adjacente a um cátion trivalente o qual, através de um orbital desocupado, forma uma ligação com um par eletrônico do átomo de oxigênio do grupo silanol⁶ (Figura 5).

Nos zeólitos altamente silícicos, ZSM-5, por exemplo, foi bem estabelecido que os sítios da estrutura são homogêneos e do tipo Brønsted. O sítio $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ foi caracterizado por dessorção de amônia com temperatura programada⁷ e outras técnicas de caracterização⁸.

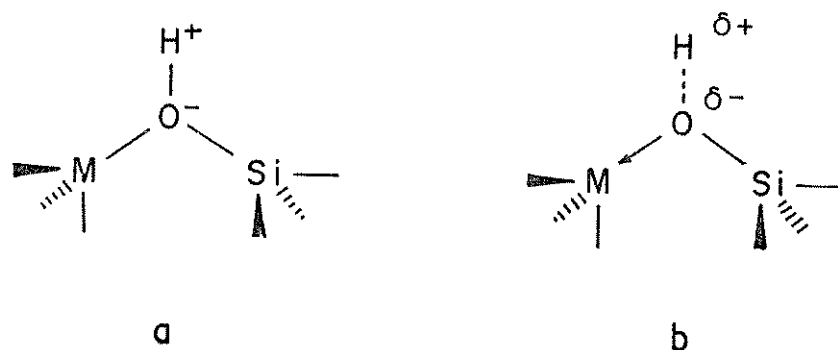


Figura 5: Representação dos sítios ácidos na estrutura das peneiras moleculares, a. metal M em sítio estrutural coordenando fortemente o fragmento Si-OH; b. interação fraca entre M e a hidroxila do grupo silanol, produzindo um sítio ácido fraco.

A força da interação com o cátion trivalente na Figura 5b vai determinar a acidez do material, e assim, a natureza desse cátion é fundamental no estabelecimento das propriedades da peneira molecular. Até o momento, três métodos têm sido utilizados no estudo do efeito da substituição de outros cátions trivalentes na acidez da peneira molecular. São eles: a dessorção de amônia a temperatura programada (TPD), espectroscopia de absorção no infravermelho médio (MID-IR) e atividade no craqueamento catalítico do n-butano e n-hexano^{7,8}.

Esses sítios ácidos são o coração da atividade catalítica observada para os zeólitos, o controle de sua força e concentração é o meio de controlar a natureza e distribuição dos produtos obtidos.

A obtenção de olefinas a partir do metanol é um dos pontos-chave na pesquisa em química de C_1 ⁹. Essa conversão vem sendo realizada com relativo sucesso utilizando zeólitos de poros pequenos¹⁰, entretanto, esse tipo de sistema é facilmente desativado por coqueificação, o que foi atribuído ao sistema bidimensional de poros e canais.

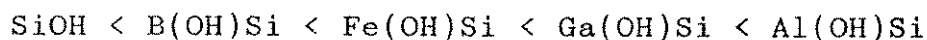
A estrutura do tipo MFI, com um sistema de poros tridimensional, parece ser a solução para o problema da coqueificação e do bloqueamento dos poros. Entretanto, devido às características ácidas deste tipo de zeólitos, a mistura final obtida é rica em parafinas e aromáticos (67 e 27%, respectivamente) e muito pobre em olefinas (3%)¹¹.

Algumas soluções têm sido adotadas, tais como redução da pressão parcial dos reagentes¹² e diluição do metanol¹³. O que parece ser o modo efetivo de solucionar o problema da acidez do zeólito ZSM-5 foi abordado por Kaeding¹⁴ na modificação do aluminossilicato por trimetilfosfito. Nesse procedimento, alguns

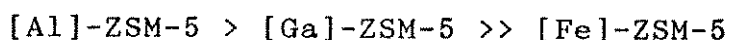
grupos ácidos são desativados por transformação em grupos fosfato e a mistura final obtida na conversão do metanol consiste em 70% de olefinas C_2-C_4 . Outros modificadores foram utilizados^{15,16}, porém a melhor seletividade continua sendo obtida com a introdução de trimetilfosfito.

Esses estudos mostram que a diminuição da acidez dos sítios de Brönsted pode ajudar no aumento da seletividade do catalisador zeolítico para a formação de olefinas a partir do metanol. Por outro lado, o controle do tipo de metal incorporado pode favorecer a formação de sítios do tipo daquele representado na Figura 5b.

Assim, dentre os zeólitos considerados como caracterizados, com base nas técnicas reputadas como essenciais para a caracterização da acidez dos sítios, a acidez de Brönsted relativa das peneiras moleculares contendo na estrutura somente silício ou silício combinado com boro, ferro, gálio e alumínio é^{7,8}:



A reação de craqueamento do n-butano e n-hexano tem sido utilizada para comparar a atividade catalítica em reações ácidas dos boro-, galo-, ferri- e aluminossilicatos com estrutura ZSM-5^{8,17}. A atividade da forma ácida dos galo- e ferrissilicatos frente ao craqueamento do n-butano conduz a resultados semelhantes aqueles obtidos por TPD de amônia:



No estudo citado, somente o material com alta razão $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ foi examinado por causa da instabilidade das estruturas contendo maior teor de M(III) às condições da reação.

Nos silicatos metálicos, a presença de compostos metálicos nas cavidades e canais contribui para a atividade do catalisador, deste modo, nos silicatos onde a razão $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ é baixa, a reação de craqueamento não reflete a atividade dos sítios metálicos estruturais somente, mas sim a atividade de uma combinação de sítios.

Nos estudos de craqueamento do n-hexano⁸ o borossilicato exibe pouca atividade, que parece estar relacionada à traço de alumínio na estrutura, proveniente dos compostos utilizados na síntese.

Como resultado, na reação de interesse, produção de olefinas a partir do metanol, Inui et al¹⁸ mostraram que a incorporação de átomos metálicos diferentes do alumínio pode realmente aumentar a concentração de olefinas obtidas na mistura final. Esses autores, utilizando um ferrissilicato com razão $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 3200, obtiveram uma seletividade para olefinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ de 97,6% e demonstraram, de modo inequívoco, que a produção de olefinas está diretamente relacionada à menor acidez.

Todos os metalossilicatos examinados até o momento, são de caráter menos ácido do que os aluminossilicatos.

O quadro 1 descreve algumas reações catalisadas por metalossilicatos acompanhadas pelas referências.

Quadro 1: Reações catalisadas por metalossilicatos.

Reação	Peneira Molecular	Referência
Alquilação do	[Fe]-ZSM-5	19
Tolueno com	[B]-ZSM-5	19b
Metanol	[Cr]-ZSM-5	19b
	[Zn]-ZSM-5	20
Isomerização	[B]-ZSM-5	19b
do xileno	[Fe]-ZSM-5	19b
	[Cr]-ZSM-5	19, 21
Metanol →	[Fe]-ZSM-5	22, 23
Olefinas	[Co]-ZSM-5	22
	[Ga]-ZSM-5	24
	[Be]-ZSM-5	24, 25
Olefinas →	[Fe]-ZSM-5	24, 25
Gasolina		
Metanol →	[B]-ZSM-5	25
Gasolina	[Ga]-ZSM-5	22
Produção de	MeOH: [Cr]-ZSM-5	22
Aromáticos a	Paraf.: [Zn]-ZSM-5	26
partir de	[Ga]-ZSM-5	26, 27
Craqueamento	n-Hexano: [Zn]-ZSM-5	20
	n-Butano: [Ga]-ZSM-5	28
Desidrogenação	Etiltolueno: [Fe]-ZSM-5	28, 29
e Desidratação	Propanol: [Ga]-ZSM-5	30
	[Ga]-ZBK-5	30
	n-Hexano: [Zn]-ZSM-5	20
Oxidações	Metano: Cu ⁺² [Fe]-ZSM-5	31
	Álcoois, olefinas, fe- nóis: [Ti]-ZSM-5	32

De todos os metalossilicatos do Quadro 1, somente o borossilicato é utilizado industrialmente nos processos Assoreni e Amoco. O processo Assoreni é a conversão de metil-t-butiléter em metanol e i-buteno e o processo Amoco é a conversão de etilbenzeno e isomerização dos xilenos produzidos^{33,34}.

Todos os outros metalossilicatos têm aplicações potenciais importantes porém, como já mencionado, as dificuldades de se conhecer a concentração de metal incorporado, a estabilidade térmica do metal na estrutura e a pesquisa de métodos de extração dos óxidos metálicos formados nas cavidades e canais têm dificultado a aplicação industrial das peneiras moleculares. A descoberta da atividade catalítica do gálio não-estrutural no craqueamento do n-butano, demonstra a importância de uma caracterização apropriada desses materiais quanto à sua homogeneidade de fase antes de traçar comparações da sua atividade em relação àquela dos aluminossilicatos ácidos⁸.

De importância capital nesses estudos é a avaliação da influência da presença de água intrazeolítica na estabilidade térmica da estrutura. Vários autores^{25,28,29,35-40} reportaram o deslocamento de átomos metálicos da estrutura para a cavidade durante ciclos catalíticos onde a água é um sub-produto.

I.3. Química nas Cavidades Intrazeolíticas

Uma grande variedade de "clusters" metálicos e compostos de coordenação e organometálicos têm sido encapsulados em hospedeiros zeolíticos. Esses materiais encontram atualmente numerosas aplicações em catálise geometricamente seletiva, separação e purificação de gases, fotossíntese artificial e catálise foto e eletroquímica.

No contexto da catálise, esforços crescentes têm sido dispensados à imobilização de catalisadores homogêneos em suportes sólidos tais como sílica, alumina e polímeros⁴¹. Estes catalisadores híbridos deveriam combinar as vantagens de ambos os constituintes, por exemplo, deveriam apresentar uma seletividade comparável ou melhor do que os sistemas homogêneos, acompanhada de igual atividade. A presença da parte heterogênea deveria facilitar a separação e purificação dos produtos e permitir o trabalho em altas temperaturas, o que diminuiria barreiras difusionais e de energia de ativação.

Sob esses pontos de vista, a estrutura de cavidades e canais apresentada pelos zeólitos é interessante no desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos bem definidos devido à sua alta estabilidade térmica, estrutura cristalina definida e rígida, grande área superficial interna e o potencial para impor seletividade geométrica na distribuição dos produtos devido ao seu efeito de peneira molecular³. Entretanto, os zeólitos, como qualquer outro material sólido, apresenta algumas desvantagens, dentre as quais podemos citar o bloqueio dos poros, envenenamento dos sítios ativos, lixiviação e formação de defeitos na estrutura do hospedeiro pelos reagentes e produtos.

Vários métodos foram empregados na oclusão e preparação de partículas metálicas, compostos organometálicos e complexos nas cavidades zeolíticas. A preparação de "clusters" metálicos normalmente inicia-se com a troca iônica. Essa troca pode envolver espécies aquo-metal ou complexos catiônicos de tamanho compatível com a janela de entrada da cavidade. Em seguida, o metal ou complexo localizado nos sítios específicos de troca iônica do zeólito, pode ser reduzido termicamente na presença de H_2/CO ⁴² ou simplesmente H_2 ⁴³, fotoquimicamente na presença de H_2 ⁴⁴, ou ainda eletroquimicamente⁴⁵. Outros métodos foram desenvolvidos porém pouco aplicados devido às suas limitações experimentais; tais métodos envolvem a redução por vapor de sódio e cádmio⁴² e hidrogênio nascente⁴⁴, e auto-redução na presença de água ou amônia⁴⁴.

Todos esses métodos geram um sítio ácido ou sódico nos sítios anteriormente ocupados pelo cátion metálico ou complexo catiônico.

Pode-se também preparar complexos metálicos intrazeolíticos; para tal o método empregado largamente é a troca iônica com o metal de interesse e em seguida a introdução dos ligantes⁴⁶⁻⁵³, embora muitas vezes o complexo possa ser introduzido diretamente^{42,54}.

No caso de organometálicos, os compostos podem ser sublimados diretamente no zeólito⁵⁵, impregnados a partir de uma solução⁵⁶ ou produzidos pela carbonilação redutiva do metal previamente trocado⁵⁷.

A grande maioria dos trabalhos encontrados na literatura que exploram esses métodos de síntese na tentativa de preparar catalisadores, envolvem os zeólitos tipo faujasita, X e Y. A razão é bastante evidente, estas foram, por longo tempo, as estruturas com

as maiores cavidades e janelas, suplantadas somente em 1989, com a síntese do aluminofosfato VPI-5 com cavidade de 18 Å⁵⁸.

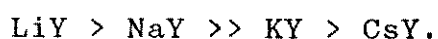
I.3.1 Organometálicos e "Clusters" Metálicos

O interesse na aplicação de "clusters" metálicos encapsulados em zeólitos é evidente. Tais materiais apresentariam grande dispersão na matriz e, por consequência, alta área exposta disponível para reação. Na realidade, a preparação desses materiais envolve grandes dificuldades experimentais, tais como prevenção da migração dos "clusters" metálicos formados para a superfície externa dos cristais e aglomeração. Algum sucesso foi obtido com, por exemplo, a adsorção de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ e $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ em HY⁵⁹, seguida de descarbonilação, o que leva a formação de partículas metálicas altamente dispersas na matriz.

Outro exemplo é a decomposição progressiva de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ em HY e NaY⁶⁰. Por meio de espectroscopia de ESR, foi possível demonstrar a oxidação de átomos de molibdênio até Mo(V), em zeólitos ácidos. Em zeólitos sódicos, por outro lado, somente uma subcarbonila foi detectada. Em alta temperatura esta espécie se decompõe formando partículas de molibdênio metálico. Difração de raios-X (XRD) e microscopia eletrônica indicam que as partículas de molibdênio não estão na superfície externa do zeólito⁶¹ e a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) mostra que os "clusters" de molibdênio zerovalente estão uniformemente dispersos no cristal do zeólito⁶².

As subcarbonilas de molibdênio formadas em zeólitos MY, M = Li, Na, K e Cs exibem grande atividade e seletividade na hidrogenação do 1,3-butadieno a *cis*-2-buteno⁶³. O zeólito LiY onde

45% dos sítios disponíveis contém Li^+ , é particularmente ativo e exibe 96% de seletividade para o isômero *cis*, a 350°C . A seletividade dos demais zeólitos é a mesma, porém a atividade decresce de acordo com



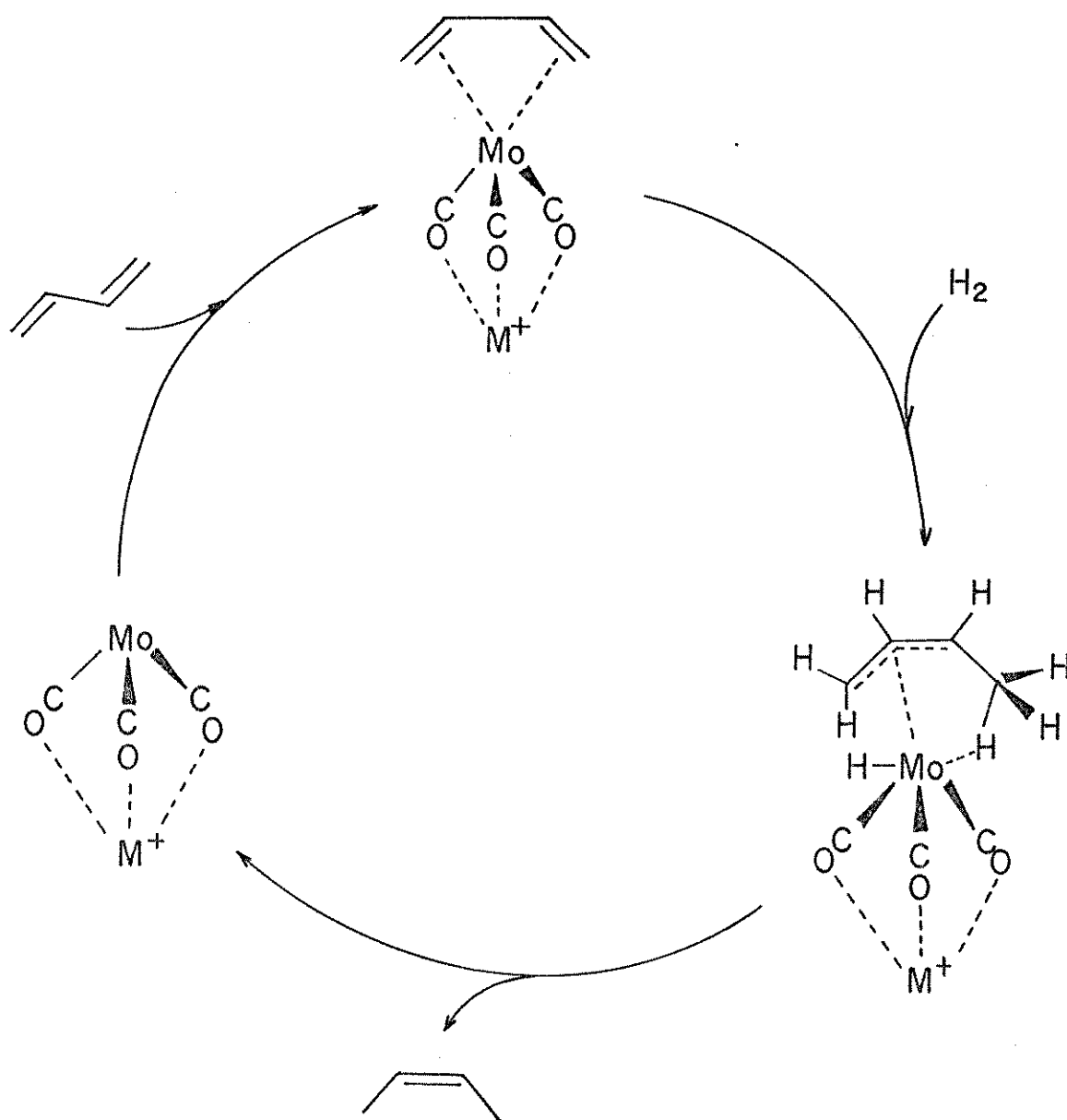
Suportes não-zeolíticos e os zeólitos ácidos exibem hidrogenação não-seletiva. Claramente, a atividade desses zeólitos está relacionada ao cátion, enquanto a seletividade é uma função da estrutura zeolítica.

O MID-IR, a TPD e as técnicas de marcação isotópica mostram que a espécie ativa é o fragmento $\text{Mo}(\text{CO})_3$ ancorado, evidências de MID-IR indicam que $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{butadieno})$ é um intermediário no processo de hidrogenação. Com base nessas observações, um ciclo catalítico possível para esta reação foi proposto, e encontra-se no Esquema 1.

Foram também utilizadas reações químicas para determinar a localização de "clusters" de platina preparados por redução em zeólitos Y e L⁴³. Os métodos de redução utilizados foram:

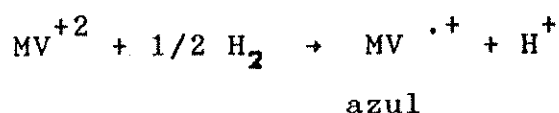
1. Troca iônica com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ seguido de redução com H_2 ,
2. Redução com NaBH_4 do mesmo sistema em 1,
3. Impregnação com $\text{Pt}(\text{acac})_2$, seguido de redução com NaBH_4 .

O último método fornece concentrações de metal muito baixas, com vezes menores do que os dois primeiros métodos.



Esquema 1

Uma das reações estudadas no sentido de precisar a localização das partículas de platina foi a redução de metilviologênio (MV⁺²) catalisada por esse metal. Essa redução ocorre rapidamente em pH > 7:



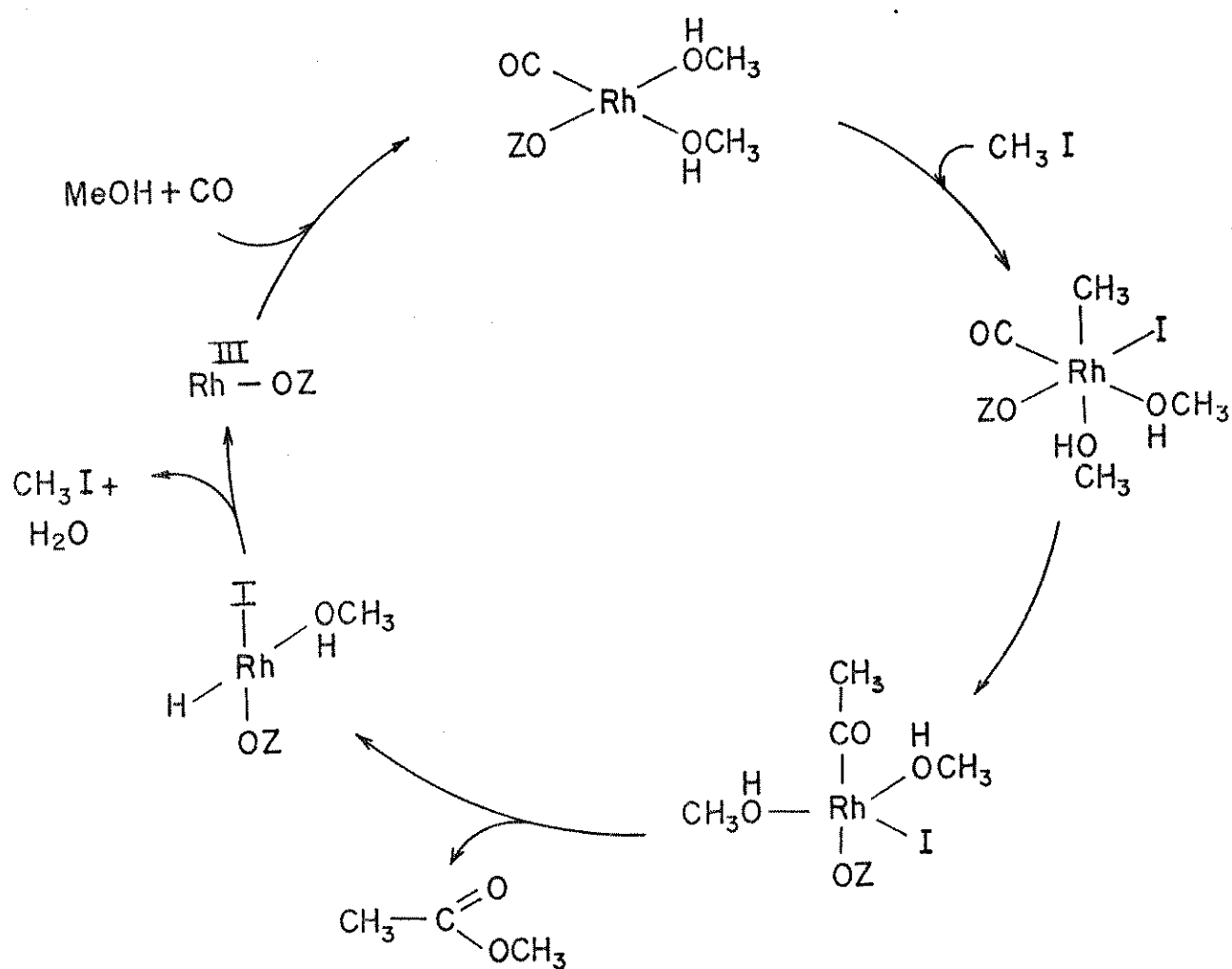
O cátion metilviologênio troca rapidamente em zeólitos Y e L até o máximo de um cátion/ α -cavidade, enquanto o que não é ocluído permanece em solução. Assim, os zeólitos que contém "clusters" de platina internamente não catalisam a redução de MV^{+2} em solução.

Quando o zeólito Pt_xL é equilibrado em solução com MV^{+2} , seguido da adição de H_2 , somente no caso dos "clusters" preparados pelo terceiro método, o zeólito fica azul. No caso dos outros dois métodos, com maiores concentrações de platina, ambos, zeólito e solução, ficam azuis. Essa constatação leva à conclusão de que os dois primeiros métodos levam a formação de "clusters" tanto interna quanto externamente.

O composto $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ também pode ser reduzido por H_2 a $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ em presença de platina, porém esse composto, diferentemente do MV^{+2} , não pode entrar nos zeólitos Y e L. Quando uma solução de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ é tratada com o zeólito Pt_xL , preparado pelo terceiro método, mesmo após seis horas sob fluxo de H_2 , não observou-se mudança no espectro de absorção no ultravioleta/visível (UV/vis) da solução, o que mostra que os "clusters" retidos internamente no zeólito não catalisam a reação. Por outro lado, a mesma reação com os zeólitos preparados pelos dois outros métodos provoca o total desaparecimento das bandas correspondentes ao $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ no espectro UV/vis da solução.

Outro método de obtenção de organometálicos em zeólitos é a carbonilação redutiva que leva diretamente à formação de subcarbonilas. Troca iônica de compostos de irídio ou ródio seguida de exposição ao CO leva à formação de espécies carbonílicas

monovalentes bem caracterizadas⁵⁷. Esses intermediários estabilizados pelo zeólito são catalisadores na carbonilação do metanol em presença de iodeto de metila⁶⁴ (Esquema 2) e na reação de gás d'água⁶⁵.



Esquema 2

A reação da subcarbonila de ródio com alquilfosfinas foi utilizada como reação-prova da localização do metal na estrutura zeolítica⁶⁶. A formação de $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_x]^+$ ($x = 1, 2$ ou 3) em zeólito NaX e a ausência de reação com alquilfosfinas maiores indica

a oclusão das carbonilas no interior do zeólito.

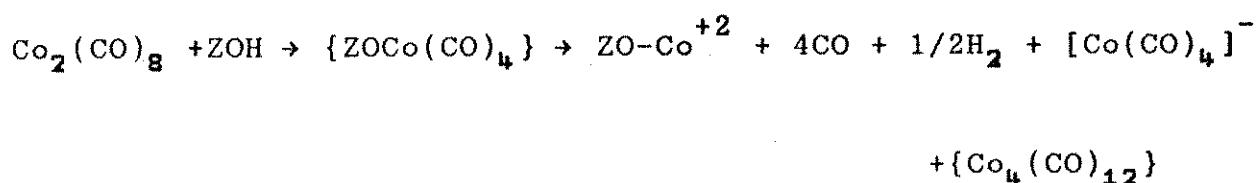
Os organometálicos intrazeolíticos mais estudados são $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ e $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Em zeólitos ácidos desidratados, as três carbonilas de ferro podem ser ocluídas sem modificação de sua estrutura molecular⁶⁷. Sob vácuo, o monômero e o dímero de ferro perdem CO com a formação de $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ligado ao zeólito, enquanto tal tratamento não tem nenhum efeito sobre o $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Aquecimento a 250°C causa a completa descarbonilação de todos esses compostos intrazeolíticos e oxidação de Fe^0 a Fe^{+2} que fica localizado na supercavidade. Essa é a principal diferença entre esses sistemas e aqueles preparados por troca iônica de ferro nos zeólitos, no último caso, os íons de ferro (II) localizam-se em sítios inacessíveis na cavidade sodalita. O sistema $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}\text{-NaY}$ é um catalisador ativo na conversão de gás de síntese⁶⁸.

A adsorção de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em zeólitos com diferentes cátions apresenta um efeito marcante do substrato no produto da decomposição⁶⁹. Em CsY, o produto final é óxido de ferro (III) enquanto em NaY, partículas de ferro metálico são formadas⁷⁰.

Octacarbonila de dicobalto pode ser sublimada diretamente⁷¹ ou adsorvida à partir de uma solução de pentano⁷² nas cavidades dos zeólitos X e Y.

O organometálico sublimado decompõe-se no zeólito ácido, sofre oxidação, gerando cátions Co^{+2} espectroscopicamente indistinguíveis daqueles gerados por troca iônica⁷³, juntamente com outras espécies carbonílicas. A reação possível é então:

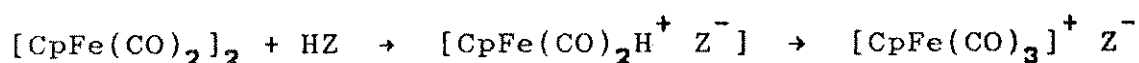
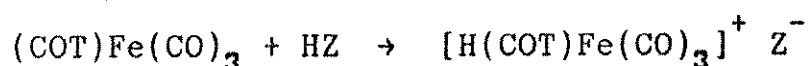


Como evidência desse processo foi investigada a reatividade desse composto com alquilfosfinas⁷². Com PEt_3 , todas as carbonilas suportadas, formadas a partir de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ocluído em zeólito NaY, formam o ânion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ e $[\text{Co}(\text{PEt}_3)_5]^{+2}$, resultado do desproporcionamento do dímero. Alquilfosfinas maiores, P-tBu_3 por exemplo, não reagem para formar o cátion, mas observa-se a formação de $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$.

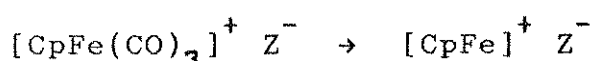
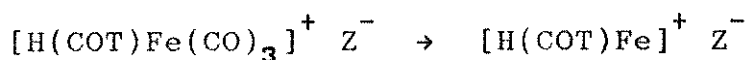
A reatividade das carbonilas de cobalto suportadas em zeólitos foi investigada também a partir de suas reações com NO ⁷⁴. Em NaY ou NaX, a oclusão de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, em presença de NO , é seguida da formação de $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ que rapidamente se transforma em $\text{Co}(\text{NO})_3$. A oclusão direta de $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ em NaX leva à formação espontânea da trinitrosila e cobalto metálico.

A tetracarbonila de níquel foi estudada em vários suportes, no intuito de investigar interações organometálico-suporte⁷⁵ e caminhos de decomposição⁷⁶. Esse organometálico é adsorvido intacto e pode reagir com alquilfosfinas pequenas para formar, por exemplo, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$. A reação dessa carbonila com fosfinas maiores do que a trimetilfosfina, porém ainda capazes de passar pelas janelas das supercavidades, produz complexos tais como o $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2(\text{CHMe}_2))$ ⁷⁷, grandes demais para sair pelos poros.

Bein et al⁷⁸ estudaram a química intrazeolítica de $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$ e $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ em zeólitos ácidos e observaram as seguintes reações:

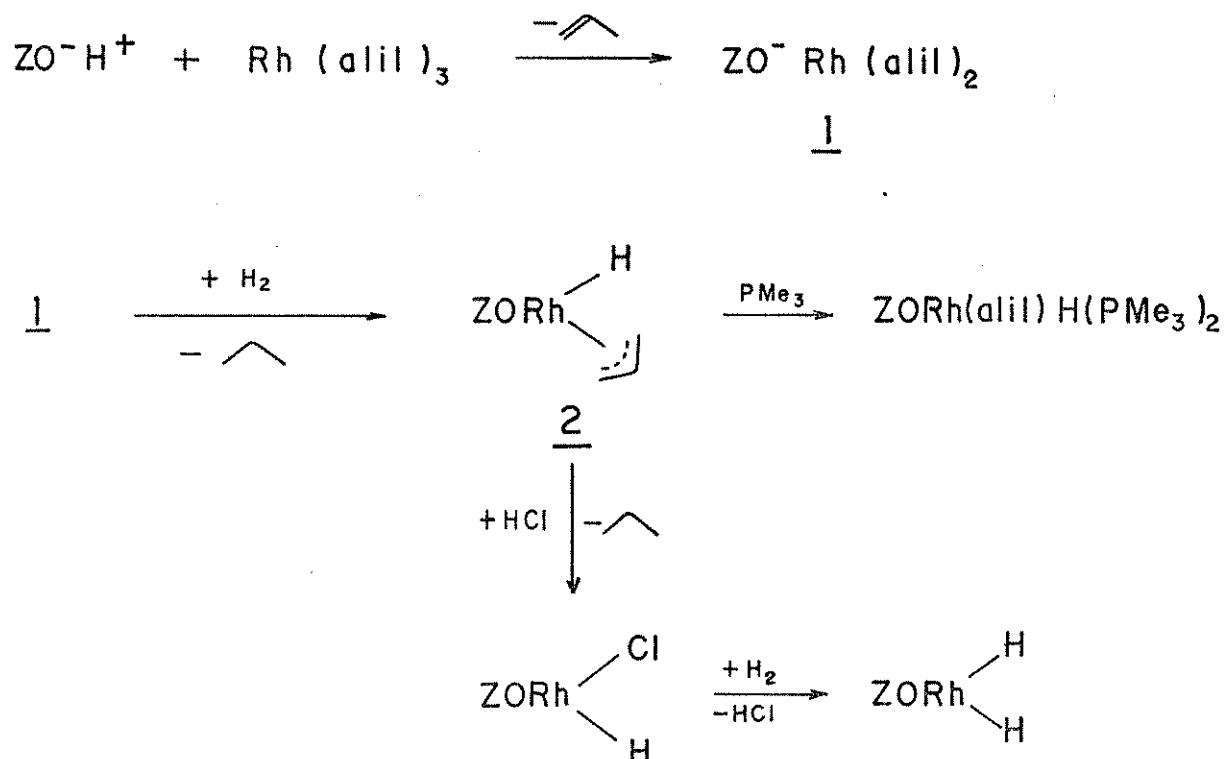


Os complexos catiônicos são estabilizados por interações eletrostáticas com os átomos de oxigênio da estrutura zeolítica. Esse parece ser o passo inicial da sequência de ancoramento que se completa com a substituição das carbonilas por ligantes oxigênio zeolítico:



Desse modo, fragmentos organometálicos permanecem ancorados e representam centros reativos potenciais na cavidade zeolítica.

O ancoramento intrazeolítico e o seu potencial de aplicação em catálise é bem demonstrado pelo sistema tris(π -alil)ródio⁷⁹. A reação desse complexo com um zeólito NaX parcialmente trocado com prótons provoca a saída de um grupo propileno deixando o fragmento bis(π -alil)ródio, ligado a um oxigênio da estrutura zeolítica através centro metálico (Figura 6). Tratamento com hidrogênio resulta na formação do hidreto de (π -alil)ródio, que é cataliticamente ativo na hidrogenação de olefinas. Esse sistema apresenta seletividade geométrica atribuída à natureza de peneira molecular do zeólito e confirma o confinamento interno do organometálico.



a

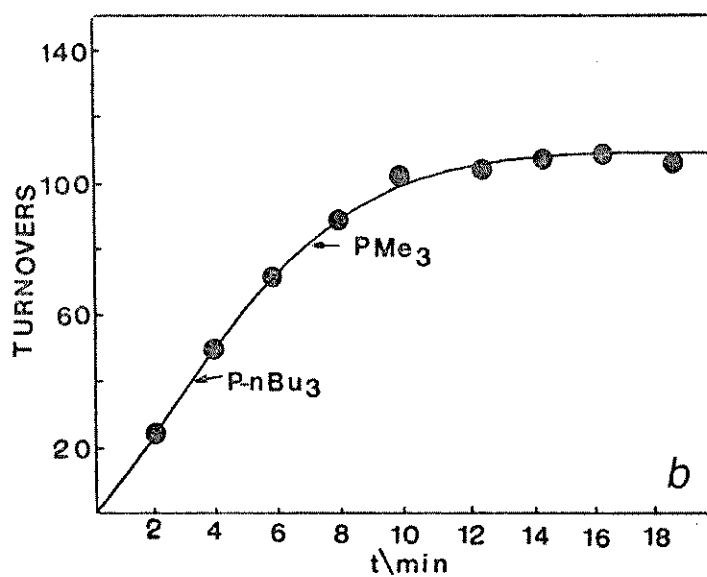


Figura 6: a. Mecanismo de hidrogenação do 1-buteno por ZO-Rh(alil)H, e b. comportamento do sistema após a adição de PMe₃ e P-n Bu₃.

Embora exista uma absorção linear de hidrogênio para todas as olefinas estudadas, a velocidade de hidrogenação de substratos maiores do que o cicloexeno é muito pequena. Essas moléculas maiores são incapazes de passar pelas janelas do zeólito para chegar ao centro cataliticamente ativo. A seletividade geométrica é observada na hidrogenação rápida do benzeno quando comparada à reação do tolueno em condições idênticas. Para provar a localização interna desse complexo foram efetuados experimentos de envenenamento seletivo com alquilfosfinas de vários tamanhos (Figura 6). A adição de $P\text{-}n\text{Bu}_3$ à mistura reacional não altera significativamente a velocidade de hidrogenação do 1-butenos. Entretanto, a adição de PMe_3 causa uma queda na velocidade da reação até próximo de zero. Essa fosfina pode penetrar nos poros do zeólito e coordenar ao complexo, desativando-o para a catálise.

Uma maior seletividade, em relação ao sistema de Schwartz, foi observada na hidrogenação de olefinas com zeólitos trocados por ródio⁷⁹. A maior seletividade é gerada pelo envenenamento dos sítios externos com fosfinas volumosas e varia com o zeólito utilizado e com a concentração de água intrazeolítica. Entretanto, o enfoque de Schwartz constitui-se em um procedimento geral de incorporação de complexos organometálicos nas supercavidades dos zeólitos X e Y. Ainda, os procedimentos de ativação suaves envolvidos minimizam a degradação das espécies catalíticas e evitam os problemas de sinterização e formação de "clusters" encontrados previamente.

A protonação de $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$ intrazeolítico descrita acima⁷⁸ é possivelmente a reação que levará à formação do cátion biciclo[5.1.0]octadienilferro tricarbonila em uma reação limpa que corresponde à protonação de $(\text{COT})\text{Fe}(\text{CO})_3$ com ácidos não-coordenantes como HBF_4 , em solução homogênea.

Os metallocenos de cromo e ferro podem ser ocluídos

facilmente em zeólitos de poros grandes a partir de solução ou por sublimação^{73,80}. Esses compostos ancoram-se intactos em zeólitos alcalinos, mas são rapidamente oxidados em zeólitos ácidos, os quais, sob aquecimentos produzem o complexo meio-sanduiche ancorado ao zeólito. Essa reação é comparável à decomposição térmica do $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, em zeólito ácido⁷⁸.

Em zeólitos alcalinos, o cromoceno pode ser oxidado controladamente para gerar pares cátion-ânion $\text{CpCr}^+-\text{O}_2^-$ separados espacialmente (Figura 7).

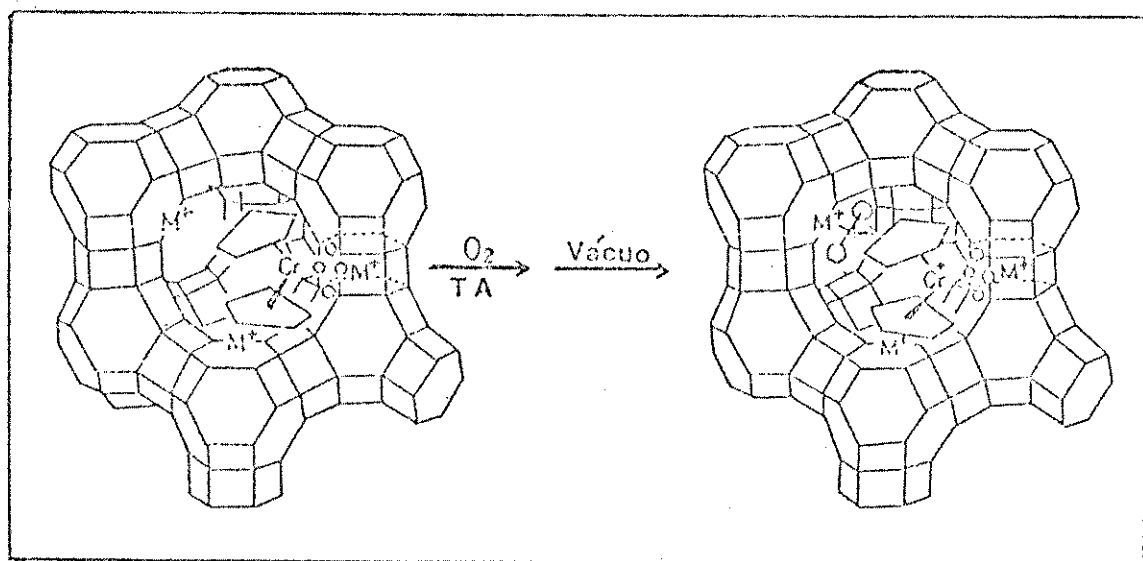
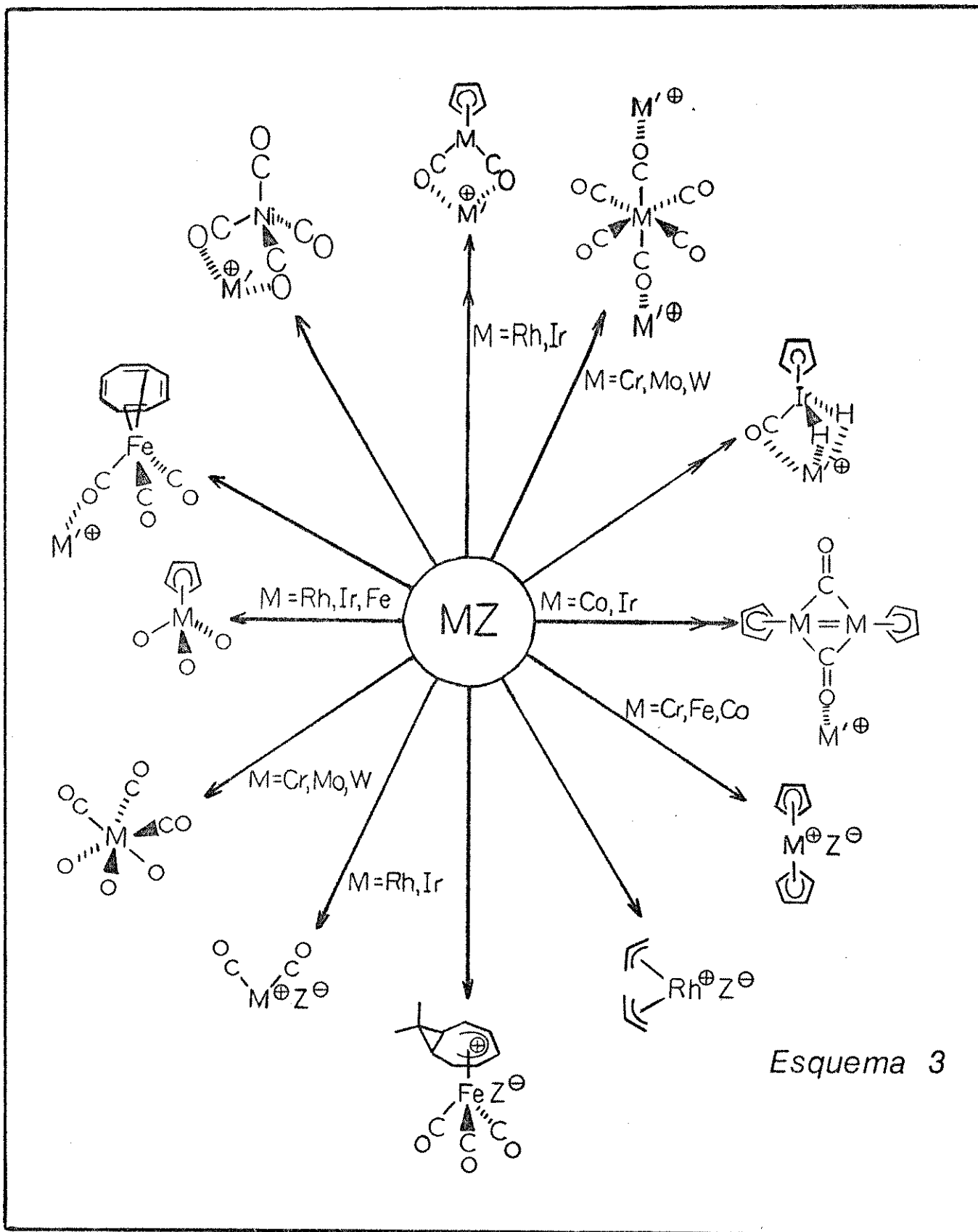


Figura 7: Oxidação intrazeolítica de Cp_2Cr produzindo pares cátion/ânion separados espacialmente, $\text{Cp}_2\text{Cr}^+-\text{O}_2^-$.

O Esquema 3 apresenta os modos de ancoramento de alguns dos organometálicos mencionados em zeólitos tipo faujasita.



I.3.2 Compostos de Coordenação

Sem sombra de dúvida, os sistemas mais estudados são aqueles envolvendo a oclusão direta ou a formação de compostos de coordenação nas cavidades zeolíticas. Estes sistemas são utilizados em catálise, separação e purificação de gases e estudos biomiméticos descritos a seguir.

O zeólito CuY reage com alcinos, C_2H_2 , C_3H_4 e C_2D_2 para formar uma ligação cobre-alcino resultando principalmente da doação π do hidrocarboneto insaturado para o cátion metálico⁴⁶. O etileno liga-se fortemente em Cu(I)Y e Ag(I)Y, à temperatura ambiente mas não se liga ao Cu(II)Y, CaY ou Zn(II)Y⁴⁷.

Troca iônica parcial de CaY com níquel leva a obtenção de níquel em sítios acessíveis na supercavidade, a redução com hidrogênio gera duas espécies identificadas como $Ni(H_2)^+$ e $Ni(H_2)_n^+$, $n = 2$ ou 3 , que se decompõem sob vácuo. Outros complexos se formam com metanol, água e amônia. Os espectros de ESR dos zeólitos com metanol e água são compatíveis com uma geometria octaédrica para os complexos, sendo os dois sítios axiais ocupados por átomos de oxigênio da estrutura e o plano equatorial ocupado pelos demais ligantes. Para $Ni(C_2H_4)^+$ e $Ni(CH_2CHCH_3)^+$, os valores de g indicam uma geometria tetraédrica comprimida ou pirâmide de base quadrada⁴⁸.

Íons Co^{+2} e Mn^{+2} reagem com ciclopropano em zeólitos parcialmente trocados, para produzir a espécie $M-C_3H_6$ ⁴⁹, a análise da estrutura cristalina indica o ancoramento do íon cobalto à estrutura zeolítica (Figura 8) e nenhuma interação com os íons sódio residuais.

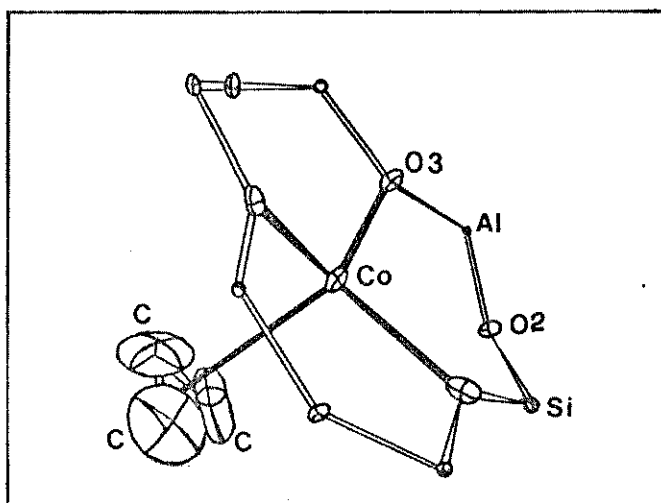


Figura 8: Complexo de Co(II) e ciclopropano no zeólito A. Ambiente de coordenação do íon de Co(II).

Entre os primeiros compostos de coordenação intrazeolíticos caracterizados, estão os hexa- e pentametilisocianetos de cobalto⁵⁰. A exposição de uma amostra desidratada de CoCaY a um excesso de CH_3NC , à temperatura ambiente, produz o complexo hexacoordenado de Co(II) em simetria D_{4h} , como indicado pelo ESR. Dessorção parcial de CH_3NC , fornece o complexo de isocianeto pentacoordenado, onde o sexto lugar de coordenação é ocupado por um átomo de oxigênio da estrutura.

Complexos de etilenodiamina (en) ou piridina (py) podem ser ocluídos nos zeólitos por troca iônica direta do complexo ou exposição do zeólito onde o metal de transição foi trocado, ao ligante em forma de vapor ou em solução.

Para o cobre em zeólitos X e Y, as espécies predominantes são $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{+2}$ e $[\text{Cu}(\text{en})]^{+2}$ ⁸¹. O sistema Cu(II)(en)-Y é cataliticamente ativo na decomposição do peróxido de hidrogênio.

A exposição do zeólito X trocado com $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ à etilenodiamina, produz $[\text{Ir}(\text{en})(\text{NH}_3)_2]^{+3}$, que é cataliticamente ativo na reação de gás d'água⁸².

Os sistemas CoX e CoY formam predominantemente $[\text{Co}(\text{en})_2]^{+2}$ com a introdução do ligante. Essa espécie reage rapidamente com oxigênio para formar $[\text{Co}(\text{en})\text{O}_2]^+$ como indicado pelas mudanças observadas no espectro de ESR⁸³.

Outro complexo formado pela introdução do ligante no zeólito trocado ionicamente com o metal é o tetrakis(piridina)cobre(II), $[\text{Cu}(\text{py})_4]^{+2}$. Diferentemente do caso da etilenodiamina, discutida anteriormente, nenhum mono-, bis- ou tris-complexo foi observado.

No zeólito Y observou-se também a formação do complexo bipyridinacobre(II), sintetizado de um modo diferente dos já expostos⁵¹. Foi inicialmente efetuado a troca iônica com o cloreto de 2,2'-bipyridínio, que fornece o zeólito-bipyridínio e é, em seguida trocado com $^{63}\text{Cu}^{+2}$. O espectro de ESR do produto indicou a formação de $[\text{Cu}(\text{bpy})]^{+2}$. Contrariamente, o zeólito Fe(II)Y exposto à 2,2'-bipyridina forma preferencialmente o complexo tris(bipyridina)ferro(II)⁸⁴, que pode ser oxidado por exposição ao cloro, com 89% de rendimento.

Os complexos de cobalto foram estudados no sentido de desenvolverem-se carregadores de oxigênio. Os complexos $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{+2}$ de alto e baixo spin e $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{terpy})]^{+2}$, pentacoordenado podem ser formados em várias concentrações no zeólito CoNaY⁸⁵. A exposição ao oxigênio resulta na formação do aduto para o complexo misto, $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{terpy})\text{O}_2]^+$, mas não para $[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{+2}$, como indicado pelo ESR. A formação do aduto com O_2 é completamente reversível a 25°C, enquanto, sob oxigênio, o composto

é estável até 70°C. Em LiY, $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{terpy})]^{+2}$ ocluído é muito eficiente na separação de O_2 do N_2 em ar seco⁸⁶.

A formação desses compostos dioxigênio intrazeolíticos estimulou a investigação de outros sistemas para separação e enriquecimento de gases. Tais complexos se formam em solução, entretanto eles se decompõem por que o oxigênio reage com os ligantes ou o complexo se desativa intramolecularmente. O isolamento e a estabilização intrazeolítica dos complexos com ligantes grandes pode evitar os problemas de desativação encontrados em estudos dos complexos em solução.

A formação do aduto $[\text{Co}(\text{salen})(\text{py})\text{O}_2]$ intrazeolítico, Figura 9, corrobora as afirmações acima⁸⁷. Em solução forma-se o dímero peróxido que se desativa; intrazeoliticamente esse complexo é resistente a auto-oxidação mesmo a temperaturas elevadas e é decomposto somente por evacuação. A reciclagem entre a espécie desoxigenada e oxigenada pode continuar por muitas horas.

O único complexo aniônico intrazeolítico conhecido é o cianeto de cobalto que se forma no zeólito Y pela suspensão do sistema CoY em solução metanólica de cianeto de sódio⁸⁸. Esse complexo transforma-se no aduto dioxigênio na exposição ao gás. As espectroscopias de spin eletrônico e absorção no infravermelho indicam que esse composto pode ser desoxigenado parcialmente e oxigenado, na temperatura ambiente, por 510 ciclos, em um período de seis semanas, sem sofrer decomposição.

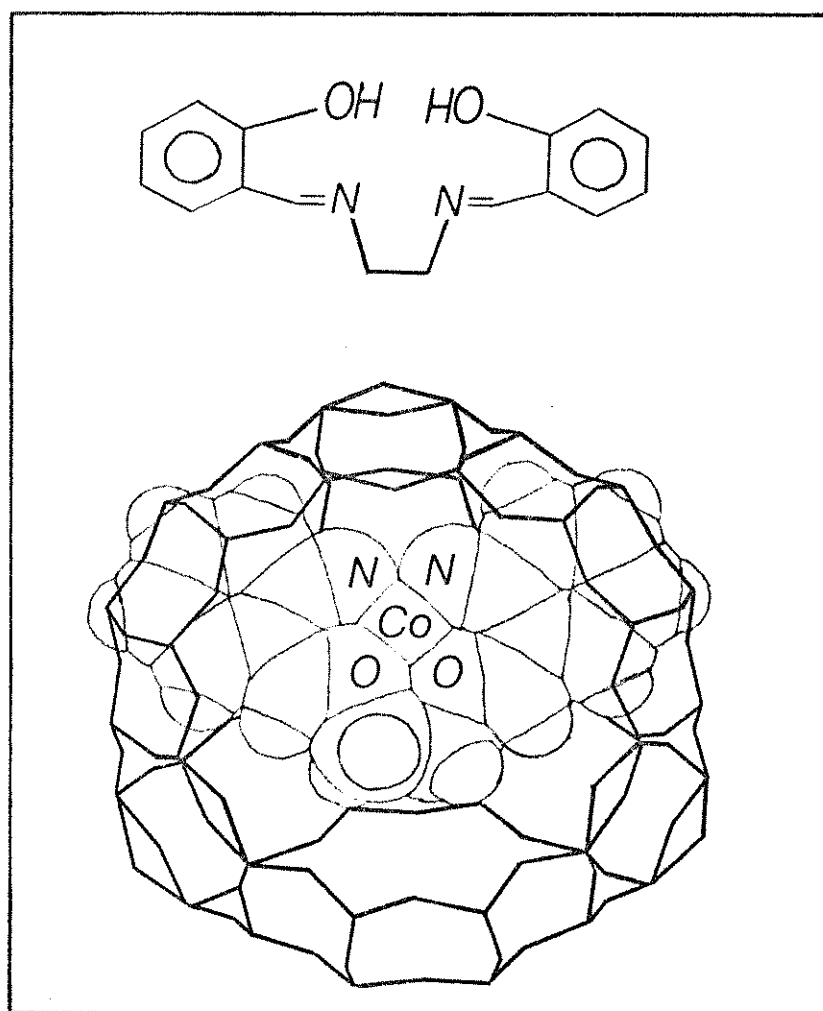


Figura 9: Representação do aduto Co(salen)O_2 dentro da supercavidade do zeólito Y.

A reação de zeólitos X trocados com metais de transição com 1,2-dicianobenzeno, a 250°C , resulta na formação de ftalocianinas e complexação no caso dos zeólitos Co(II) , Ni(II) e Cu(II)X^{52} . O material retido na superfície externa do zeólito pode ser rapidamente extraído em um sistema Soxhlet enquanto a espécie confinada internamente é muito grande para ser extraída. A seletividade geométrica esperada foi observada na oxidação de alcanos com iodosobenzeno, na presença de Fe-ftalocianina- X^{53a} . A oxidação competitiva entre cicloexano e ciclodecano mostra preferência pela menor parafina. A regiosseletividade também foi observada com maior oxidação da posição 2 em relação a posição 4 no n-octano. Finalmente, alguma estereosseletividade foi observada na oxidação de metilcicloexano, onde a razão *trans:cis* é aproximadamente 2. O número de "turnover" para os zeólitos com baixa concentração de ferro é maior do que para o complexo ftalocianina de ferro livre devido ao maior tempo de vida da espécie intrazeolítica.

Complexos de coordenação podem ser formados ou trocados rapidamente em zeólitos de poros grandes. O potencial desses sistemas na separação de gases e catálise certamente merece atenção.

I.3.3 Outras Aplicações de Zeólitos

Os zeólitos descritos até o momento, apresentam poros grandes, de dimensões apropriadas para permitir a passagem de ligantes tão grandes como a bipyridina. Existem entretanto, zeólitos de poros pequenos cuja aplicação principal é a adsorção e purificação.

Os aluminossilicatos filipsita e clinoptilolita, de poros pequenos, funcionam como extratores de amônia da água de esgoto, sendo atualmente utilizados em grandes instalações nos Estados Unidos e Itália. A utilização conjunta de uma resina aniônica fraca e clinoptilolita permite a recuperação de MgNH_4PO_4 , um fertilizante importante, dos eluentes da regeneração do sistema adsorvente⁸⁹.

A clinoptilolita pode também ser utilizada no refino de óleo automotivo usado. Esse lubrificante contém, após o uso, uma grande quantidade de álcoois e hidrocarbonetos insaturados portanto, durante o refino, sob uma atmosfera de hidrogênio, o zeólito age como catalisador da reação de hidrogenação e como separador das partículas de carvão⁹¹.

As silicalitas são zeólitos ricos em silício, com caráter hidrofóbico. Essas peneiras moleculares podem adsorver compostos orgânicos apolares do esgoto industrial e permitir a recuperação de outros, que permanecem em solução, em maior concentração⁹⁰.

Os zeólitos 4A, da Union Carbide, e VSM-1 são utilizados como agentes secantes do gás refrigerante em geladeiras e aparelhos condicionadores de ar⁹².

Com o aumento do custo da energia nos últimos anos, os modos alternativos de estocagem e as bombas de calor têm recebido considerável atenção, envolvendo desse modo, esforços e estudos no sentido de promover o desenvolvimento desses sistemas como meio de economizar as fontes de energia primárias. Estudos extensos em vários adsorventes mostraram que os zeólitos têm propriedades interessantes para essas aplicações^{3,93}.

Jung et al⁹⁴ reportaram a utilização de zeólitos 13X como reservatórios de calor e a aplicação desse material em aparelhos de aquecimento e condicionadores de ar. O sistema água-zeólito trabalha a pressão ambiente, utilizando o ar como gás carregador. Quando usado como sistema de aquecimento, pode-se obter até 200 kWhm⁻³ de densidade de energia. Durante a descarga, o vapor d'água em ar úmido é adsorvido enquanto passa através de um leito de zeólito seco. A entalpia de adsorção é utilizada para produzir ar quente e seco. O processo de recarga utiliza ar quente para a dessorção da água.

Um sistema análogo é utilizado para o esfriamento de um recinto. Por adsorção isotérmica obtém-se ar seco, na temperatura ambiente, em seguida, por evaporação adiabática, o ar é esfriado e então descarregado no ambiente.

Vários zeólitos podem ser utilizados como agentes dissecantes no congelamento de alimentos sob vácuo⁹⁵. A principal

vantagem das peneiras moleculares sobre os demais dissecantes sólidos é a possibilidade de manter a capacidade de adsorção de água, mesmo sob vácuo.

Além do sistema Co(salen)-Y, outros sistemas envolvendo zeólitos também são utilizados em separação e purificação de gases, porém diferentemente do sistema citado, a separação ocorre pela intervenção de outros fenômenos.

Os zeólitos de poros grandes, não-modificados, como as faujasitas por exemplo, separam gases, geralmente, via adsorção física e não por exclusão geométrica ou formação de adutos. Nesse processo de separação, o ambiente elétrico dentro das cavidades interage com cada gás diferentemente, e dá origem à seletividade na adsorção. Diferentes formas catiônicas do mesmo zeólito podem ter seletividades de adsorção muito diferentes, porque a natureza, tamanho e localização dos cátions altera o campo eletrostático local e assim a polarização do adsorbato³.

Entre as diferentes formas catiônicas do zeólito X, o CaX é o que apresenta maior capacidade de adsorção de N₂ e maior seletividade N₂/O₂. Na família dos cátions alcalinos terrosos, a capacidade de adsorção de N₂ e seletividade N₂/O₂ segue a ordem de aumento da densidade de carga, sendo que o magnésio se desvia do padrão. Isto é atribuído à localização deste cátion em sítios I e I', onde ele se torna inacessível ao N₂ ou O₂. A capacidade e seletividade na adsorção depende fortemente da história de tratamento térmico que estas amostras sofreram, uma vez que a presença de água de hidratação do cátion ou formação de hidroxilas na desidratação do zeólito levam a pouca capacidade de adsorção e à

nenhuma seletividade⁹⁶.

Finalmente, o zeólito 4A vem sendo utilizado como agente sequestrante de Ca e Mg na formulação de detergentes sólidos, em substituição ao tripolifosfato de sódio, Na-TPP, que causa problemas ambientais. Esse zeólito foi o escolhido por que apresenta grande capacidade de troca iônica quando comparado aos demais zeólitos disponíveis e de custo competitivo com o Na-TPP⁹⁷.

I.4. Microestruturas Moleculares nas Cavidades Zeolíticas

Os zeólitos têm sido utilizados para criar agrupamentos organizados de convidados ativos em reações de óxido-redução.

A possibilidade de localizar algumas moléculas, ou parte de uma molécula, intrazeoliticamente ou na superfície externa, seletivamente, é bem demonstrada pela oclusão de um complexo ligado $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ -viologênio⁺², isotopicamente marcado com ^{13}C nas duas extremidades, e o uso de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada, ^{13}C -CP MAS NMR, como sonda⁹⁸. Este complexo foi trocado em um zeólito L, parcialmente desidratado, que apresentou a ressonância dos grupos metila da 2,2'-bipiridina e no átomo de nitrogênio quaternário em 10 e 50 ppm, respectivamente (Figura 10a). Seguindo a oclusão, um excesso de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ foi adsorvido no zeólito modificado; esse complexo paramagnético e inerte frente à substituição é grande demais para entrar no zeólito. Na Figura 10c, percebe-se que existe uma relaxação rápida dos spins responsáveis pelo sinal em 10 ppm, os grupos metila do ligante 2,2'-bipiridina, enquanto o sinal em 50 ppm não sofre alteração. Quando o complexo de rutênio é trocado com o íon Gd^{+3} , que se localiza internamente, a situação inversa ocorre: observa-se atenuação do sinal correspondente aos grupos metila do átomo de nitrogênio quaternário do viologênio (Figura 10b). Baseados nestas observações, os autores podem afirmar que parte da molécula, a extremidade do viologênio, reside no interior da cavidade, enquanto o grupo $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ fica na superfície externa.

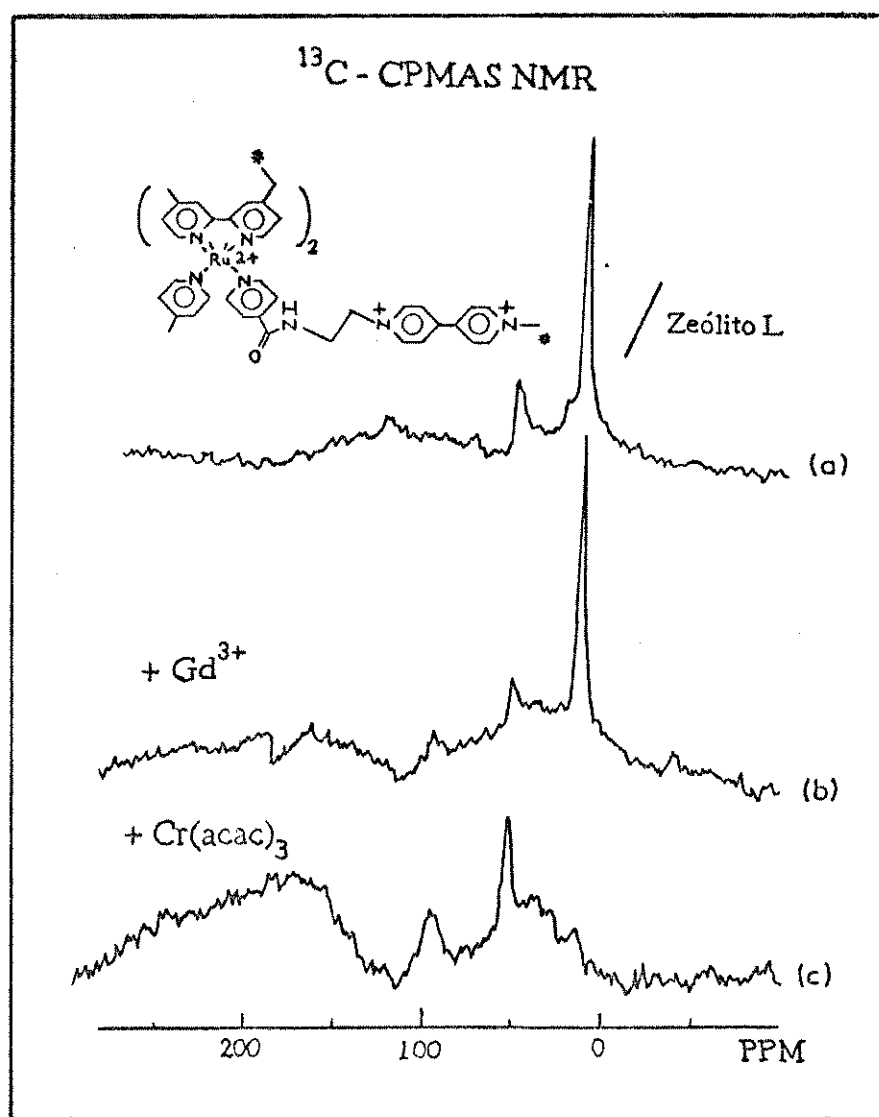
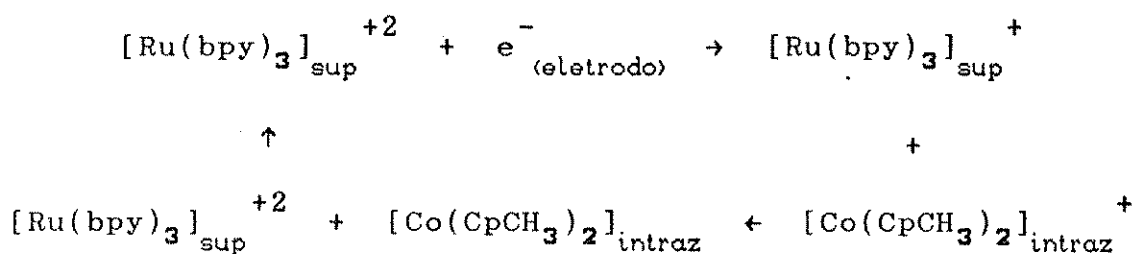


Figura 10: Espectros de ^{13}C -CP-MAS-NMR de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{+2}$ -viologênio $^{+2}$,
a. no zeólito L, b. na presença de gadolínio
 intrazeolítico, e c. na presença de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ancorado na
 superfície externa do zeólito L.

Metalocenos de cobalto e ferro introduzidos em zeólitos podem ser reduzidos eletroquimicamente em um eletrodo de SnO_2 , sendo que a velocidade de redução aumenta caso espécies $[\text{Ru}(\text{bpy})]^{+2}$ e $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{+2}$ forem adsorvidos na superfície externa do zeólito. O

mecanismo proposto envolve transferência de elétrons rápida entre os complexos de coordenação confinados à superfície e os metallocenos intrazeolíticos, o processo catódico pode ser representado como:



Um arranjo de moléculas similar, internas e externas no zeólito L, formam um sistema capaz de gerar hidrogênio fotoquimicamente a partir da água⁹⁹. O complexo $\text{Pt}(\text{acac})_2$ é trocado ionicamente com os cátions sódio e então reduzido com NaBH_4 , formando partículas de platina na superfície interna do zeólito. A redução gera sítios ácidos que são então trocados com metilviologênio (MV^{+2}) e então tetrakis(N-metil-4-piridil)porfirinazinc(II) é adsorvido na superfície externa. Este sistema é, em seguida, equilibrado com EDTA formando o sistema quaternário Pt-MV^{+2} -porfirina-EDTA, que é uma cadeia de transporte de elétrons efetiva na produção de H_2 a partir da água (Figura 11)

Todos esses estudos formaram a base da criação de sistemas capazes de realizar a fotossíntese artificial, que envolve a separação de equivalentes redutores e oxidantes, ao longo de uma cadeia molecular, basicamente pela ação da luz. A fração da energia da luz absorvida nesse processo é estocada como energia eletroquímica potencial, por que o último acceptor de elétrons na cadeia é um agente redutor mais forte do que o último doador de elétrons. O efeito final é o movimento de elétrons induzido pela luz, contra um potencial eletroquímico¹⁰⁰.

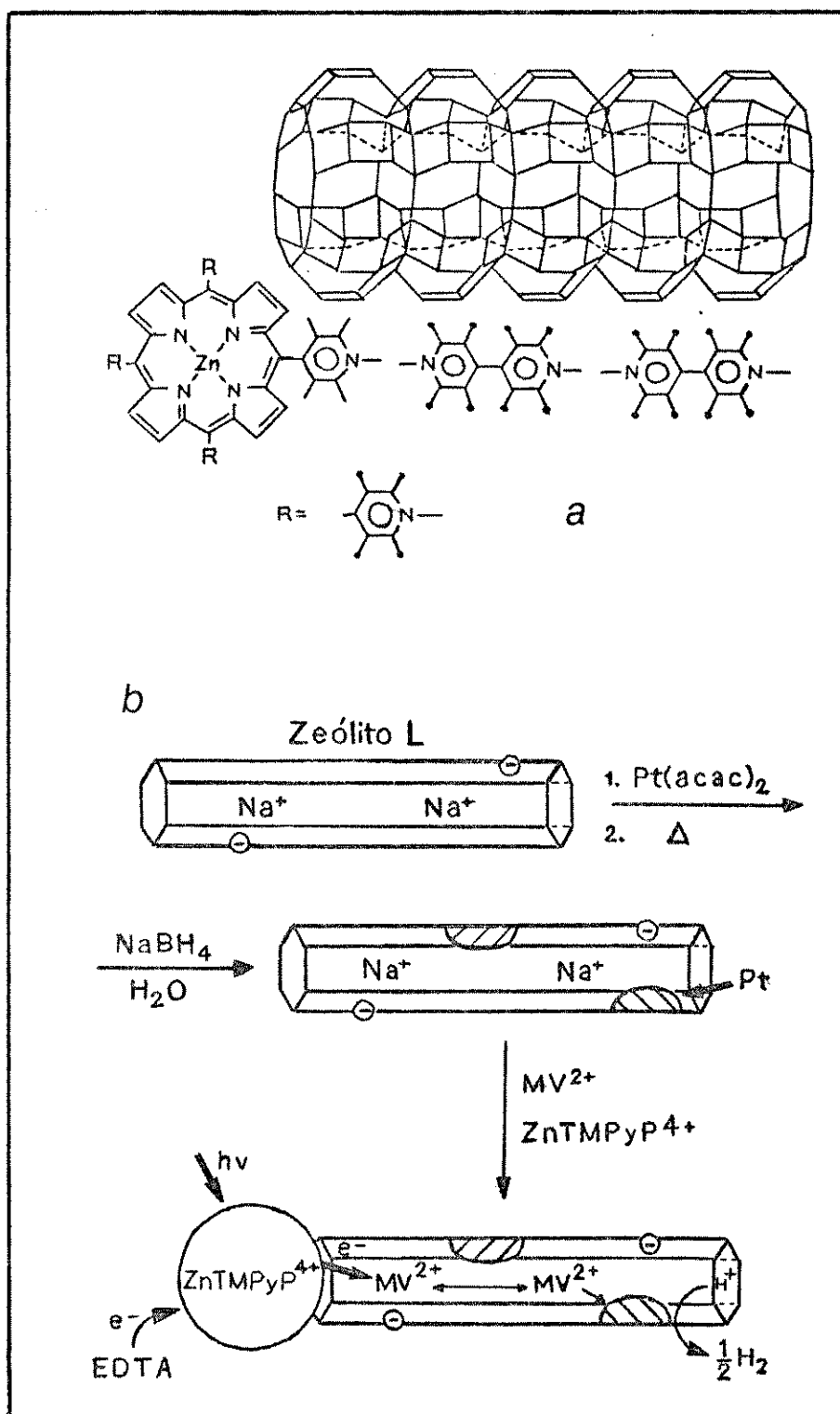
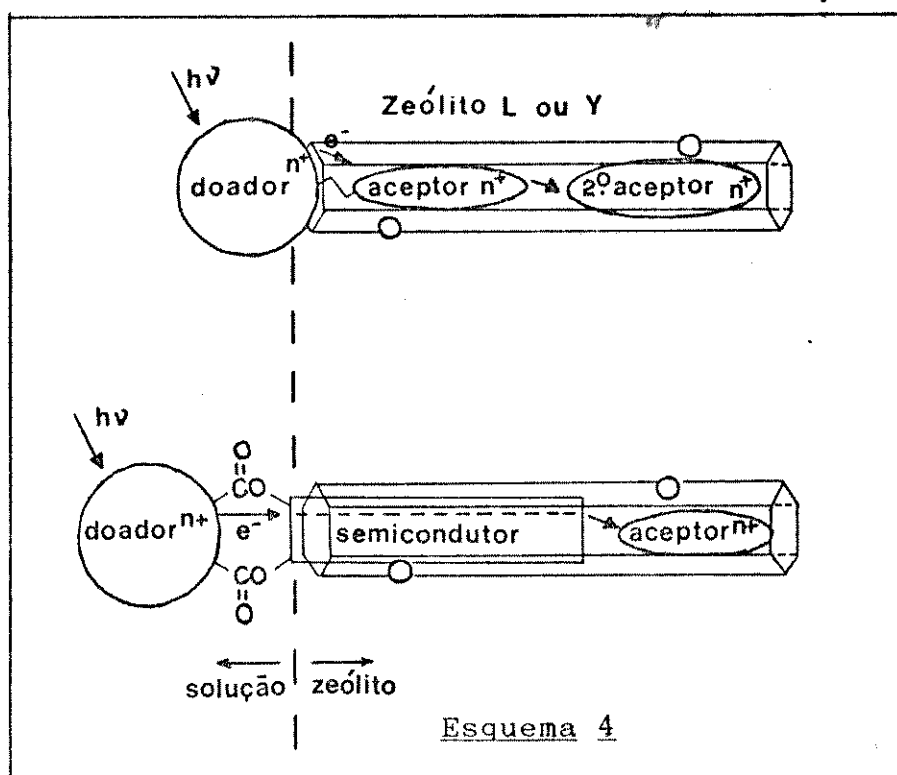


Figura 11: Vista em perspectiva de **a.** o canal principal do zeólito L e os íons ZnTMPyP⁺⁴ e MV⁺² e, **b.** esquema demonstrando a produção fotoquímica de hidrogênio a partir da água.

Esse sistema de reação parece simplesmente uma cadeia de moléculas envolvidas em reações de óxido-redução mantidas em um arranjo energético e espacial particular. Para obter-se um análogo desse sistema, é necessário que se encontre um modo de organizar moléculas espacialmente de modo a que o último acceptor de elétrons fique suficientemente separado do doador de elétrons. Ainda, para que se obtenha, como a natureza, uma alta eficiência quântica para a separação de carga, cada passo de transferência de elétron no sentido doador primário → acceptor deve ser mais rápido que a reação inversa, que leva o sistema de volta a seu estado fundamental.

No sistema molecular triplo, doador primário-acceptor primário-acceptor secundário, Esquema 4, a auto-organização foi alcançada via a troca do cátion 2 (Figura 12) covalentemente ligado, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ -diquat⁺², na superfície do zeólito L ou Y. A cinética da transferência de elétrons, induzida pela luz, nesse sistema está exposta resumidamente, na Figura 12a. Em solução, 2 não é luminescente, indicando que a transferência de elétron do $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2*}$ para o ligante diquat ocorre em uma escala de tempo muito menor do que o tempo de vida da luminescência do $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2*}$, aproximadamente 650 ns. Estudos de absorbância transiente mostraram que a transferência de elétron do $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2*}$ à espécie diquat ocorre em aproximadamente 300 ps sendo que a reação inversa ocorre com igual rapidez¹⁰¹.

O íon 2 pode ser imobilizado na superfície externa das partículas de zeólito L por troca iônica. A fotólise de uma suspensão aquosa dessas partículas revela um estado de cargas separadas ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+3}$ -diquat⁺) que decai com um tempo de vida de 440 ns. Esse decréscimo na velocidade da transferência inversa de elétron, em relação à velocidade observada em solução, acontece provavelmente devido à movimentação restrita na superfície zeolítica: as duas extremidades da molécula são mantidas separadas



por que o fragmento diquat, de menores dimensões, se ajusta ao poro de 7Å do zeólito. A inclusão de um aceitador de elétron secundário, o benzilviologênio (BV^{+2}) nesses canais resulta na formação, induzida pela luz, de um estado rutênio oxidado-benzilviologênio reduzido¹⁰², assim, ocorre uma transferência de elétrons em dois passos, $Ru(bpy)_3^{+2*} \rightarrow \text{diquat} \rightarrow BV^{+2}$, gerando um sistema $Ru^{+3} - BV^{\cdot+}$, com um tempo de vida de 35 μs . A separação física do Ru^{+3} e $BV^{\cdot+}$ imposta pelo zeólito, e a transferência isoenergética de elétrons entre $BV^{\cdot+}$ e BV^{+2} nos canais são provavelmente os responsáveis pelo longo tempo de vida do estado $Ru^{+3} - BV^{\cdot+}$.

O Esquema 4 mostra outra possibilidade para fotossíntese artificial usando zeólitos. Partículas de TiO_2 mostrando efeitos de confinamento quântico¹⁰³ foram preparadas no zeólito L. Essas partículas têm diâmetro médio de 10 a 15Å, o que é consistente com a oclusão das partículas pelo zeólito que tem canais de 13 x 7,5Å, formando túneis lineares.

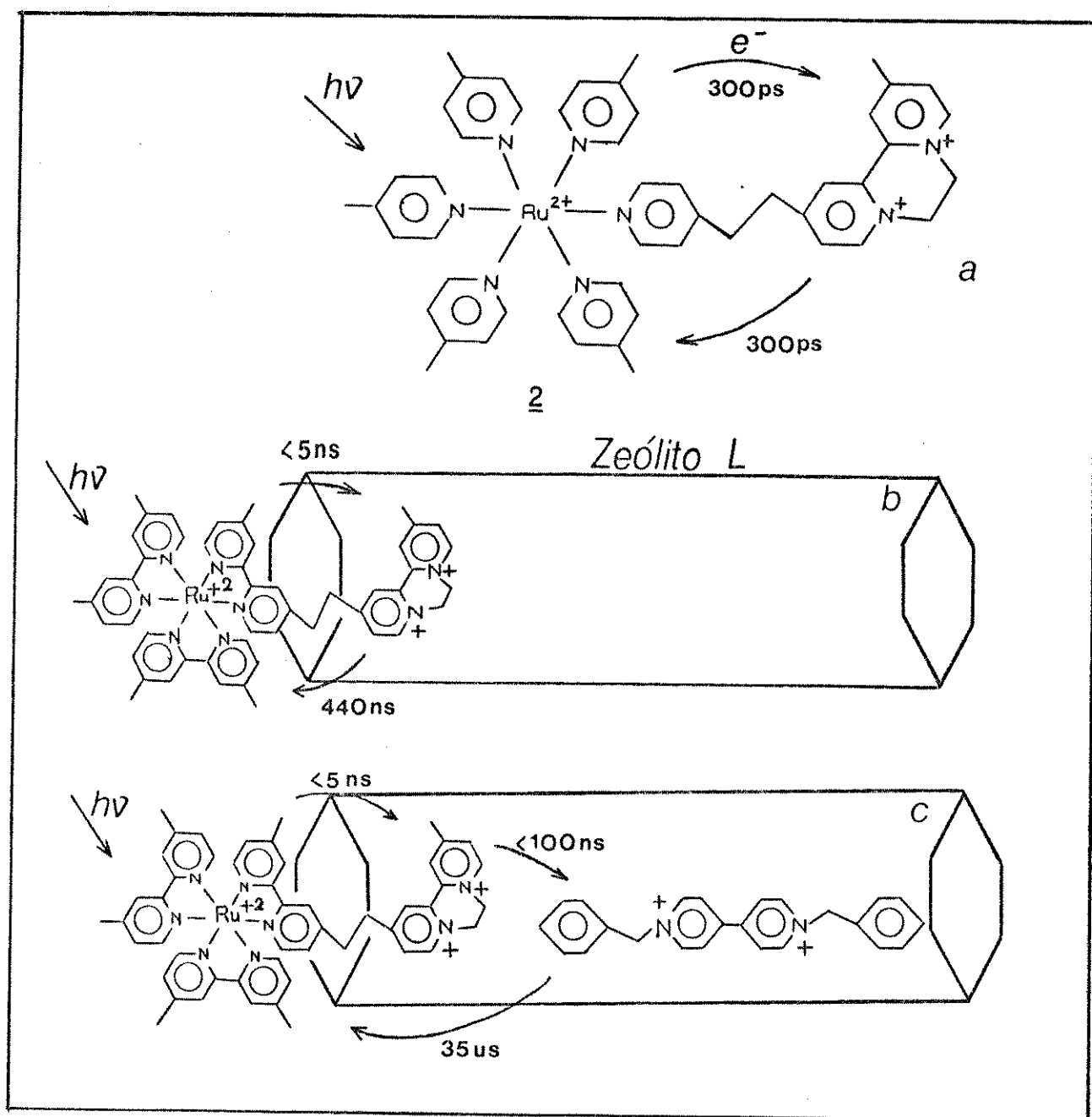


Figura 12: Cinética das reações de transferência de elétrons induzida pela luz, em 2, a. em solução de acetonitrila, b. trocado ionicamente no zeólito L, em solução aquosa, c. no zeólito L previamente trocado com $1,5 \times 10^{-4}$ mol BV²⁺/g de zeólito.

Os complexos $\text{Ru}(\text{bpy}[\text{COOH}]_2)_3^{+2}$ e tetrakis(4-carboxifenil)porfirinazinc(II), quando fotoexcitados, injetam elétrons, com 20-70% de eficiência quântica, na banda de condução do TiO_2 ^{104,105}. Os complexos oxidados podem ser reduzidos por doadores de elétrons aniônicos como I^- , Br^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ e $\text{Mo}(\text{CN})_6^{-4}$ ^{105,106}. A oclusão de benzilviologênio (BV^{+2}) no zeólito não contribui para formação de estados separados de carga, o que indica que a reação inversa da transferência de elétrons é mais rápida.

I.5 Literatura Citada

1. W.M.Meier, *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., Londres, 1968, p. 10; J.L.Guth e P.Caullet, J. Chim. Phys. 1986, 86, 155.
2. W.J.Mortier e R.A.Schoonheydt, Prog. Sol. St. Chem. 1985, 16, 1.
3. D.W.Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, Nova Iorque, 1974.
4. K.T.No, H.Chon, T.Ree e M.S.Jhon, J. Phys. Chem 1981, 85, 2065.
5. C.Peuker e D.Kunath, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1981, 77, 2079, W.M.Butler, C.L.Angell, W.McAllister e W.M.Risen, J. Phys. Chem. 1977, 81, 2061.
6. J.W.Ward, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, A.C.S. Monograph 171 (J.Rabo, ed), Washington, D.C.(1976) 118.
7. K.F.M.G.J.Scholle, A.P.M.Kentgens, W.S.Veeman, P.Franken, G.P.M. van der Velden, J. Phys. Chem. 1984, 88, 5, P.A.Jacobs e R.von Balmoos, J. Phys. Chem. 1982, 86, 3050, C.A.Fyfe, G.C.Gobbi, J.Klinowski, J.M.Thomas, S.Ramdas, Nature (London) 1982, 296, 530, A.P.M.Kentgens, K.F.M.G.J.Scholle, W.S.Veeman, J. Phys. Chem. 1983, 87, 4357.
8. C.T.W.Chu e C.D.Chang, J. Phys. Chem. 1985, 89, 1569, C.T.W.Chu, G.H.Kuehl, R.M.Lago, C.D.Chang, J. Catal. 1985, 93, 451.
9. C.D.Chang, Catal. Rev.-Sci. Eng. 1983, 25, 1.
10. F.A.Wunder e E.I.Leupold, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1980, 19,

11. C.R.Morgan, J.P.Warner e S.Yurchak, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 1981, 20, 185.
12. C.D.Chang, W.L.Lang e R.L.Smith, *J. Catal.* 1979, 56, 169.
13. J.A.Brennan, W.E.Garwood, S.Yurchak e W.Lee, *Proc. Int. Seminar on Alternate Fuels* (A. Germain, ed), Liege, Bélgica, 1981, p. 19.
14. W.W.Kaeding e S.A.Butter, *J. Catal.* 1980, 61, 158.
15. R.J.McIntosh e D.Seddon, *Appl. Catal.* 1983, 6, 307.
16. J.C.Védrine, A.Auroux, P.Dejaifve, V.Ducarme, H.Hoser e S.Zhou, *J. Catal.* 1982, 73, 147.
17. D.K.Simmons, R.Szostak, P.K.Agrawal, T.L.Thomas, *J. Catal.* 1987, 106, 237.
18. T.Inui, H.Matsuda, O.Yamase, H.Nagata, K.Fukuda, T.Ukawa e A.Miyamoto, *J. Catal.* 1986, 98, 491.
19. a. D.H.Lin, G.Coudurier e J.C.Védrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989, 49B, 1431.
 b. R.B.Borade, A.B.Halgeri e T.S.R.P.Rao, *Stud. Surf. Sci.* 1986, 28, 851.
20. W.J.Ball, S.A.I.Barri, S.Cartlidge, B.M.Maunders e D.W.Walker, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986, 28, 951.
21. R.B.Borade, *Zeolites* 1987, 7, 398.

22. T.Inui, A.Miyamoto, H.Matsuda, H.Nagata, Y.Makimo, K.Fukuda e F.Okazumi, Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 28, 859.
23. T.Inui, H.Matsuda, O.Yamase, H.Nagata, K.Fukuda, T.Ukawa e A.Miyamoto, J. Catal. 1986, 98, 491.
24. K.G.Ione, L.A.Vostrikova, A.V.Petrova e V.M.Masthikin, Stud. Surf.Sci. Catal. 1984, 18, 151.
25. K.G.Ione, L.A.Vostrikova e V.M.Masthikin, J. Mol. Catal. 1984, 31, 355.
26. T.Inui, Y.Makino, F.Okazumi e A.Miyamoto, *Innovation in Zeolite Materials Science*, P.J.Grobet, ed., Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 487.
27. A.Khodakov, L.M.Kustov, T.N.Bondarenko, A.A.Dergachev, V.B.Kazanski, K.M.Minachev, G.Borbely e H.K.Bajer, Zeolites 1990, 10, 603.
28. R.Szostak, V.Nair, D.K.Simmons, T.L.Thomas, R.Kuvadia, B.Dunson e D.C.Shieh, *Innovation in Zeolite Materials Science*, P.J.Grobet, ed., Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 403.
29. V.Nair, R.Szostak, P.K.Agrawal e T.L.Thomas, *Catalysis 1987*, J.W.Ward, ed., Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 209.
30. Z.G.Zulfugarov, A.S.Suleimanov e Ch.R.Samedov, Stud. Surf. Sci. Catal. 1984, 18, 167.
31. J.R.Anderson e P.Tsai, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 1435.
32. B.Notari, *Innovation in Zeolite Materials Science*, P.J.Grobet, ed., Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 413.

33. M.R.Klotz, Patente Americana 4 268 420 e 4 269 813 (1981).
34. G.Coudurier e J.C.Védrine, Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 28, 643.
35. R.Szostak, V.Nair e T.L.Thomas, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1987, 83, 487.
36. A.Meagher, V.Nair e R.Szostak, Zeolites 1988, 8, 3.
37. W.J.Ball, J.Dwyer, A.A.Garforth e W.J.Smith, Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 28, 137.
38. G.Doppler, R.Lehnert, L.Marosi e A.X.Traitwein, *Innovation in Zeolite Materials Science*, P.J.Grobet, ed., Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 215.
39. B.D.McNicol e G.T.Pott, J. Catal. 1972, 25, 223.
40. R.Szostak e T.L.Thomas, J. Catal. 1986, 100, 555.
41. D.C.Bailey, S.H.Langer, Chem. Rev. 1981, 81, 109.
42. P. Gallezot, *Metal Clusters*, M.Moskowitz, ed., Wiley-Interscience, Nova Iorque, 1986, p.219.
43. L.Persaud, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, T.E.Mallouk, S.E.Webber, J.M.White, Inorg. Chem. 1987, 26, 3825.
44. M.Che, M.Rechard e D.Olivier, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1980, 76, 1526.
45. a. V.M.Susic, Electrochim. Acta 1979, 24, 535.
b. J.P.P.Rames, R.Messina e J.Peuchon, J. Electroanal. Chem.

1983, 146, 157.

46. P. Pichat, J. Phys. Chem. 1975, 79, 2127.
47. Y. Huang, J. Catal. 1980, 61, 461.
48. J. Michalik, M. Narayama, L. Kevan, J. Phys. Chem. 1984, 88, 5237.
49. W.V. Cruz, P.C.W. Leung, K. Seff, J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 6997.
50. J.H. Lunsford, Catal. Rev.-Sci. Eng. 1975, 12, 137.
51. W. DeWilde, J.H. Lunsford, Inorg. Chim. Acta 1979, 34, L229.
52. G. Meyer, D. Wohrle, M. Mohl e G.S. Ekloff, Zeolites 1984, 4, 30.
53. a. N. Herron, G.D. Stucky e C.A. Tolman, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1521.
b. N. Herron, CHEMTECH 1989, 542.
54. G.A. Ozin, J. Godber e M.D. Baker, J. Phys. Chem. 1989, 93, 2899.
55. G.A. Ozin, M.M. Haddleton e C. Gil, J. Phys. Chem. 1989, 93, 6710.
56. G.A. Ozin, J.P. Godber, F. Hughes e L.F. Nazar, J. Mol. Catal. 1983, 21, 313.
57. a. P. Gelin, Y.B. Taarit e C. Naccache, J. Catal. 1979, 59, 357.
b. P. Gelin, Y.B. Taarit e C. Naccache, J. Catal. 1981, 70, 32.
c. P. Gelin, Y.B. Taarit, C. Naccache e Y. Diab, Nouv. J. Chim. 1984, 8, 675.
d. F. Lefebvre e Y.B. Taarit, Nouv. J. Chim. 1984, 8, 387.

- e. I.Burkhardt, D.Gutsebick, U.Lohse e H.Messner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 291.
- f. N. Takahashi, A.Mijin, T.Ishikawa, K.Nebuka, H.Suematsu, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1987, 83, 2605.
58. M.E.Davis, C.Montes e J.M.Garces, *Zeolite Synthesis*, M.L.Ocelli e H.E.Robson, eds., American Chemical Society, Washington, DC, 1989, p. 291.
59. P.Gallezot, M.Primet e I.Imelik, *Molecular Sieves II*, A.C.S. Symp. Ser. 40, American Chemical Society, Washington, D.C., 1977, p. 144.
60. a. S.Abdo e R.F.Howe, J. Phys. Chem. 1983, 87, 1713.
b. S.Abdo e R.F.Howe, J. Phys. Chem. 1983, 87, 1722.
61. Y.S.Yong e R.F.Howe, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1986, 82, 2887.
62. a. Y.S.Yong, R.F. Howe, A.E.Hughes, H.Jaegher, B.A.Sexton, J. Phys. Chem. 1987, 91, 6331.
b. S.L.T.Anderson, R.F.Howe, J. Phys. Chem. 1989, 93, 4913.
63. Y.Okamoto, A.Maejama, H.Kane, T.Imanaka, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988, 380.
64. P.Gelin, F.Lefebvre, B.Elleuch, Y.B.Taarit e C.Naccache, *Intrazeolite Chemistry*, G.D.Stucky e F.G.Dwyer, eds., A.C.S. Symp. Ser. 218, American Chemical Society, Washington, D.C., 1983.
65. B.E.Hanson, M.E.Davis, D.Taylor e E.Rode, Inorg. Chem. 1984, 23, 52.

66. J.M.Basset, A.Theolier, D.Commereuc e Y.Chauvin, J. Organomet. Chem. 1985, 279, 147.
67. D.Ballivet-Tkatchenko e G.Coudurier, Inorg. Chem. 1979, 18, 558.
68. a. D.Ballivet-Tkatchenko, G.Coudurier e H. Mozzanegg, Stud. Surf. Sci. Catal. 1980, 5, 309.
b. D.Ballivet-Tkatchenko e I.Tkatchenko, J. Mol. Catal. 1981, 13, 1.
69. a. T.Bein, P.A.Jacobs, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1983, 79, 1819.
b. T.Bein e P.A.Jacobs, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1984, 80, 1391.
70. T.Bein, F.Schmidt, W.Gunsser e G.Schmiester, Surf. Sci. 1985, 156, 57.
71. R.L.Schneider, R.F.Howe e K.L.Watters, Inorg. Chem. 1984, 23, 4600.
72. M.C.Connaway e B.E.Hanson, Inorg. Chem. 1986, 25, 1445.
73. G.A.Ozin e J.P.Godber, *Excited States and Reactive Intermediates: Photochemistry, Phtophysics and Electrochemistry*, A.B.P.Lever, ed., A.C.S.Symp. Ser. 307, American Chemical Society, Washington, D.C., 1986.
74. T.P.Newcomb, P.G.Gopal e K.L.Watters, Inorg. Chem. 1987, 26, 809.
75. D.Olivier, M.Richard e M.Che, Chem. Phys. Lett. 1978, 60, 77.

76. E.G.Derouane, J.B.Nagy e J.C.Védrine, J. Catal. 1977, 46, 434.
77. N.Herron, G.D.Stucky e C.A.Tolman, Inorg. Chim. Acta 1985, 100, 135.
78. A.Borvornwattananont, K.Moller e T.Bein, J. Phys. Chem. 1989, 93, 4205 e 4562, T.Bein, K.Moller e A.Borvornwattananont, *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition*, J.L.Atwood,ed., Plenum Press, Nova Iorque, 1990, p. 339.
79. T.Huang e J.Schwartz, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5244.
80. G.A.Ozin e J.Godber, J. Phys. Chem. 1989, 93, 878.
81. a. I.Mochida, A.Kato e T.Seiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1972, 45, 2230.
b. P.Peigneur, J.Lunsford, W.DeWilde e R.Schoonheydt, J. Phys. Chem. 1977, 81, 1179.
82. R.Ganzerla, F.Pinna, M.Lenarda, M.Graziani, J. Organomet. Chem. 1983, 222, 183.
83. R.F.Howe e J.H.Lunsford, J. Phys. Chem. 1975, 79, 1836.
84. W.H.Quayle, G.Peeters, G.L.DeRoy, E.F.Vansant e J.H.Lunsford, Inorg. Chem. 1982, 21, 2226.
85. M.Koichi, S.Imamura e J.H.Lunsford, Inorg. Chem. 1984, 23, 3510.
86. S.Imamura e J.Lunsford, Langmuir 1985, 1, 326.
87. N.Herron, Inorg. Chem. 1986, 25, 4714.

88. R.S.Drago, I.Bresinska, J.E.George, K.Ballus e R.J.Taylor, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 304.
89. P.Ciambelli, P.Corbo, L.Liberti, A.Lopez e C.Porcelli, Stud. Surf. Sci. Catal. 1985, 24, 539.
90. G.S.Haegh, Stud. Surf. Sci. Catal. 1985, 24, 605.
91. N.Jovanovic, D.Skala, M.Marjanovic, N.Stankovic e T.Zerarka, Stud. Surf. Sci. Catal. 1985, 24, 653.
92. S.L.Zhukoborsky, Stud. Surf. Sci. Catal. 1985, 24, 547.
93. S.Ulku e M.Mobedi, Stud. Surf. Sci. Catal. 1989, 49B, 511,
D.I.Tchernev, Stud. Surf. Sci. Catal. 1989, 49B, 519.
94. D.Jung, N.Khelifa, E.Lävemann e R.Sizmann, Stud. Surf. Sci. Catal. 1985, 24, 555.
95. A.Takasaka e Y.Matsuda, Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 25, 1041.
96. C.G.Coe, G.E.Parris, R.Srinivasan e S.R.Auvil, Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 28, 1033.
97. I.Yamane e T.Nakazawa, Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 28, 991.
98. J.S.Krueger, C.Lai, Z.Li, J.E.Mayer e T.E.Mallouk,
Inclusion Phenomena and Molecular Recognition, J.L.Atwood,
ed., Plenum Press, Nova Iorque, 1990, p. 365.
99. L.Persaud, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, T.E.Mallouk,
S.E.Webber e J.M.White, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 7309.

100. J.S.Krueger, C.Lai, Z.Li, J.E.Mayer e T.E.Mallouk, *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition*, J.L.Atwood, ed., Plenum Press, 1990, p. 365.
101. L.F.Cooley, C.E.Headford, C.M.Elliott e D.F.Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6673.
102. J.S.Krueger, J.E.Mayer e T.E.Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8232.
103. a. L.E.Brus, *J. Chem. Phys.* 1983, 79, 5566.
b. L.E.Brus, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2555.
104. P.Liska, N.Vlachopoulos, M.K.Nazeeruddin, P.Comte e M.Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3686.
105. R.Dabestani, A.J.Bard, A.Campion, M.A.Fox, T.E.Mallouk, S.E.Webber e J.M.White, *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 1872.
106. N.Vlachopoulos, P.Liska, J.Augustynski e M.Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1216.

*Parte I. Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades
Ópticas, Térmicas e Magnéticas de Metalossilicatos
de Cromo(III) e Ferro(III) com Estrutura Zeolítica*

"Abracadabra" - a word that has been in use for nearly 2000 years. The early Romans believed that the god Abraxax could help shield a person from evil if the god's name were inscribed in stone and worn on the person. Individuals new to the zeolite field who have been assigned by their manager or research advisor to prepare a zeolite, and who have experienced the frustrations of attempting to crystallize these materials for the first time, certainly may have thought of using this incantation, followed by the sprinkling of zeolite powder on the laboratory. Unfortunately, despite great strides being made in understanding the fundamentals of zeolite formation, an incantation and the shaking of my old industrial lab apron over all new autoclaves sometimes still appears to be the only way to encourage the crystallization of certain zeolite materials in my laboratory.

Rosemarie Szostak, 1989.

I. Considerações sobre a Síntese de Zeólitos Tipo MFI

Um fator crítico na preparação de ferrissilicatos e cromossilicatos com estrutura zeolítica é a introdução do cátion trivalente no gel de silicato. Estudos iniciais na química dos géis de silício indicam que o ferro pode coordenar-se à sílica em solução¹, porém estudos similares não foram feitos para o cromo. Geralmente, na síntese de zeólitos, a solução de silicato, alcalina, é adicionada à solução ácida de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, assim introduz-se a sílica ao ferro sob condições desfavoráveis à formação de hidróxido de ferro (III). Entretanto, este procedimento limita muito a faixa de concentrações de ferro que podem efetivamente ser incorporada à estrutura zeolítica.

A síntese em meio básico é apropriada para a preparação de todos os zeólitos aluminossilicatos conhecidos. Dado ao grande desenvolvimento nessa área, já é possível controlar, entender e ajustar os parâmetros de síntese de modo a obter-se fases puras, cristais não geminados cujas dimensões podem também ser controladas², naturalmente dentro de limites característicos de cada estrutura.

Entretanto, várias aspectos desta síntese impedem a incorporação de outros metais, diferentes de alumínio e silício, em estruturas de peneiras moleculares. No sentido de possibilitar essa e outras modificações necessárias, foi desenvolvida a síntese em meio fluorídrico³, em pH variando de 1 a 11. Esse método de síntese tem as seguintes características:

1. Facilita a incorporação de elementos T^4 pouco solúveis (ferro e titânio) ou que não policondensam facilmente (germânio) em meio alcalino.

2. Produz misturas reacionais menos supersaturadas do que em meio alcalino. Deste modo, há produção de menor número de fases metaestáveis, a nucleação é melhor controlada por que é mais lenta, consequentemente os cristais obtidos são maiores e com menor número de defeitos.
3. No caso de ferro e gálio, a estabilidade relativa dos fluorocomplexos formados favorece a incorporação do silício, obtendo-se então materiais com alta razão Si/T, apropriados para aplicações catalíticas.
4. Os íons amônio são mais estáveis em meio neutro do que alcalino, portanto é possível substituir os sais de metais alcalinos por sais de amônio. No final da síntese, a calcinação para decomposição dos compostos orgânicos é suficiente para decompor o íon amônio gerando peneiras moleculares ácidas, evitando deste modo a etapa da troca iônica. Os íons alquilamônio quaternários, R_4N^+ , direcionadores de estrutura, também são mais estáveis neste meio.

Naturalmente o primeiro teste da síntese em meio fluorídrico foi a preparação de zeólitos já conhecidos, para avaliar-se as reais possibilidades e limitações. Essa rota tem duas limitações importantes; uma é a produção de zeólitos com alta razão Si/T que pode ser exclusiva em certas condições, quando os fluorocomplexos do metal a ser introduzido são estáveis. Outra limitação importante é a variedade de fases produzidas com a variação da natureza do direcionador de estrutura. Assim, zeólitos puramente silícicos e alumino-silicatos de tipos estruturais FER, TON, MTT e MTN⁵, além de MFI foram reportados⁶.

Para a síntese de metalossilicatos com estrutura zeolítica, a utilização de brometo de tetrapropilamônio como direcionador garante

a produção de somente um tipo estrutural, o MFI.

Baseados em todas as informações expostas e na proposta de incorporar ferro e cromo (III) na estrutura zeolítica, optamos pela síntese em meio fluorídrico como modo de maximizar o número de parâmetros controláveis na preparação. No caso do ferrissilicato, alguns estudos utilizando essa rota sintética foram descritos na literatura⁶⁻⁸ porém para o cromo-silicato não é de nosso conhecimento nenhuma tentativa nesse sentido.

II. Parte Experimental

Materiais: Os metalossilicatos foram preparados utilizando os seguintes reagentes de partida:

- Silicato de Sódio: Riedel de-Häen, 63% SiO_2 , 18% Na_2O e 18% H_2O .
- Fluoreto de Amônio: Merck, PA.
- Ácido Fluorídrico: 48% Merck, PA.
- Nitrato de Cromo (III) Nonaidratado: Carlo Erba RP, 12,5% em cromo.
- Sulfato de Ferro (III) Nonaidratado: Quimis PA.
- Brometo de Tetrapropilamônio: Lancaster Synthesis e Aldrich ambos PA.

Métodos e Técnicas de Caracterização: As análises elementares foram realizadas no laboratório Puriquima, pelo Prof. J.S. Baroni, envolvendo a abertura da amostra com HF e fusão alcalina com carbonato de sódio e análise das soluções obtidas por absorção atômica. Os resultados das análises do material proveniente dos dois métodos são reportados somente quando a diferença entre eles é menor do que 0,01%. Os resultados obtidos para as amostras sintetizadas estão na Tabela 1.

Os metalossilicatos são analisados somente após, no mínimo, 24 horas sobre uma solução saturada de CaCl_2 .

A pureza de fase foi julgada pelos difratogramas de raios-X de pó obtidos no Laboratório de Cristalografia do IQ. Utilizou-se um difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, utilizando uma fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$, alimentada por uma tensão de 30 kV e corrente de 20 mA. A velocidade de varredura foi de $2^\circ 2\theta/\text{min}$ e velocidade do papel de 20 mm/min. No caso da análise de parâmetros

Tabela 1: Análise elementar dos cromo e ferrissilicatos recém-sintetizados.

Amostra ^a	Cor ^b	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂ ^c T ₂ O ₃
Fe 200	1	80,8	0,09	-	0,44	0,26	487
Fe 100	1	84,5	0,34	-	1,02	0,62	220
Fe 60	2	83,5	0,42	-	1,73	0,75	129
Fe 50	2	81,9	0,55	-	2,01	1,46	108
Fe 30	3	81,4	0,53	-	2,68	1,10	81
Cr 100	1	81,6	1,00	0,90	0,02	2,41	230
Cr 50	4	82,4	0,64	1,70	<0,01	2,28	122
Cr 30	5	76,7	0,74	2,22	0,01	4,20	87

^a Os metalossilicatos recebem o código do seguinte modo: elemento (Fe ou Cr) seguido da razão SiO₂/T₂O₃ na mistura reacional.

^b Cor: 1. branco, 2. amarelo-claro, 3. laranja-claro, 4. verde-claro, 5. verde.

^c T= Cr para os cromossilicatos e T= Fe para os ferrissilicatos.

de cela unitária, a velocidade de varredura foi de 1° 2θ/min e a velocidade do papel de 20 mm/min. As amostras foram preparadas por dispersão em graxa de silicone após permanecerem sobre uma solução saturada de CaCl₂, em um dessecador.

A cristalinidade das amostras foi avaliada através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho médio. O espectrofotômetro utilizado foi um Jasco, modelo IR-700 e a amostragem foi feita por solução sólida em KBr, em uma concentração

de 0,5%.

As medidas de ressonância de spin eletrônico e espectroscopia fotoacústica foram obtidas no Laboratório de Fototérmica e Ressonância Magnética, do Instituto de Física Gleb Wataghin, em colaboração com o grupo do Prof. Helion Vargas e Edson Correa da Silva. Os espectros de ESR foram medidos em um espectrofotômetro Varian, modelo E-12, operando a 9,5 GHz, na temperatura ambiente e do nitrogênio líquido. As medidas ópticas, entre 300 e 700 nm, foram feitas em um espectrômetro EDT, modelo OAS-400, utilizando uma frequência de modulação de 10 Hz. Para ambas as medidas a amostra não foi diluída ou comprimida. Na determinação dos parâmetros térmicos das amostras utilizou-se o arranjo experimental descrito no Apêndice 1.

As medidas de ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{29}Si , ^{27}Al e ^{11}B foram feitas no espectrofotômetro Bruker, modelo AC300/P utilizando rotores Kel-F. As condições experimentais de medida para cada um dos núcleos estão na Tabela 2.

As análises termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura foram feitas no Laboratório de Análise Térmica do IQ. Utilizou-se o Termoanalizador Du Pont, modelo 9900, com módulo modelo 951 para TGA e modelo 910 para DSC. Trabalhou-se, em ambos os casos, com uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob um fluxo de " N_2 ", da temperatura ambiente até 1000°C para TGA e até 650°C para DSC.

Procedimentos Experimentais: Uma mistura de silicato de sódio, fluoreto de amônio e a fonte de metal de transição, adicionados nessa ordem, em água foi preparada nas concentrações apresentadas na Tabela 3. O pH foi ajustado para 6,5 - 7,0 por adição de ácido fluorídrico. Após agitação por 2h a temperatura ambiente, adicionou-se brometo de tetrapropilamônio em 40 ml de água.

Deixou-se a mistura envelhecer por 2h 40 min - 3h para o ferrissilicato e 24h para o cromossilicato.

Tabela 2: Condições experimentais de medida em MAS NMR.

	^{29}Si	^{27}Al	^{11}B
Referência	TMS	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$	H_3BO_3 1M
Sequência de Pulso		Pulso Único	
Frequência	59,628	78,206	96,297
Largura de Pulso (μs)	6	5	6
Pausa entre Pulsos (s)	3	0,1	1
Largura de Varredura (kHz)	10600	31300	9700
Velocidade de Rotação (Hz)	4300	4000	4300
Número de Varreduras	>1100	>40000	500

a 70 - 80°C, sob pressão ambiente. Transferiu-se a mistura reacional para ampola de vidro, completando-se o volume total com água. A mistura foi então submetida a um tratamento hidrotérmico por 15 dias, a 170°C, após o que foi filtrada, lavada até pH neutro e seca ao ar.

Trocas Iônicas e Extrações: Para as trocas iônicas foram utilizadas soluções aquosas de HCl 0,01M para o cromossilicato e HNO_3 0,01M para o ferrissilicatos. As trocas foram feitas por cinco vezes

sucessivas, em uma proporção de 1g de peneira molecular/ 12,5 ml de solução, a 70 -80°C, por 24 horas. O material foi então lavado com água destilada até pH neutro e seco ao ar. No caso do ferrissilicato, o material foi extraído também por cinco tratamentos sucessivos com uma solução de cloridrato de hidroxilamina 0,3M e citrato de sódio 0,034M por 5 horas, sob agitação, a 85-90°C, utilizando também uma razão de 12,5 ml de solução por grama de amostra.

Tabela 3: Número de moles dos componentes da mistura inicial da síntese.

	Sílica	NH ₄ F	Sal Metálico	Água	TPA-Br
Fe-200	0,1	0,05	0,0005	10	0,008
Fe-100	0,1	0,05	0,001	10	0,008
Fe-60	0,1	0,05	0,0016	10	0,008
Fe-50	0,1	0,05	0,002	10	0,008
Fe-30	0,1	0,05	0,003	10	0,008
Cr-100	0,1	0,05	0,002	10	0,016
Cr-50	0,1	0,05	0,004	10	0,032
Cr-30	0,1	0,05	0,006	10	0,053

A Tabela 4 apresenta a composição da cela unitária dos diversos metalossilicatos preparados, nas formas recém-sintetizada e após troca iônica e extração. A comparação desses resultados permite a avaliação da efetividade dos processos quanto a sua capacidade de extrair espécies de metal de transição das cavidades do metalossilicato zeolítico.

Tabela 4: Celas unitárias calculadas para os metalossilicatos anidros^a.

Fe-200	$\text{Na}_{0,51}\text{Si}_{95,48}\text{Al}_{0,12}\text{Fe}_{0,39}\text{O}_{192}(\text{Na}_2\text{O})_{0,04}$
Fe-200[H ₅] ^b	$\text{H}_{0,54}\text{Na}_{0,04}\text{Si}_{95,42}\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,55}\text{O}_{192}$
Fe-200[C ₅] ^b	$\text{H}_{0,51}\text{Na}_{0,04}\text{Si}_{95,45}\text{Al}_{0,03}\text{Fe}_{0,52}\text{O}_{192}$
Fe-100	$\text{Na}_{1,41}\text{Si}_{94,59}\text{Al}_{0,49}\text{Fe}_{0,92}\text{O}_{192}$
Fe-60	$\text{Na}_{1,64}\text{Fe}_{0,28}\text{Si}_{94,26}\text{Al}_{0,56}\text{Fe}_{1,18}\text{O}_{192}$
Fe-50	$\text{Na}_{2,47}\text{Si}_{93,53}\text{Al}_{0,75}\text{Fe}_{1,72}\text{O}_{192}(\text{Na}_2\text{O})_{0,38}$
Fe-30	$\text{Na}_{2,44}\text{Fe}_{0,45}\text{Si}_{93,41}\text{Al}_{0,72}\text{Fe}_{1,87}\text{O}_{192}$
Cr-100	$\text{Na}_{1,63}\text{Si}_{94,36}\text{Al}_{1,36}\text{Fe}_{0,02}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_{192}(\text{Na}_2\text{O})_{1,89}$
Cr-100[H ₅]	$\text{H}_{0,06}\text{Na}_{0,09}\text{Si}_{95,84}\text{Al}_{0,11}\text{Fe}_{0,03}\text{Cr}_{0,01}\text{O}_{192}$
Cr-50	$\text{Na}_{1,26}\text{Si}_{94,74}\text{Al}_{0,87}\text{Cr}_{0,39}\text{O}_{192}(\text{Na}_2\text{O})_{1,91}$
Cr-30	$\text{Na}_{2,42}\text{Si}_{93,57}\text{Al}_{1,26}\text{Fe}_{0,03}\text{Cr}_{1,13}\text{O}_{192}(\text{Na}_2\text{O})_{1,23}$
Cr-30[H ₅]	$\text{H}_{0,82}\text{Na}_{0,16}\text{Si}_{95,02}\text{Al}_{0,26}\text{Cr}_{0,72}\text{O}_{192}$

^a Cálculo baseado na fórmula geral da cela unitária dos zeólitos ZSM-5: $\text{M}_x^+ \text{Al}_x \text{Si}_{96-x} \text{O}_{192}$, ^b H₅ e C₅ referem-se às amostras obtidas após a quinta etapa da troca iônica com solução ácida e da extração com agentes redutor e complexante, respectivamente, ^c Óxido de sódio entre parênteses indica a presença de sal ocluído nas cavidades.

III. Literatura Citada

1. F. Hazel, R. U. Schock e M. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2256.
2. P. A. Jacobs e J. A. Martens, Stud. Surf. Sci. Catal., 1987, 33, 1.
3. J. L. Guth, H. Kessler e R. Wey, Stud. Surf. Sci. Catal., 1986, 28, 121.
4. Átomos ou íons T é a nomenclatura geral para os metais componentes da estrutura zeolítica, T = Si, Al, Fe, Cr,...
5. MFI = zeólito ZSM-5.
FER = ZSM-35, 38, 21, FU-9 e ferrierita.
TON = Teta-1, ISI-1, KZ-2, ZSM-22 e NU-10.
MTT = ZSM-23, ISI-4, KZ-1, EU-1, 4, 13.
MTN = ZSM-39 e clatrasil.
6. J. L. Guth, H. Kessler, J. M. Higel, J. M. Lamblim, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chezeau e R. Wey, ACS Symp. Ser., 1989, 398, 176 e referências citadas.
7. J. Patarin, H. Kessler e J.L. Guth, Zeolites 1990, 10, 674.
8. D.H. Lin, G. Coudurier e J.C. Védrine, Stud. Surf. Sci. Catal. 1989, 49B, 1431.

IV.1. Metalossilicatos Recém-Sintetizados

IV. 1.1. Técnicas Básicas

IV.1.1.1. Difração de Raios-X de Pó

Os metalossilicatos sintetizados por via fluorídrica apresentam difratograma de raios-X característico de estruturas MFI, do tipo daquele observado para o zeólito ZSM-5¹.

Não observamos nenhuma difração referente a qualquer outra fase cuja formação seja possível, nas condições de síntese adotadas.

Os zeólitos do tipo pentasil podem ser sintetizados na simetria ortorrômbica, grupo espacial $Pnma$ ou $Pn2_1a$, ou monoclinica, $P2_1/n$ ¹, dependendo principalmente da razão SiO_2/Al_2O_3 utilizada²⁻⁴. Zeólitos sintetizados com razões SiO_2/Al_2O_3 maiores do que 460, apresentam simetria monoclinica à temperatura ambiente, enquanto aqueles com razões SiO_2/Al_2O_3 menores que 110, são ortorrômnicos nessa temperatura². A simetria original do zeólito pode ser modificada por vários tratamentos, inclusive térmicos. As silicalitas I, por exemplo, sofrem uma transição de fase monoclinica-ortorrômbica em aproximadamente 57°C².

A calcinação dos compostos orgânicos utilizados como direcionadores causa uma transformação de simetria ortorrômbica para monoclinica, nos zeólitos com razão SiO_2/Al_2O_3 menores que 110². Do mesmo modo, a troca iônica com NH_4^+ e decomposição desse cátion para produção de sítios ácidos, também causa mudança de simetria. Esse efeito é também dependente da razão SiO_2/Al_2O_3 ⁴.

As simetrias ortorrômbica e monoclinica são identificadas pelos difratogramas de raios-X (Figura 1). As maiores diferenças

são⁴:

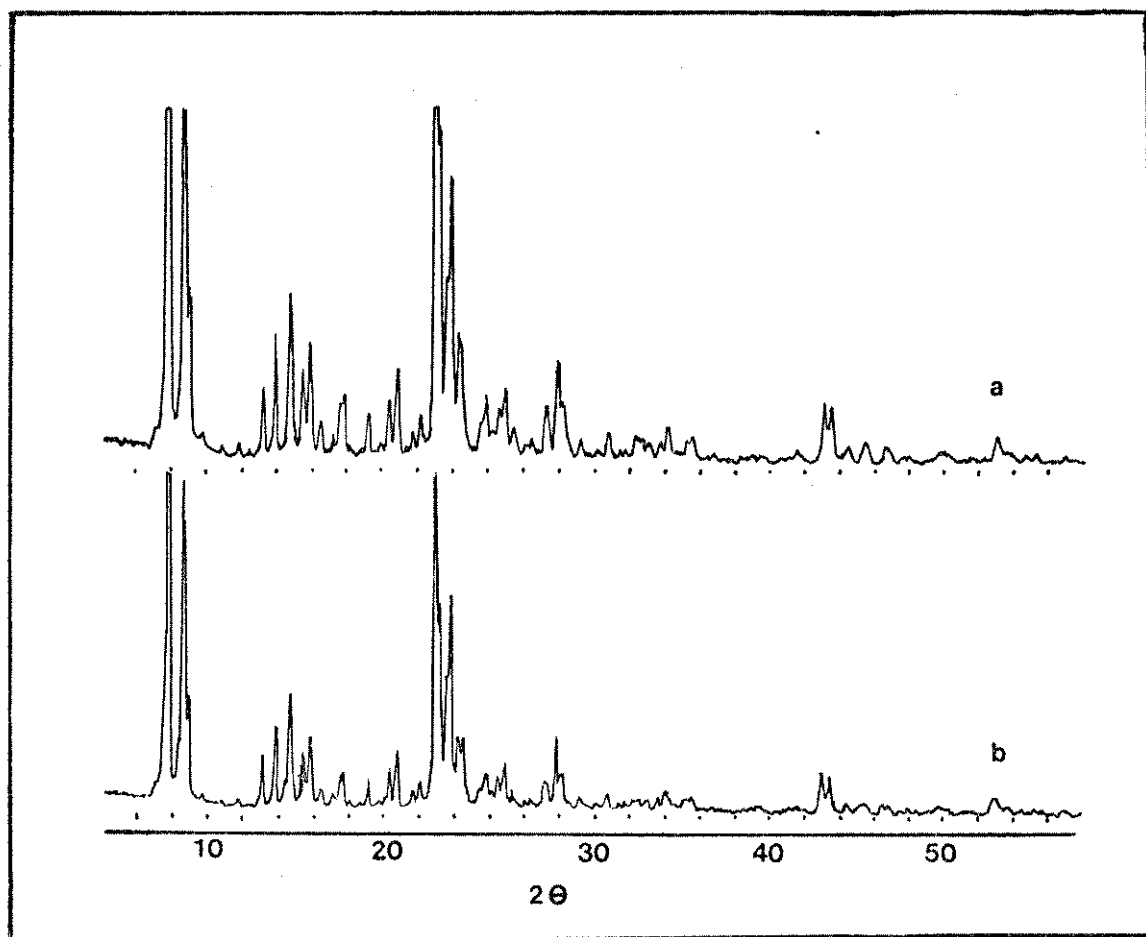


Figura 1: Difrátogramas de raios-X de ZSM-5, a. ortorrômbico, b. monoclinico.

1. Intensidades relativas de alguns sinais: as linhas abaixo de 2θ 10° aumentam de intensidade em relação às linhas entre 2θ 22 e 25° quando a simetria passa à monoclinica. Em alguns casos chegam a ficar mais intensas do que as linhas em 2θ maior.
2. Deslocamentos de posição: o dublete em 2θ aproximadamente $14,7^\circ$

colapsa para formar um singlete na simetria monoclínica. Ainda, o dublete em 2θ cerca de $23,2^\circ$ fica mais aparente, enquanto aquele em 2θ $23,9^\circ$ fica menos distinto.

3. Aparecimento de dubletes em lugar de singletes: as linhas em 2θ aproximadamente $24,4$, $29,2$ e $48,6^\circ$ são dubletes na simetria monoclínica.

Todas as difrações, exceto a de 2θ $24,4$, são fracas: portanto discernir um singlete de dublete é pouco seguro. Assim, o critério adotado nesse trabalho é o aparecimento de um dublete em 2θ $24,4^\circ$, e somente nesse caso atribuímos a simetria monoclínica aos cristais formados.

Essa mudança de simetria é reversível: a oclusão de moléculas orgânicas em um zeólito calcinado, ou a adsorção de NH_3 em um zeólito ácido muda novamente a simetria para ortorrômbica (Figura 2).

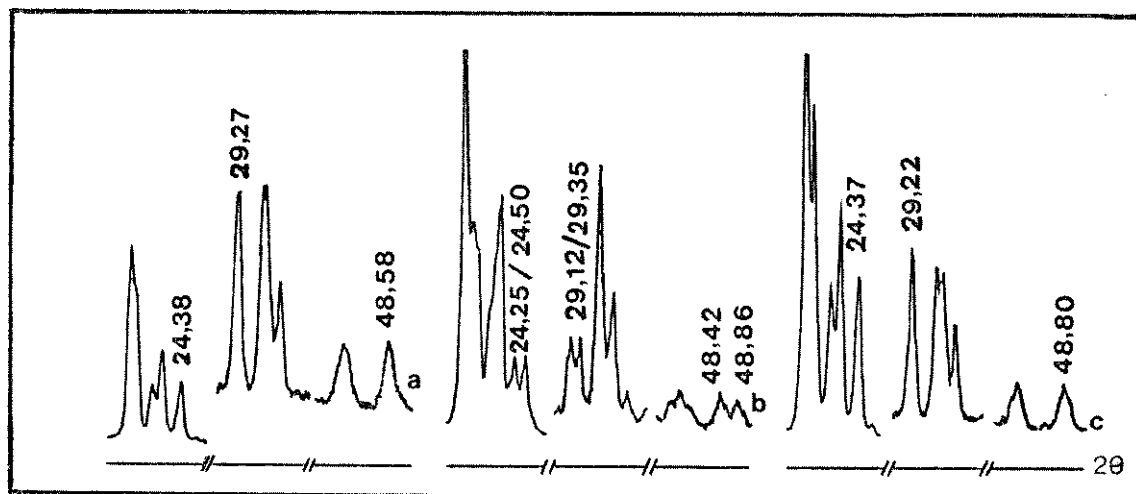


Figura 2: Difrátogramas de raios-X do ZSM-5, a. recém-sintetizado, b. forma ácida, H-ZSM-5, e c. após a oclusão de NH_3 .

Catlow⁵ e Koningsveld⁶ fizeram simulações dessa transição de fase e reportaram que o processo envolve somente distorções de estrutura e não quebra de ligações (Si-O-Si) ou (Si-O-Al).

Os metalossilicatos obtidos nesse trabalho apresentam simetria ortorrômbica em todas as razões $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ utilizadas. Somente os cromossilicatos transformam-se em monoclinicos após a calcinação. Todos os ferrissilicatos permanecem ortorrômbicos.

Devido à incorporação de átomos de metais de transição maiores do que silício na estrutura zeolítica, em ambos os casos, cromo- e ferrissilicatos, as peneiras moleculares têm um padrão de difração de raios-X onde os sinais encontram-se deslocados para ângulos de difração menores do que aqueles observados para a silicalita I¹, implicando, desse modo, em distâncias interplanares maiores do que no análogo totalmente silícico.

Obtivemos os parâmetros de cela unitária a , b , c e β por ajuste dos índices de Miller ($h k l$) e das distâncias interplanares, d , obtidos dos difratogramas de raios-X, usando as seguintes equações características das simetrias possíveis⁷:

$$1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$$

para a simetria ortorrômbica, e,

$$1/d^2 = [h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2 + (2hl/ac) \cos \beta] / \sin^2 \beta$$

para a simetria monoclinica.

Os valores obtidos para os parâmetros de cela cristalina, juntamente com o volume da cela estão na Tabela 1. O valor encontrado na literatura¹ para a silicalita I está na Tabela para

comparação.

Observamos que, quando comparados aos zeólitos ou a silicalita, os metalossilicatos apresentam cela cristalina expandida. Devemos entretanto considerar a presença de alumínio e boro na estrutura cristalina. A ressonância magnética nuclear de sólidos desses núcleos mostrou que ambos estão incorporados à estrutura, todos em sítios substitucionais de silício. A ressonância magnética nuclear desses materiais será discutida adiante.

Tabela 1: Parâmetros de cela unitária para os metalossilicatos recém-sintetizados.

Amostra	a/Å	b/Å	c/Å	Volume/ 10^3 Å^3
Fe-30	$20,08 \pm 0,08$	$19,98 \pm 0,03$	$13,4 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,1$
Fe-50	$19,9 \pm 0,4$	$20,2 \pm 0,2$	$13,53 \pm 0,06$	$5,4 \pm 0,2$
Fe-60	$20,1 \pm 0,2$	$19,95 \pm 0,03$	$13,38 \pm 0,09$	$5,38 \pm 0,09$
Fe-100	$20,09 \pm 0,05$	$19,93 \pm 0,09$	$13,44 \pm 0,01$	$5,38 \pm 0,04$
Fe-200	$20,0 \pm 0,2$	$19,96 \pm 0,06$	$13,5 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,1$
Cr-30	$20,0 \pm 0,2$	$20,11 \pm 0,09$	$13,51 \pm 0,03$	$5,44 \pm 0,09$
Cr-50	$20,0 \pm 0,2$	$20,3 \pm 0,2$	$13,59 \pm 0,07$	$5,5 \pm 0,1$
Cr-100	$20,1 \pm 0,1$	$20,1 \pm 0,1$	$13,5 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,1$
Silicalita I ^a	19,986	19,747	13,324	5,29

^a Referência 1.

A incorporação de alumínio à estrutura causa também uma expansão da cela cristalina, o comprimento de ligação Al-O, em geometria tetraédrica, é maior do que Si-O (1,75 e 1,61 Å, respectivamente⁸). Por outro lado, a incorporação de boro leva a uma redução do volume, pelas mesmas razões, o comprimento da ligação B-O é 1,48 Å⁹.

Assim sendo, os efeitos provocados por boro e alumínio poderiam se contrabalançar ou provocar aumento ou diminuição do volume da cela unitária, conforme a concentração relativa desses elementos incorporados ao esqueleto zeolítico.

Pode-se calcular o volume da cela unitária esperado para a incorporação de somente uma fração molar x de alumínio em relação a silício¹⁰, assumindo-se que o ângulo de ligação (Si-O-Si) não muda com a incorporação de Al, B, Fe e Cr na estrutura. Os valores calculados pela fórmula de Bellussi e os calculados pela difração de raios-X estão na Tabela 2.

Observamos então que devido a maior incorporação de alumínio nas amostras Fe-30, 50, 60 e 200, os valores de V_{calc} ficam muito próximos do valor mínimo de V_{RX} . Para a amostra Fe-100, a expansão que somente a incorporação de alumínio provocaria, fica abaixo da faixa de volume obtida pela difração de raios-X. A diferença de 40 Å é devida, seguramente, a co-incorporação de ferro.

Tabela 2: Volumes de cela unitária obtidos a partir dos difratogramas de raios-X (V_{RX}), e calculados pela fração molar de alumínio incorporada (V_{calc}).

Amostra	$V_{RX} / 10^3 \text{ \AA}^3$	$V_{calc} / 10^3 \text{ \AA}^3$
Fe-30	$5,4 \pm 0,1$	5,31
Fe-50	$5,4 \pm 0,2$	5,31
Fe-60	$5,38 \pm 0,09$	5,31
Fe-100	$5,38 \pm 0,04$	5,29
Fe-200	$5,4 \pm 0,1$	5,30
Cr-30	$5,44 \pm 0,08$	5,31
Cr-50	$5,51 \pm 0,08$	5,30
Cr-100	$5,4 \pm 0,1$	5,31

No caso da série de cromossilicatos, por outro lado, a concentração de boro (baseados na ^{11}B -MAS-NMR, nas mesmas condições dos ferrissilicatos) é aparentemente maior do que nos ferrissilicatos, assim como a concentração de alumínio. Esperamos então, novamente a ocorrência de efeitos opostos dos dois elementos no volume da cela cristalina.

Do mesmo modo como já exposto para os ferrissilicatos, foi calculado o volume esperado caso somente a quantidade de alumínio indicada pela análise elementar, fosse incorporada a estrutura. Os valores obtidos através da utilização da fórmula de Bellussi e por difração de raios-X, estão na Tabela 2.

Os resultados são ainda melhores do que para os ferrissilicatos e indicam a incorporação de cromo (III) à estrutura zeolítica, mesmo considerando-se o erro associado a cada valor de

volume obtido. Esse erro é causado pelo método de obtenção dos difratogramas e pela dificuldade de obter-se os valores de 2θ para cada difração precisa e exatamente.

IV.1.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Essa técnica foi utilizada pela primeira vez, no sentido de transformar-se em uma ferramenta mais acessível e prática para a identificação de zeólitos, por Flanigen et al¹¹. As absorções observadas podem ser divididas entre as vibrações internas dos tetraedros TO_4 e aquelas relacionadas à estrutura, isto é, ao encadeamento dos tetraedros (Figura 3).

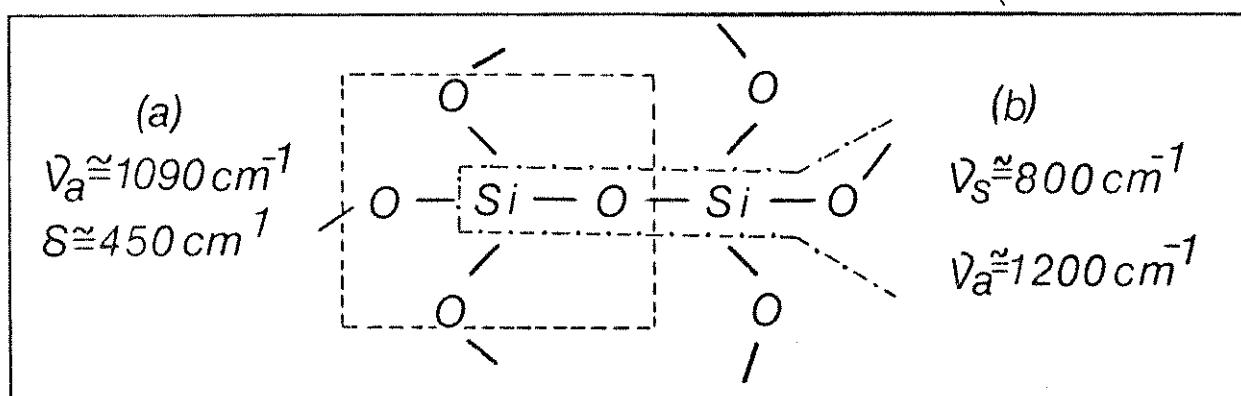


Figura 3: Tipos de vibrações identificadas no espectro MID-IR dos zeólitos. a. vibrações internas dos tetraedros TO_4 , b. vibrações correspondentes à estrutura.

Assim sendo, é importante o exame dos metalossilicatos sintetizados, por absorção na região do infravermelho. Além da identificação das vibrações próprias da estrutura zeolítica, essa técnica nos fornece duas outras informações:

1. O grau de cristalinidade relativa das amostras¹².

2. A presença de bandas relativas a vibrações (Si-O-M).

Védrine et al¹² mostraram que a absorção no infravermelho é uma técnica mais sensível para detectar a presença de cristais de ZSM-5 pequenos, quando o difratograma de raios-X mostra somente a presença de material amorfo. Esses autores mostraram ainda, que as razões de absorção óptica das bandas em aproximadamente 550 e 450 cm^{-1} é uma medida confiável da cristalinidade do material preparado. A banda em 550 cm^{-1} se refere às vibrações das unidades secundárias de construção 5-1, característica da estrutura pentasil, enquanto a banda de 450 cm^{-1} está relacionada às vibrações internas dos tetraedros $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$; essa banda é também observada em sílica amorfa e quartzo¹².

Uma razão A_{450}/A_{550} de 0,72 parece ser o valor mínimo a ser obtido para zeólitos ZSM-5 de alta cristalinidade¹².

Os valores obtidos para os metalossilicatos estão na Tabela 3. A Figura 4 traz espectros de infravermelho representativos das amostras obtidas.

As atribuições das bandas em aproximadamente 1010, 970 e 900 cm^{-1} foi feita baseada no trabalho de Wood e Rabinovich¹³ sobre géis de sílica preparados de diversas maneiras, incluindo o uso de ácido fluorídrico.

No caso de aluminossilicatos, bandas referentes a estiramentos simétrico e assimétrico $-(\text{Si-O-Al})_n-$ não são diferenciados de $-(\text{Si-O-Si})_n-$ devido à pequena diferença de massa entre silício e alumínio¹⁴, ainda, estas vibrações são principalmente reguladas pelo recíproco da massa do oxigênio,

portanto a substituição de silício por alumínio não causa diferenciação de bandas.

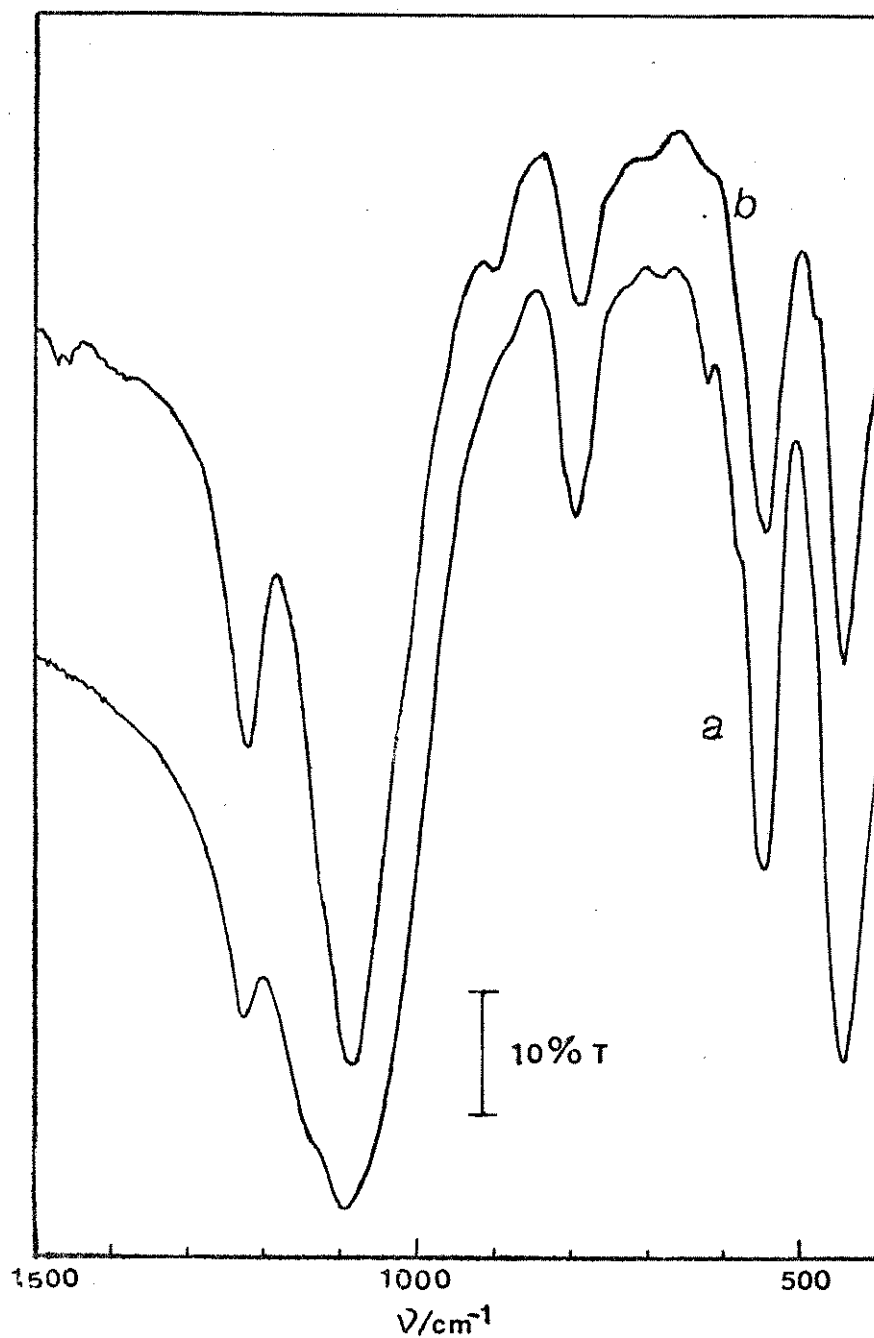


Figura 4: Espectros MID-IR de zeólitos recém-sintetizados, a. Fe-200, e b. Cr-100.

Szostak *et al*^{15,16} reportaram que a incorporação do ferro na estrutura pentasil, causa o aparecimento de uma banda em 656

cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico $-(\text{Si-O-Fe})_n-$, juntamente com o alargamento da banda em aproximadamente 1100 cm^{-1} , devido a contribuições dos estiramentos assimétricos $-(\text{Si-O-Fe})_n-$. O mesmo efeito foi observado na incorporação de gálio em peneiras moleculares tipo sodalita e faujasita¹⁵. Embora nesses últimos casos a análise de difratogramas de raios-X e parâmetros de cela unitária tenham sido comentados e correlacionados com a concentração de metal incorporado¹⁷, no caso do ferrissilicato, os autores não comentaram extensivamente os resultados obtidos, somente o volume da cela unitária foi mencionado¹⁸.

No caso dos metalossilicatos estudados, foi encontrada uma banda em cerca de $690\text{-}695 \text{ cm}^{-1}$ que nós atribuímos tentativamente a estiramentos simétricos $-(\text{Si-O-Fe})_n-$ e $-(\text{Si-O-Cr})_n-$.

Entretanto, onde Szostak et al^{15,16} encontraram as bandas de estiramento assimétrico $-(\text{Si-O-Fe})_n-$, também são observadas bandas de estiramentos simétricos e assimétricos Si-F e Si-OH terminais. Visto que o meio de reação é fluorídrico e que observamos, em alguns casos, bandas referentes a grupos hidroxila em aproximadamente 3600 cm^{-1} (Tabela 3), não podemos descartar a possibilidade dos ombros observados no lado de menor número de onda da banda de 1100 cm^{-1} , serem estiramentos de grupos Si-OH e/ou Si-F, portanto, a atribuição segura das bandas nessa região será deixada para trabalhos futuros.

Existe ainda, em alguns metalossilicatos preparados, uma banda em $624\text{-}627 \text{ cm}^{-1}$ também existente no espectro do zeólito ZSM-5 padrão, com menor intensidade. Essa banda poderia ser atribuída a α -cristobalita, porém o difratograma de raios-X não indica a presença dessa fase. Assim, acreditamos que os metalossilicatos são fases puras porém apresentam relação de intensidades de bandas de absorção no infravermelho diferentes dos análogos de alumínio.

Tabela 3: Estiramentos simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_a) dos grupos $-(\text{Si-O-Si})_n-$ e $-(\text{Si-O-M})_n-$, M = Fe ou Cr, razões A_{450} / A_{550} e demais bandas de absorção no infravermelho observadas para os metalossilicatos preparados^a.

Amostra	$\frac{A_{450}}{A_{550}}$	$\nu_s(\text{SiOSi})$	$\nu_s(\text{SiOM})$	$\nu_a(\text{SiOSi}),$ $\nu(\text{TO}_4)$	Outras Absorções
Fe-200	0,66	793	690	1228, 1078	1010, 900 (Si-F), 3642, 970 (Si-OH)
Fe-100	0,72	787	690	1223, 1084	1010, 890 (Si-F) 3642, 970 (Si-OH)
Fe-60 ^b	0,66	781	690	1223, 1078	1020, 900, 890(Si-F)
Fe-50	0,61	795	690	1224, 1078	1010, 900 (Si-F), 970(Si-OH)
Fe-30	0,62	795	695	1221, 1082	1020, 900 (Si-F), 970 (Si-OH)
Cr-100	0,75	793	690	1226, 1083	1010, 910 (Si-F), 970 (Si-OH)
Cr-50 ^b	0,79	788	695	1226, 1080	1020, 900 (Si-F)
Cr-30	0,88	795	695	1225, 1090	1015, 904 (Si-F) 3615, 975 (Si-OH)
ZSM-5 ^c padrão	0,75	799	-	1223, 1093	3630, 960- 980(Si-OH)

^a Absorções reportadas em cm^{-1} . ^b Não foram observadas bandas referentes a grupos Si-OH, estas absorções podem estar encobertas por Si-F. ^c Preparado no Institute des Recherches sur la Catalyse, Lion, França, e doado pelo Dr. Younes Ben Taarit.

Um outro indicador da presença de metal incorporado à estrutura do metalossilicato é o deslocamento de bandas de absorção com a incorporação. Os aluminossilicatos zeolíticos tipo A e faujasitas apresentam um deslocamento da banda entre 1000 e 1100 cm^{-1} para menores comprimentos de onda conforme a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diminui, isto é, conforme a concentração de alumínio aumenta¹⁴.

Cichocky *et al*¹⁹ comentaram que esse efeito é devido a diferença de eletronegatividade do alumínio em relação ao silício; uma substituição extensiva diminui a eletronegatividade média do zeólito. Cálculos *ab initio*²⁰ mostraram que uma diminuição de eletronegatividade diminuiria a constante de força das ligações Si-O e Al-O e assim as frequências de estiramento.

Para os metalossilicatos sob estudo, a diferença de eletronegatividade do silício, ferro e cromo é pequena (1,8, 1,6 e 1,8, segundo Pauling²¹) e, portanto, não devemos esperar um deslocamento de número de onda significativo com a incorporação desses metais. De fato, para as amostras sintetizadas, a banda de estiramento assimétrico Si-O-Si não sofre nenhum deslocamento. Talvez com incorporação de uma quantidade maior de ferro e cromo na estrutura, pequenos deslocamentos sejam observados, como já foi reportado na literatura²², porém essas variações não serão da ordem daquelas observadas para os zeólitos.

IV.1.1.3. Técnicas Térmicas: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA)

O composto orgânico utilizado como direcionador da estrutura, "template", pode situar-se no zeólito em quatro tipos de sítios, o estudo desses diferentes tipos de oclusão fornece

informações qualitativas a respeito da integridade e tamanho dos cristais, da presença de sítios aniônicos gerados por incorporação de heteroátomos na estrutura zeolítica e da faixa de razão $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ da peneira molecular, isto é, se o material sintetizado é altamente silícico ou não. Os sítios de oclusão do íon tetrapropilamônio em peneiras moleculares são²³:

1. A superfície externa dos cristais, como balanceadores de carga da estrutura. Esses íons decompõem-se na DSC por volta de $310-350^\circ\text{C}$ e naturalmente estão em maior concentração quanto menor a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.
2. Nas cavidades e canais, como TPA-F, TPA-Br ou TPA-OH. Esses grupos decompõem-se em temperaturas abaixo de 440°C .
3. Também em cavidades/canais, como cátion contrabalanceador de carga da estrutura. Esses sítios decompõem-se acima de 440°C . A presença desses sinais indica incorporação de metal no estado de oxidação (III) ou (II), o que gera cargas negativas, responsáveis pelo trapeamento do TPA^+ .
4. Como contrabalanceadores de carga de grupos silanol $\text{Si-O}^- \text{TPA}^+$. A ocorrência de sinais acima de 500°C na DSC, indica a presença desses grupos e conseqüentemente de cristais com defeitos, muito pequenos ou amostras pouco cristalinas.

A Tabela 4 traz todos os sinais observados na DSC bem como as perdas de massa análise termogravimétrica.

Podemos observar na Tabela 4 que os sinais entre 310 e 350°C aparecem em temperaturas mais baixas, conforme a razão $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ aumenta. Isso se deve a uma maior deslocalização de carga

negativa da estrutura quanto menor a concentração de metal de transição incorporado²⁴.

Na Tabela 4, os sinais marcados com asterisco são sinais finos, com uma largura a meia altura de menos de 5 graus, o que indica uma transformação muito rápida. Atribuímos esses sinais a transformações de hidroxí-fluoretos de ferro e cromo(III) nos respectivos óxidos nos canais zeolíticos²⁵. Quanto maior a concentração de metal de transição na mistura reacional, tanto maior a probabilidade de obter-se compostos de metal de transição nas cavidades e portanto, maior a probabilidade de obter-se esse tipo de reação nas cavidades. A observação da Tabela 4 confirma esse fato: tais bandas aparecem para Fe-30, 50, 60 e Cr-30.

O cátion TPA^+ apresenta uma particularidade; quando decomposto em atmosfera inerte gera propeno, amônia e um sítio ácido no zeólito ou peneira molecular. Esse processo é endotérmico. Por outro lado, esse composto é calcinado exotermicamente em presença de oxigênio²³. Devido à pequena concentração em que se encontra no zeólito, pequenas concentrações de oxigênio no gás sob o qual é feita a análise, são suficientes para causar uma calcinação ao invés de decomposição, como esperado(Figura 5). Infelizmente, esta é a situação observada na maioria dos nossos termogramas; temos calcinações em lugar de decomposições. Portanto, a única conclusão que podemos delinear é que temos em nossos metalossilicatos todos os sítios previstos para o material onde metais diferentes de silício e alumínio foram incorporados à estrutura zeolítica. Comparação de termogramas nessa situação não nos levou a nenhuma outra conclusão.

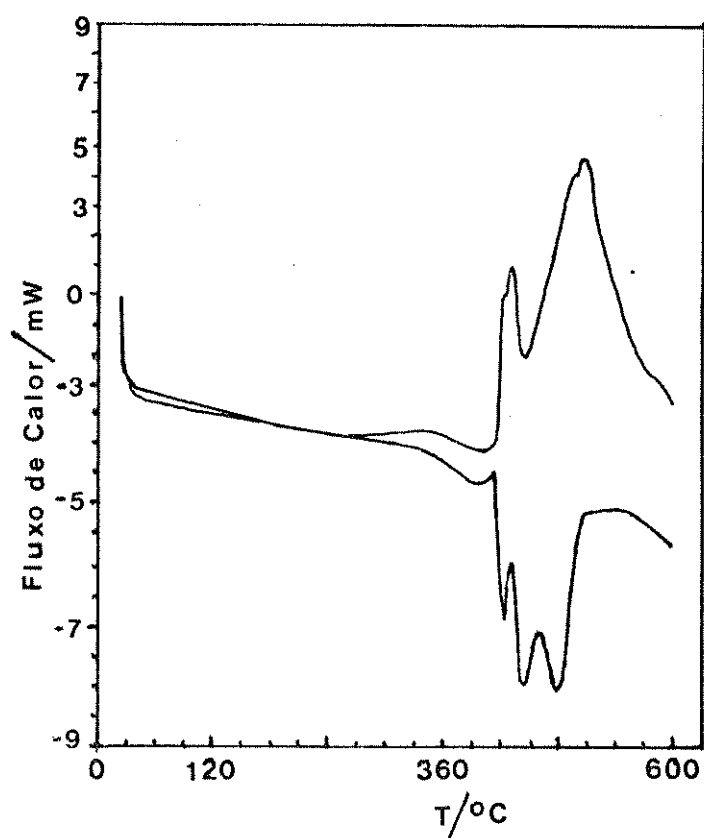


Figura 5: Perfis de calorimetria diferencial de varredura da amostra de cromossilicato Cr-50.

Tabela 4: Dados de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria dos Metalossilicatos Recém-sintetizados.

Amostra	DSC		TGA	
	T/°C	Atribuição	T/°C	<u>massa perdida</u> %
Fe 30	353	exterior		
	427,14	*	467,35	10,43
	458,27	contraíon	626,63	1,76
	468,64			
Fe 50	353	exterior		
	431,91	*		
	447,26		456,09	10,16
	468,64	contraíon	626,45	2,58
Fe 60	343	*		
	428,7			
	475,0		459,0	10,06
	493,0	contraíon	680,0	13,40
Fe 100	335	exterior		
	440,0		452,0	9,60
	465,2	contraíon	660,0	8,83
Fe 200	330	exterior		
	440		458	10,80
	480	contraíon	646,0	3,95
Cr 30	350	exterior		
	416,1	*		
	430	TPA-F	467,98	9,26
	480,0			
Cr 50		contraíon	576,04	1,25
	390,0	exterior ou *		
	422,7	TPA-F		
	442,1		428,41	11,47
Cr 100	479,6	contraíon	764,4	2,66
	313,0	exterior		
	438,0	TPA-F		
	455,0		487,26	12,64
	470,0	contraíon	649,84	17,49

* Ver texto.

IV.1.1.4. Ressonância Magnética Nuclear de Sólidos de ^{29}Si , ^{27}Al e ^{11}B (MAS-NMR)

A ressonância magnética nuclear de sólidos têm sido de grande utilidade no estudo de zeólitos, para determinação do ambiente dos átomos de silício e alumínio. No caso de peneiras moleculares, galo- e borossilicatos, têm sido examinados por essa técnica que, em alguns casos, foi decisiva na determinação da presença dos átomos metálicos na estrutura zeolítica. Aluminofosfatos (ALPO) e silicoaluminofosfatos (SAPO) têm sido extensivamente examinados por essa técnica, uma vez que todos os elementos da estrutura são magneticamente ativos²⁶. Uma excelente revisão foi publicada por Thomas e Utterhoeven²⁷, abordando não somente os aspectos básicos, mas também os estudos mais recentes feitos em zeólitos, peneiras moleculares e precursores de zeólitos.

No caso dos metalossilicatos sob investigação, não somente o silício estrutural pode ser examinado, mas ainda as impurezas de alumínio e boro. A presença de flúor poderia ser também investigada, porém a ressonância desse núcleo aparece acompanhada de picos laterais intensos, por causa de interações dipolares que não são totalmente eliminadas pela rotação em ângulo mágico, e torna a atribuição muito difícil. Gabelica et al²⁸ foram os únicos a reportar um resultado desse tipo de estudo, utilizando alta rotação da amostra (8000 Hz). Infelizmente, o equipamento disponível não atinge rotações superiores a 4500 Hz, o que impossibilita o estudo desse núcleo nas peneiras moleculares.

O núcleo ^{27}Al ($S = 5/2$) tem um momento quadrupolar que interage com gradientes de campo elétrico gerados por distribuições não-esféricas de cargas ao redor do núcleo. Nos espectros de

^{27}Al -MAS-NMR de aluminossilicatos microcristalinos, geralmente a transição $+1/2 \rightarrow -1/2$ é a única observada, esta transição é livre de efeitos quadrupolares de primeira ordem, sendo afetada somente por efeitos de segunda ordem. Esses últimos geram alargamento e deslocamento de linhas que podem, entretanto, ser bastante reduzidas pela aplicação de um campo magnético forte e alta rotação da amostra no ângulo mágico²⁶.

Os deslocamentos químicos do núcleo ^{27}Al são primariamente determinados pelo número de coordenação do átomo de alumínio. As faixas observadas são de +50 a +80 ppm para AlO_4 , de -10 a +20 ppm para AlO_6 e aproximadamente +30 a +40 ppm para a unidade relativamente rara AlO_5 , todos em relação a uma solução aquosa de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ ²⁶.

As propriedades magnéticas do núcleo ^{11}B são similares às daquelas do ^{27}Al em muitos aspectos. ^{11}B tem spin nuclear 3/2, e então tem um momento quadrupolar que pode causar um alargamento de linha considerável no espectro do estado sólido quando o átomo de boro é colocado em ambiente altamente assimétrico²⁶.

Em zeólitos contendo boro, este elemento pode ocorrer em duas geometrias diferentes: tetraédrica, BO_4 , e trigonal, BO_3 . Em campos magnéticos fortes e condições de rotação em ângulo mágico, o boro tetraédrico mostra uma única linha, relativamente estreita, enquanto o boro trigonal exibe um padrão de dublete claro devido à sua interação quadrupolar forte. A faixa de deslocamento químico é relativamente pequena, não havendo uma distinta separação dos picos das duas formas de coordenação do boro, a linha única do grupo BO_4 , tetraédrico, pode se sobrepor ao dublete quadrupolar da espécie BO_3 .

Zeólitos ZSM-11 contendo boro foram investigados por Vostrikova et al²⁹ usando ^{11}B -MAS-NMR. Os espectros medidos sem a

aplicação de rotação em ângulo mágico, exibem uma linha estreita em -24 ppm (relativo ao ácido bórico), e outra ressonância larga e assimétrica entre -17 e -64 ppm. A linha estreita atribuída à unidades tetraédricas BO_4 da estrutura zeolítica, diminui de intensidade quando a cristalinidade da amostra diminui, após a descationização e o uso do zeólito como catalisador no processo de conversão do metanol à gasolina. Os autores explicam as mudanças espectrais observadas, como hidrólise de parte das ligações Si-O-B no esqueleto zeolítico, acompanhada de migração do cátion B^{+3} das posições tetraédricas da estrutura para situações de maior simetria, nas cavidades.

Os processos de hidratação e desidratação de boralitas também causam mudanças reversíveis no ^{11}B -MAS-NMR. A Figura 6 mostra os espectros obtidos para esses processos em H-[B]-ZSM-5^{9,30}. Quando hidratada, essa peneira molecular exibe um único sinal fino, característico da espécie BO_4 (Figura 6a e 6e). Na desidratação, a intensidade da linha de BO_4 diminui e uma segunda ressonância, um dublete com um perfil largo, característico de interação quadrupolar, aparece (Figura 6b). A reidratação da amostra leva a reconstituição do espectro original com uma única linha correspondente ao BO_4 (Figura 6c-e).

Quanto à ^{29}Si -MAS NMR, os metalossilicatos preparados apresentam espectros característicos de silicalitas, aluminossilicatos com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ muito grande (Figura 7). Isso é previsível, uma vez que a razão $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ nessas estruturas é muito grande. O espectro caracteriza-se pelo aparecimento de sinais em campo mais alto que -105 ppm. O cromossilicato Cr-100, já apresenta o padrão de vários sinais, característico de sítios cristalograficamente diferentes, na simetria ortorrômbica (Figura 7b)³¹.

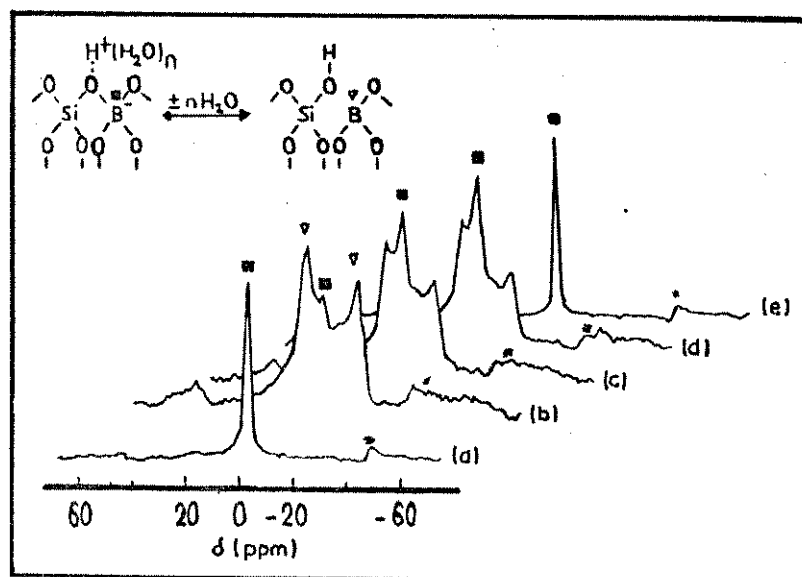


Figura 6: Espectros de ^{11}B -MAS-NMR de H-borolita ($\text{Si/B} = 77$), como função da concentração de água. a. Hidratado, b. desidratado, c. após 60 minutos de re-hidratação, d. após 13 horas de re-hidratação. ■, linha correspondente aos sítios hidratados; ▽, perfil quadrupolar devido aos sítios de boro na borolita desidratada, * bandas laterais de rotação.

O espectro de ^{27}Al -MAS-NMR da peneira molecular Cr-30 está na Figura 8. Observamos pela relação sinal/ruído, que a concentração desse metal é muito baixa. A região onde o sinal aparece, 52 ppm, em relação a $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$, é característico de alumínio tetraédrico, portanto este elemento é também parte da estrutura.

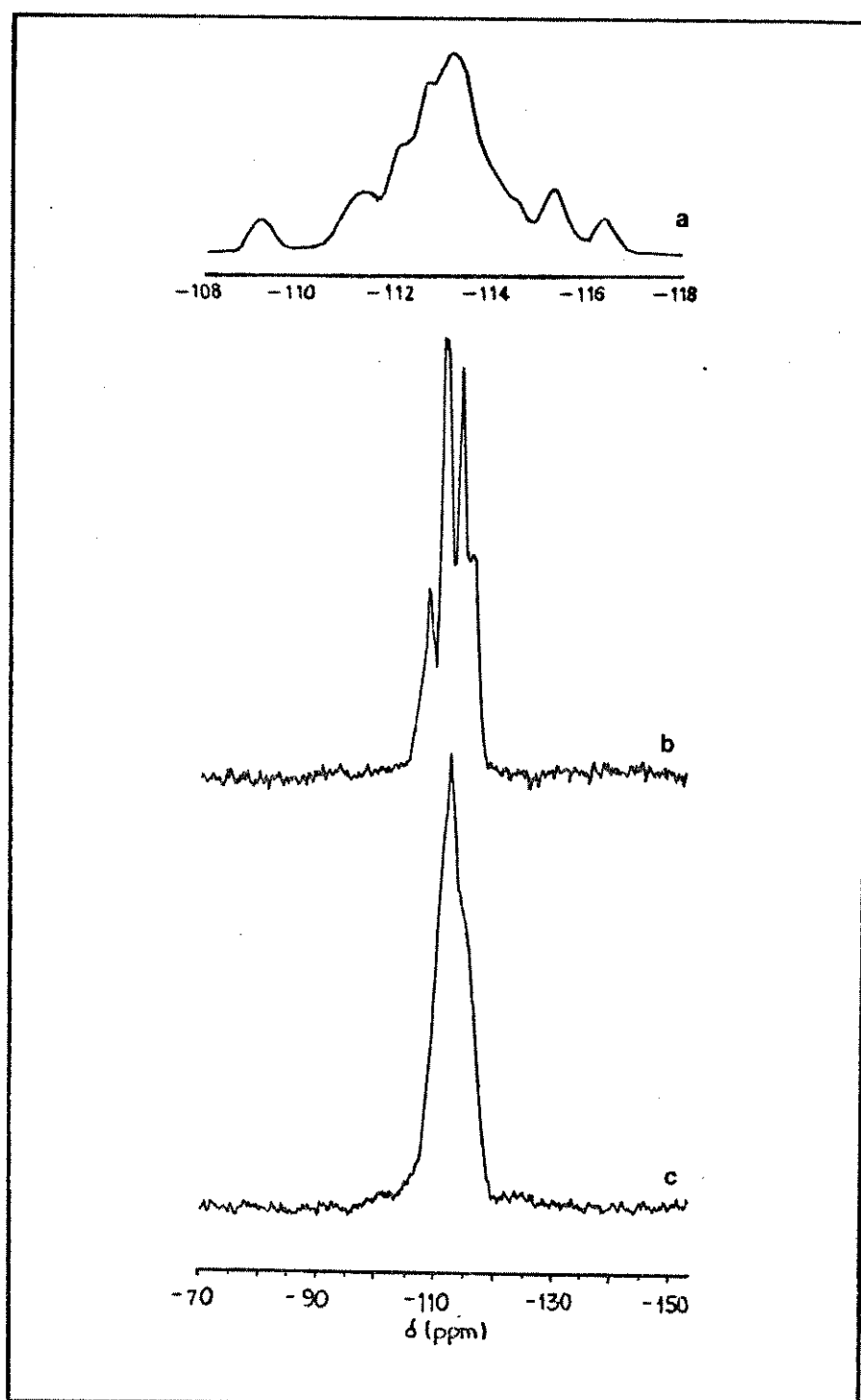


Figura 7: Espectro de ^{29}Si -MAS-NMR de a. zeólito ZSM-5 altamente silícico, b. Cr-100, e c. Fe-50.

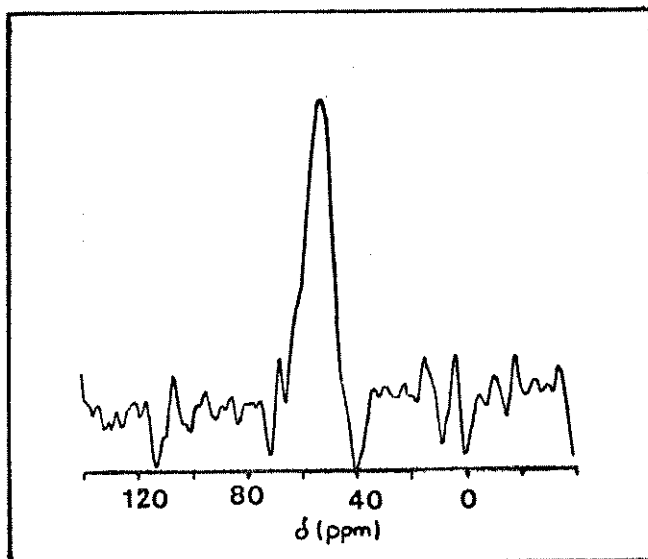


Figura 8: Espectro de ^{27}Al -MAS-NMR do Cr-30.

Comparando-se os espectros da Figura 9, observamos que ambas amostras Cr-30 e Fe-30 têm átomos de boro tetraédrico, cuja ressonância aparece em -23,3 e -23,7 ppm, respectivamente, em relação a uma solução 1M de ácido bórico. Percebe-se ainda, que o ferrissilicato tem esse elemento em menor concentração. Esse é outro elemento incorporado à estrutura.

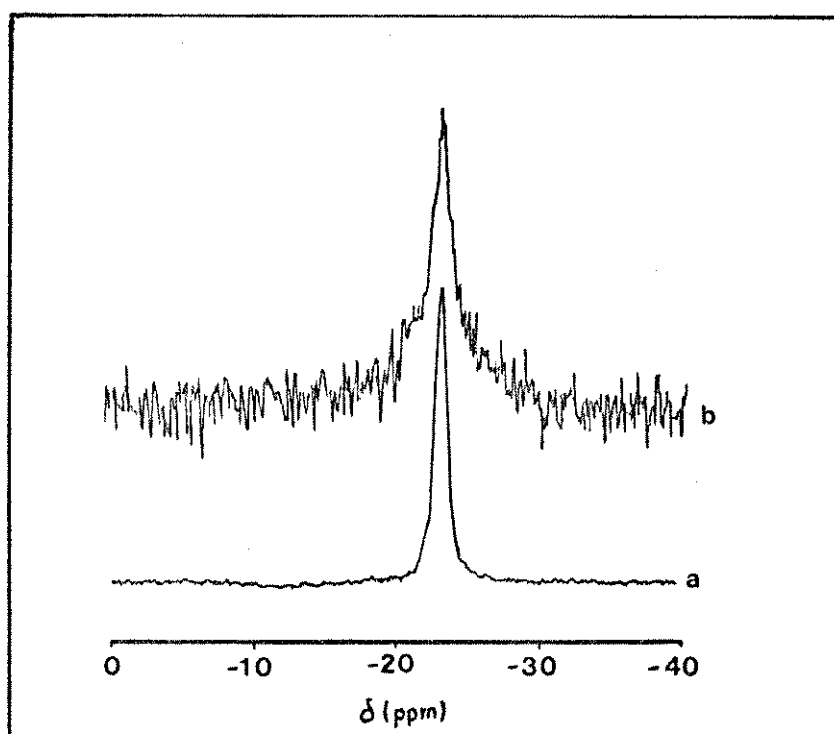


Figura 9: Espectros de ^{11}B -MAS-NMR de a. Cr-30, e b. Fe-30.

IV.1.2. Caracterização das Propriedades Ópticas, Térmicas e Magnéticas dos Metalossilicatos Recém-sintetizados

IV.1.2.1. Ressonância de Spin Eletrônico

IV.1.2.1.a. Ferrissilicatos

Todas as evidências de incorporação discutidas até aqui, fornecem informações indiretas da presença dos átomos de ferro e cromo (III) na estrutura, principalmente a variação nas dimensões da cela unitária e comportamento térmico das amostras.

A única técnica que permite o exame direto do ambiente e situação geométrica dos átomos de ferro e cromo, independentemente da presença de alumínio e boro também estruturais, é a ressonância de spin eletrônico ou paramagnética eletrônica, EPR.

Os metais incorporados à estrutura estão no estado de oxidação (III), ferro, $3d^5$ e cromo, $3d^3$, e têm elétrons desemparelhados. Estes elétrons apresentarão ressonância com um campo magnético de energia apropriada, de acordo com a natureza de sua geometria e vizinhança. O operador Hamiltoniano que descreve esse fenômeno é:

$$\mathcal{H} = g \beta H S + B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + D[S_z^2 - (S/3)(S + 1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

onde β = magneton de Bohr

g = tensor do fator giroscópico

H = vetor do campo magnético estático

S = vetor de spin eletrônico

B_4 = constante

O_4^0 e O_4^4 = operadores de Stevens³²

D e E = parâmetros de distorção axial e rômica, respectivamente.

Uma distorção axial, $D \neq 0$, gera uma estrutura alongada na direção do eixo z, enquanto uma distorção rômica causa um alongamento na direção do plano x,y.

Através de cálculos pode-se encontrar a relação entre a razão das distorções axial e rômica, D/E, e o fator giroscópico, g. Essa relação pode então, ser utilizada para determinar o tipo de distorção dos átomos de metal de transição, número de sítios, e se existe ou não, interação entre eles. As generalidades da técnica, encontram-se no Apêndice I.

O espectro de ESR obtido para o ferrissilicato Fe-100, à temperatura ambiente está na Figura 10. Observamos, como reportado na literatura^{22,33}, sinais em $g = 7,6, 4,3, 2,1, 2,0$ e $1,9$.

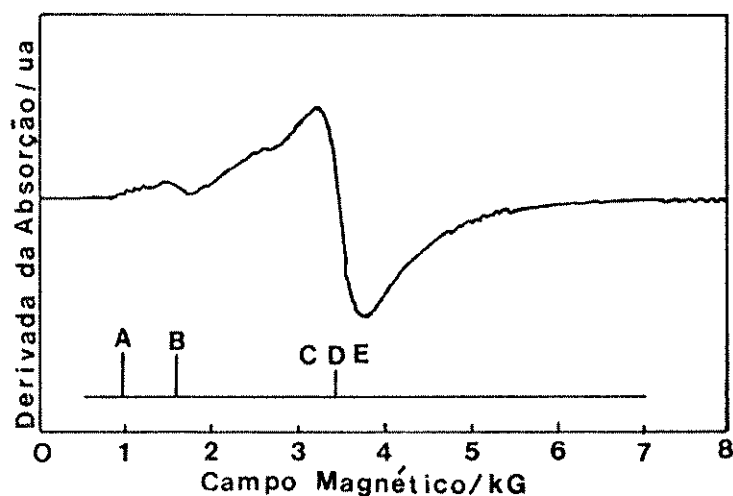


Figura 10: Espectro ESR do Fe-100 recém-sintetizado, na temperatura ambiente. As linhas A-E representam os sítios descritos no texto.

A identificação destas linhas foi feita por simulações teóricas do espectro de pó³⁴, isto é, o espectro médio obtido devido às diversas orientações possíveis dos cristais, em relação ao campo magnético. Nesses cálculos foram consideradas a posição da linha observada experimentalmente e a previsão teórica da razão D/E. O melhor resultado foi obtido quando utilizou-se uma razão D/E = 1,3 (Figura 11). Nesse caso, observou-se $g_x = 7,6$, $g_y = 4,3$ e $g_z = 1,9$. Esses são os valores previstos para os sítios apresentando distorção.

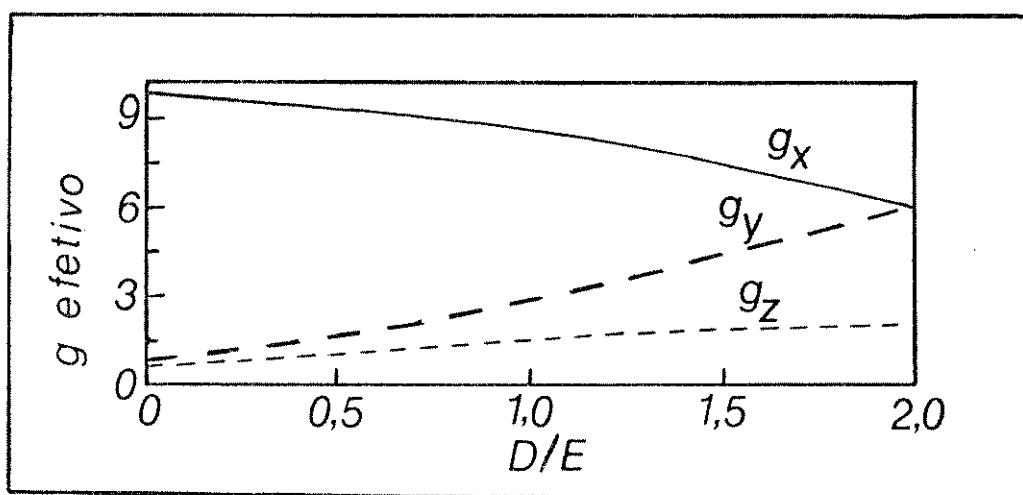


Figura 11: Fator g efetivo para o dubleto do Fe(III) em função da razão de distorções do campo cristalino.

Os sítios em $g = 2,1$ e $g = 2,0$ são isotrópicos, isto é, não tem nenhuma distorção da simetria cúbica. São portanto, sítios relacionados às espécies oxi-hidroxi-aquo-ferro(III) e hexaquo-ferro(III), respectivamente. Essas espécies estão dispersas nas cavidades.

A Tabela 5 mostra os valores de g e largura de linha, na temperatura ambiente e a 120 K, para todos os sítios identificados.

Tabela 5: Parâmetros de ESR para a amostra Fe 100.

Temperatura/K	Valor de g^a		Largura de linha ^b /G	
	298	120	298	120
Linhas				
A	7,6	7,6	300	-
B	4,3	4,3	400	300
C	1,9	1,9	350	350
D	2,0	2,0	500	500
E	2,1	2,3	1300	1090

^a $\pm 0,1$. ^b ± 50 G.

A ausência de variação significativa na largura de linha com variação de temperatura para as linhas A, B, C e D indicam que essas linhas representam átomos de ferro(III) não-interagentes, isto é, distantes um do outro, possivelmente ocupando sítios de estrutura e/ou de balanceamento de carga.

O mesmo não acontece para a linha em $g = 2,1$, que apresenta variação de largura de linha, e representa sítios interagentes, possivelmente em estruturas envolvendo mais de um átomo de ferro, muito próximos.

Podemos então especificar quais os sítios de ferro presentes e qual o valor de g associado(s) a cada um deles:

1. Linhas A, B e C; $g = 7,6$, $4,3$ e $1,9$: Sítios substitucionais, isto é, átomos de ferro (III) em lugar de Si(IV), apresentando distorção de simetria, $D/E = 1,3$.
2. Linha E; $g = 2,1$: Espécies Óxido de ferro (III) contidas nas cavidades do metalossilicato.
3. Linha D; $g = 2,0$: Átomos de ferro (III) que contrabalanceiam a carga gerada pela incorporação de ferro a um sítio de Si(IV), na estrutura zeolítica. Esses sítios têm alta simetria.

O valor g e a largura de linha para o sítio/linha D não mudam com a temperatura, entretanto, a intensidade de linha muda com o grau de hidratação da amostra, simultaneamente com o decréscimo de intensidade das linhas A, B e C.

Para confirmar a observação da influência da concentração de água no ESR da amostra, fizemos vários ciclos de hidratação/desidratação/hidratação, acompanhando por ESR a variação do ambiente dos átomos de ferro nos sítios representados pelas linhas (A, B e C) e D (Figuras 12 e 13). Além de observar a variação do espectro ESR com o grau de hidratação, este tipo de experimento fornece condições para migração dos átomos de ferro da estrutura para a cavidade. Esse fator também foi examinado.

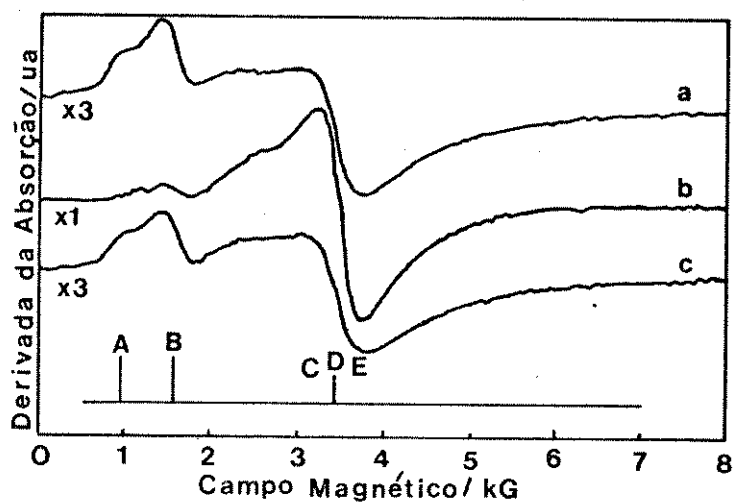


Figura 12: Espectros ESR de Fe-100, a. desidratado a 410°C , por 14 horas, b. hidratado a 23°C , por 3h, e c. desidratado novamente como em a.

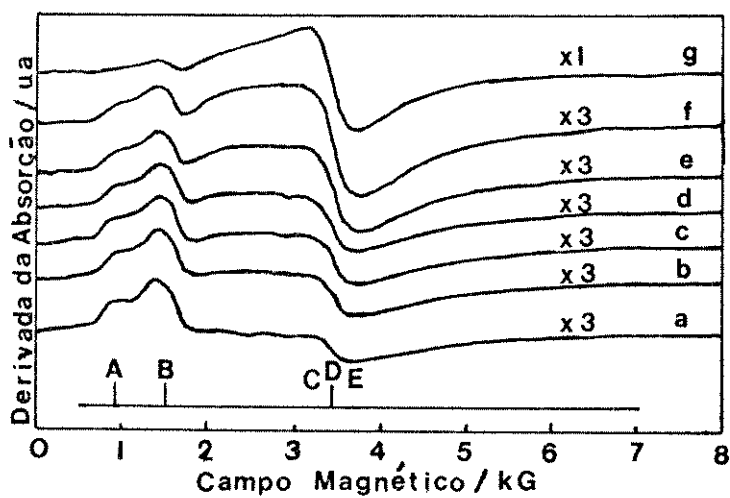


Figura 13: Espectros ESR de Fe-100, coletados *in situ* após a exposição à atmosfera por, a. 0 min, b. 32 min, c. 55 min, d. 82 min, e. 100 min, f. 120 min e g. 840 min.

A Figura 13 mostra o processo de hidratação de uma amostra previamente desidratada a 420°C , sob fluxo de oxigênio / argônio, 22%. Observamos que a 0 min, isto é, na amostra desidratada, a linha D tem menor intensidade em comparação às linhas A e B. A hidratação vai mudando lentamente esta relação de intensidade até que, após 100 min, a linha em $g = 2,0$ é mais intensa do que em $g = 4,3$ e continua aumentando de intensidade até que, após 840 min, não observa-se mais modificação.

A desidratação dessa amostra leva novamente ao mesmo espectro obtido a 0 min. Esses ciclos foram repetidos diversas vezes e o resultado observado foi sempre o mesmo, isto é, diversos ciclos de hidratação/desidratação não alteram definitivamente a intensidade relativa das linhas.

Dois mecanismos podem ser responsáveis pelas mudanças observadas:

1. Migração de átomos de ferro(III) da estrutura para a cavidade. Esse fenômeno foi inúmeras vezes citado^{17,18,35} como responsável pela desativação do ferrissilicato utilizado em reações catalíticas.

De fato, esse tipo de desativação faria com que a linha em $g = 2,0$ aumentasse de intensidade simultaneamente com o decréscimo de intensidade das linhas correspondentes aos sítios estruturais. Entretanto, esse processo não é reversível, uma vez que o átomo de ferro(III) deslocou-se da estrutura para unir-se às espécies da cavidade, não retorna ao seu sítio prévio sob as condições experimentais utilizadas. Mais ainda, se, como reportado³⁵, a estrutura do ferrissilicatos perde gradualmente, átomos de ferro estruturais com o aquecimento, em presença de água zeolítica, deveríamos ter observado aumento da linha em $g = 2,0$ após o primeiro ciclo de desidratação e, em todos os

espectros da amostra desidratada, observaríamos um incremento irreversível da intensidade da linha.

Os resultados obtidos nesse trabalho apontam em direção completamente oposta. Não somente os ciclos são totalmente reversíveis, como também, após vários ciclos não observamos diferença de intensidade de linhas para amostras hidratadas ou desidratadas de ciclos consecutivos. Concluímos portanto, que esse não é o fenômeno responsável pelas nossas observações.

2. Hidratação dos sítios estruturais: somente quando o ferrissilicato está desidratado é que observamos a estrutura distorcida dos sítios substitucionais. A hidratação provoca a coordenação de moléculas de água aos átomos de ferro estruturais e extra-estruturais. Esse fenômeno aumentaria a simetria de alguns sítios estruturais fazendo com que contribuíssem à linha D.

Ball et al³⁶ citaram a possibilidade de moléculas de água coordenarem-se fracamente aos átomos de ferro estruturais aumentando a simetria desses sítios. Entretanto, em lugar de uma atmosfera oxidante, os autores utilizaram vácuo durante a desidratação. Esse procedimento é responsável pela redução de ferro (III) octaédrico em espécies de ferro (II), não detectáveis por ESR. Assim, as conclusões desses autores devem ser consideradas com certa precaução.

Ione et al³⁷ também afirmaram que os espectros ESR de Cu(II), V(IV), Cr(III) e Eu(III) em silicatos zeolíticos indicaram que o único estado em que estes cátions podem ser observados em silicatos hidratados é em coordenação octaédrica com átomos de oxigênio.

Finalmente, em 1991, Behrens et al³⁸, utilizando EXAFS e XANES estabeleceram a influência de moléculas de água na geometria dos átomos de titânio, em titanossilicalitas, TS-1. Os autores mostraram que esses átomos no TS-1 hidratado estão

coordenados octaédricamente. Com a desidratação, a concentração de titânio octaédrico decresce, enquanto a quantidade de titânio tetra- e pentacoordenado aumenta, confirmando a hipótese da coordenação da água como fator de "simetrização" dos sítios estruturais.

Conclusão

Talvez o conceito de estrutura rígida atribuída aos zeólitos e peneiras moleculares torne as idéias de coordenação de água, "simetrização" e sítios estruturais octaédricos um tanto difíceis de compreender. Entretanto, deve-se ter em mente que nem todos os sítios estruturais de ferro ($g = 4,3$) tornam-se sítios de mais alta simetria ($g = 2,0$) com a hidratação, existe um limite de concentração de sítios octaédricos permitido à estrutura. É facilmente comprovado por ^{11}B -MAS-NMR a presença de sítios de boro estrutural, em geometria trigonal-planar em boralitas desidratadas. Ainda mais, a transição de fase ortorrômbica-monoclínica experimentada por zeólitos tipo ZSM-5 e silicalitas também mostra uma pequena flexibilidade de estrutura, que parece ser suficiente para permitir a coordenação de água a alguns sítios estruturais tornando-os mais simétricos do que anteriormente, no ferrissilicato desidratado.

IV.1.2.1.b. Cromossilicatos

Se no caso dos ferrissilicatos preparados, a identificação e confirmação da atribuição das linhas observadas no ESR foi relativamente simples, devido principalmente ao fato desses materiais já terem sido descritos na literatura, para os cromossilicatos a situação é outra. Não há nenhuma descrição na literatura de uma síntese bem sucedida desses metalossilicatos.

Assim sendo, somente a previsão dos valores de g de acordo com as várias razões D/E possíveis não seria suficiente para determinação dos sítios de incorporação de cromo (III) nesse metalossilicato. Nesse caso, foi necessário que se procedesse a um ajuste³⁹ do espectro obtido experimentalmente com componentes ou linhas cuja existência seja plausível.

Esse ajuste nos indicou que o espectro ESR do cromossilicato é na realidade, a composição de cinco linhas (Figura 14):

1. A linha base: uma função que representa o comportamento do equipamento na ausência de amostra.
2. O branco: esse é o espectro ESR de um silicato zeolítico tipo MFI, preparado do mesmo modo que o cromossilicato, porém sem a adição da fonte de cromo (III). Esse espectro é utilizado na composição de espectro por que contém o mesmo nível e natureza de impurezas de ferro (III) que o cromossilicato final. Esse espectro contém também uma linha fina em $g = 2,0$ devida, provavelmente à presença de radicais orgânicos gerados pelo

"template". Para o ajuste do espectro do cromossilicato calcinado, utilizamos o branco calcinado, nesse caso, a linha fina de $g = 2,0$ desaparece, o que de certo modo confirma sua natureza.

3. Uma linha isotrópica em $g \cong 2,0$: esta linha refere-se aos Cr(III) contraíons da estrutura, em simetria octaédrica quando o metalossilicato está hidratado.

4. Duas linhas de sítios com distorção (espectro de pó): essas linhas referem-se a sítios de Cr(III) incorporados à estrutura ou na cavidade, porém distorcidos em relação à simetria cúbica e em simetria mais baixa do que aqueles representados pela linha em $g = 2,0$.

Outras contribuições e outras combinações foram testadas, porém a que melhor se ajusta é a exposta acima.

Os valores de g e as correspondentes larguras de linha obtidos nesse ajuste, encontram-se na Tabela 6.

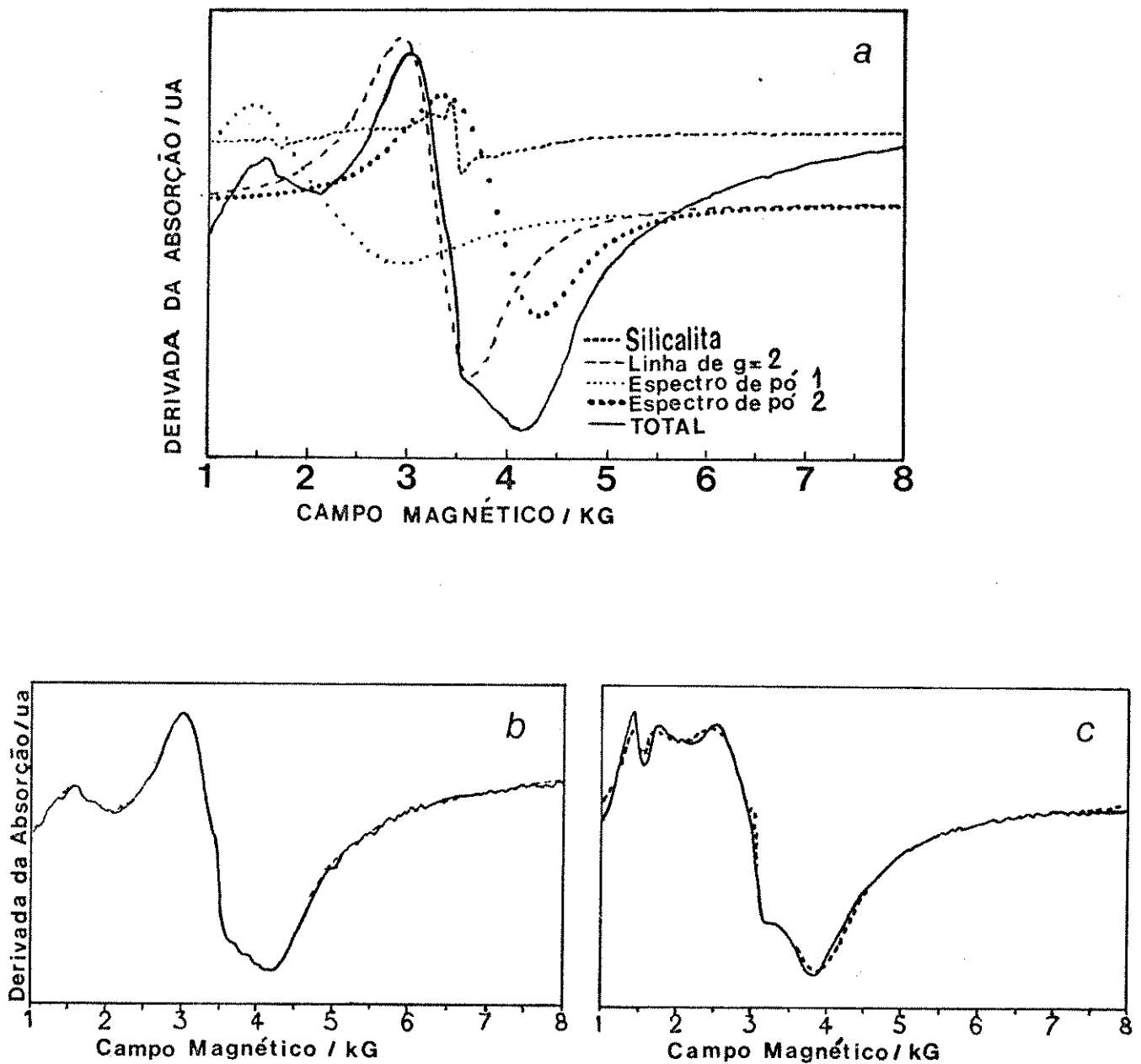


Figura 14: a. espectro ESR da amostra Cr-30 e suas contribuições, b. espectro ESR da amostra Cr-30, na temperatura ambiente, c. espectro ESR da amostra Cr-30, na temperatura do nitrogênio líquido. A linha tracejada em b. e c. é o ajuste ao espectro.

Tabela 6: Valores de g, largura de linha e amplitude relativa das linhas obtidas na deconvolução do espectro ESR dos cromossilicatos Cr-30^a.

Temperatura/K	300	77	Sítios
g_x	4,49	4,06	Distorcido A
g_y	2,65	2,19	
g_z	1,66	2,03	
largura / kG	0,60	0,43	
amplitude / ua	1,50	1,04	
g_x	2,00	2,61	Distorcido B
g_y	1,67	1,75	
g_z	1,66	1,69	
largura / kG	0,66	0,56	
amplitude / ua	5,23	3,66	
g	2,08	1,83	Contrabalanceador de Carga - C
largura / kG	0,61	1,19	
amplitude / ua	0,14	0,35	

^a $\pm 0,3$ em g efetivo.

Observamos que a única linha que tem sua largura significativamente alterada, com a variação da temperatura é aquela correspondente ao sítio C. Este é portanto o sítio cujos átomos de cromo são interagentes. Os demais sítios, A e B, não apresentam variação importante na largura de linha e não são, portanto, interagentes.

A tentativa de previsão dos valores de g para o cromossilicato com a variação dos valores da razão D/E mostrou que

não é possível obter resultados para as duas linhas A e B simultaneamente, supondo as distorções axial e rômica para os dois dubletes de Kramer. Obtemos entretanto, uma concordância excelente para o sítio A em $D/E = 6,5$ (Figura 15), que nos indica que a natureza das distorções pode ser diferente para os dois sítios e portanto devem ser sítios pertencentes a espécies distintas.

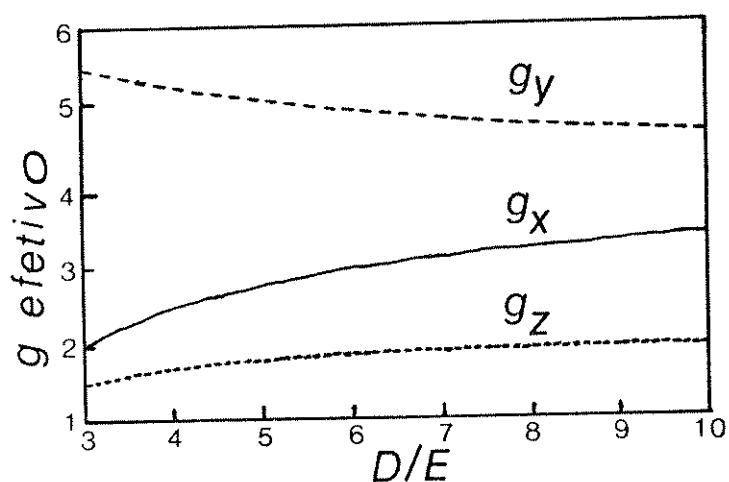


Figura 15: Fator g efetivo para o dubleto correspondente ao sítio A dos íons Cr(III) , em função das razões de distorção do campo cristalino.

Esta observação nos levou a investigar a possibilidade do sítio B não pertencer à estrutura, uma vez que esses átomos poderiam ter uma geometria distorcida, porém ainda estar na cavidade. Esse estudo foi feito por testes de troca iônica e oxidação. Se os sítios A e/ou B não pertencem ao esqueleto, então a troca iônica deve retirar estas espécies das cavidades.

Sítios estruturais são estáveis à oxidação e redução^{36,40}, portanto, somente os sítios não-substitucionais serão oxidados. Como

o Cr(VI) não é ativo no ESR, as linhas correspondentes a sítios que foram oxidados simplesmente desaparecem do espectro. Estes aspectos, juntamente com o estudo de troca iônica, serão abordados nas próximas partes, porém os resultados estão resumidos nas conclusões abaixo:

1. A análise dos espectros de ESR indica a presença de dois sítios de simetria baixa, A e B, e um sítio de alta simetria C.
2. Um dos sítios de baixa simetria, B, pode ser trocado ionicamente ou oxidado a Cr(VI) em altas temperaturas. Este sítio, portanto não deve pertencer à estrutura zeolítica. Não temos idéia da natureza dessa espécie, somente de sua localização.
3. A oxidação em 570°C causa o colapso da estrutura, isso pode ser causado pela oxidação dos átomos de Cr(III) a Cr(VI) que são instáveis na estrutura do metalossilicato e causam o colapso da estrutura quando migram para a cavidade ou à instabilidade térmica do próprio esqueleto zeolítico. O estudo dessas duas possibilidades está além de nossa capacidade de investigação no momento.

IV.1.2.2. Espectroscopia Fotoacústica

Os zeólitos e metalossilicatos são materiais cuja própria natureza dificulta o exame por espectroscopia de absorção no UV/visível convencional. Entretanto, esses sólidos podem ser examinados como tal por espectroscopia fotoacústica (PAS).

Embora o princípio do fenômeno seja diferente, os resultados obtidos são os mesmos, isto é, um perfil da capacidade de absorção de radiação nessa faixa de comprimento de onda. A PAS, para materiais sólidos, apresenta muitas vantagens sobre a espectroscopia

UV/visível convencional, entre elas as mais importantes nesse caso são⁴¹:

1. O sinal obtido é proporcional à absorção da radiação, de forma que a luz transmitida, refletida ou espalhada não interfere nas medidas, mesmo em caso de baixa absorção.
2. É possível a obtenção de espectros de amostras opticamente opacas e altamente espalhadoras de radiação, como é o caso dos metalossilicatos.
3. É uma técnica não-destrutiva.
4. O sinal fotoacústico pode ser detectado também em fase, deste modo pode-se extrair informações a partir da intensidade e da fase do sinal.
5. A PAS permite analisar o perfil de profundidade de uma amostra, ou seja, discriminar o espectro de absorção óptica em função da profundidade para amostras com diferenças ópticas ao longo de sua espessura.
6. Através da PAS, pode-se determinar facilmente as propriedades térmicas das amostras, além das propriedades ópticas.

As generalidades dessa técnica bem como os arranjos experimentais de medida das propriedades térmicas encontram-se no Apêndice II. Para o que vai ser exposto em seguida, basta ter-se em mente que a PAS é a espectroscopia de absorção na região do UV/vis de um material sólido.

O espectro fotoacústico do cromossilicato Cr-30 encontra-se na Figura 16. Observamos na Figura, a presença das duas

bandas esperadas para o íon Cr(III): ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ em 440 nm e ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ em 640 nm. A comparação desse espectro com o espectro fotoacústico do cromossilicato calcinado encontra-se no próximo item.

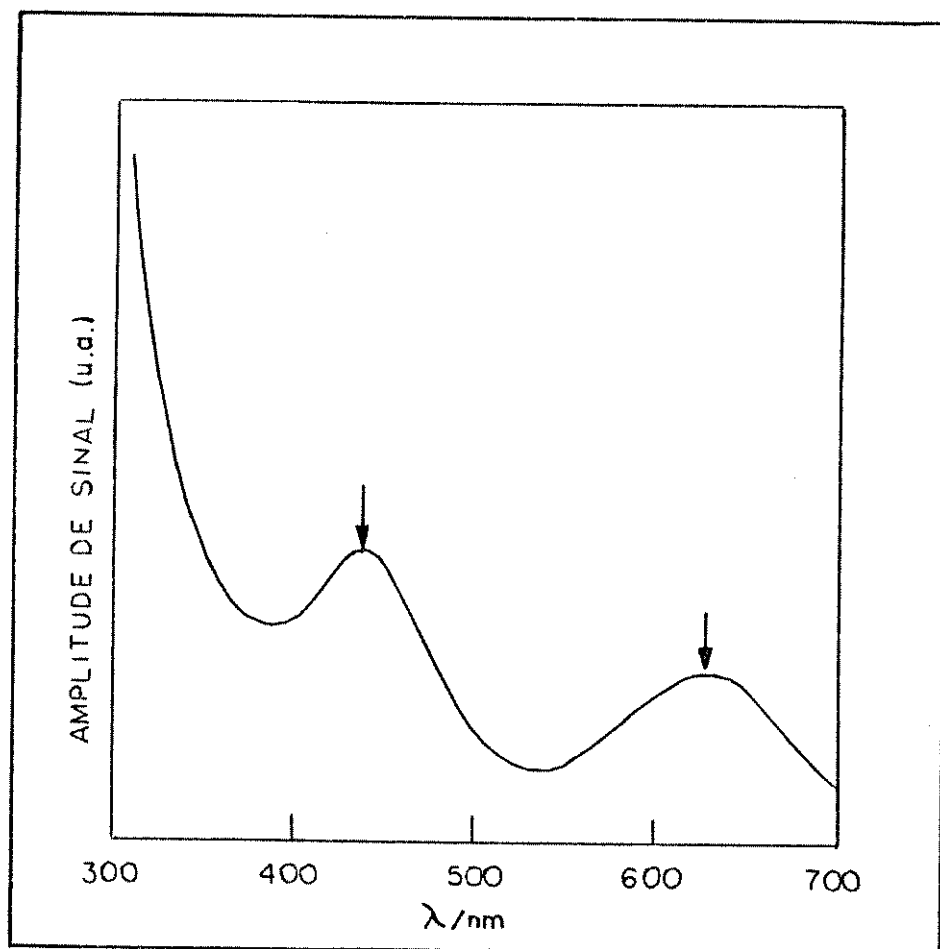


Figura 16: Espectro fotoacústico do cromossilicato Cr-30 recém-sintetizado.

IV.2. Metalossilicatos Calcinados

IV.2.1. Técnicas Básicas

Os metalossilicatos foram calcinados a 420°C , por 48 horas, ao ar. Os cromossilicatos passam de verdes ou brancos para amarelos e os ferrissilicatos de branco ou bege para amarelo ou marron-claro, dependendo da concentração de ferro ou cromo no cristal.

A cristalinidade do material após a calcinação foi avaliada pela absorção no infravermelho e os resultados, juntamente com as bandas observadas estão na Tabela 7. Em todos os metalossilicatos calcinados, observamos novamente uma banda em $624\text{--}627\text{ cm}^{-1}$ que poderia ser atribuída à presença de α -cristobalita⁴². Entretanto o difratograma de raios-X não indica, em nenhum caso, a presença dessa fase.

Modificações significativas são observadas na região de menor número de onda da banda de 1090 cm^{-1} (Figura 17). Nos metalossilicatos recém-sintetizados, essa região contém bandas que podem ser atribuídas à estiramentos dos grupos SiOH e SiF. Essas bandas têm sua intensidade bastante reduzida com a calcinação, o que de certa forma confirma a tentativa de atribuição.

As espécies responsáveis pelo estiramento SiF podem ser unidades Si-F-Si, presentes na estrutura, representando a incorporação de fluoreto em lugar de oxigênio como ponte entre dois cátions Si(IV), ou espécies SiF_6^{-2} nas cavidades, na forma de sais de sódio ou amônio. Com a calcinação, estas espécies, tanto estruturais como ocluídas nas cavidades, podem ser eliminadas como compostos voláteis de silício e flúor.

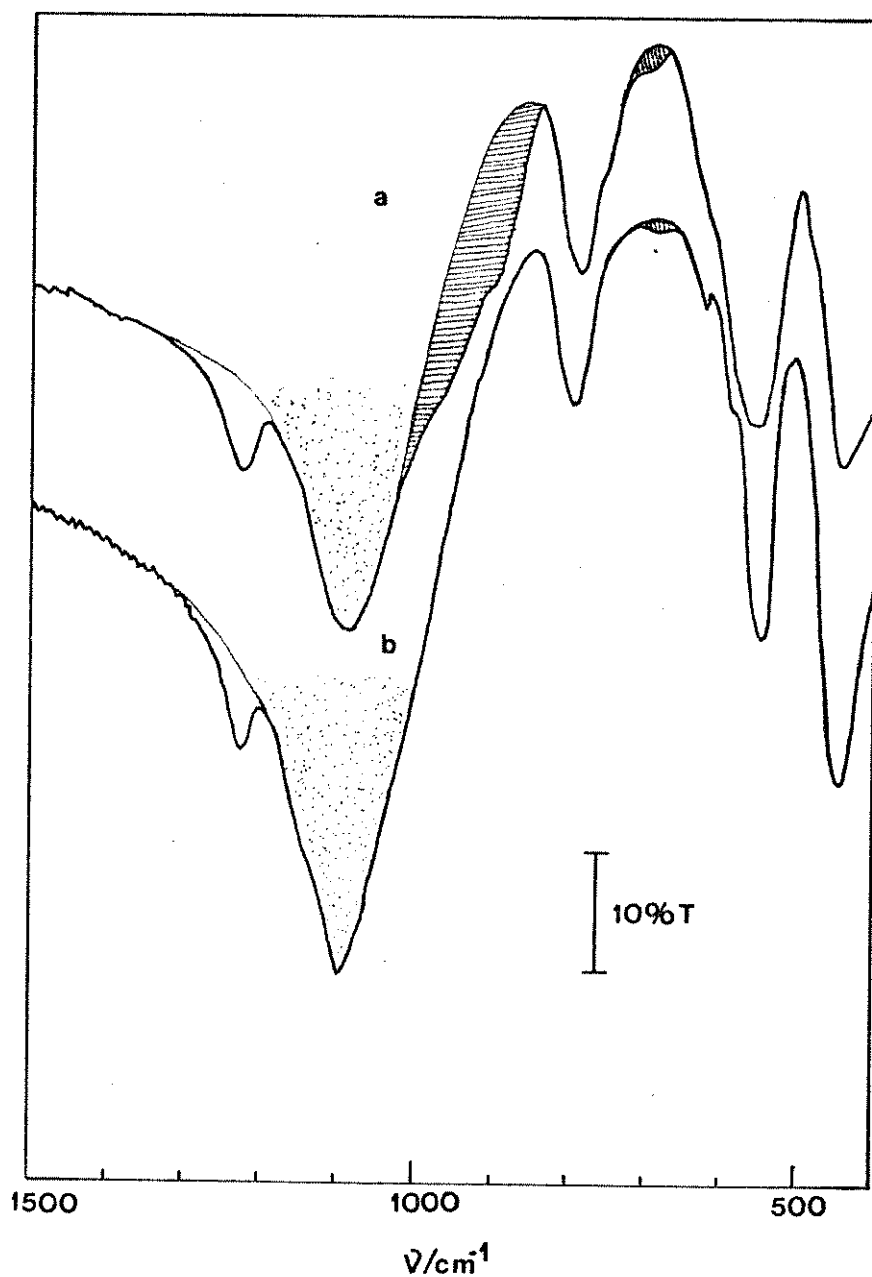


Figura 17: Espectros MID-IR do cromossilicato Cr-100, a. recém-sintetizado, b. calcinado. Estão destacadas as regiões de ν_a (Si-O-Si), pontilhada, de ν_s (Si-O-M), destacada com traços verticais, e a região atribuída tentativamente às vibrações Si-OH e Si-F, enfatizada com traços horizontais.

O aquecimento da amostra provoca também o condensação de sítios silanol vicinais, com a eliminação de água. A existência de bandas acima de 3600 cm^{-1} após a calcinação devem referir-se a sítios silanol isolados, gerados pela eliminação de fluoreto estrutural ou grupos hidroxila gerados pela decomposição de íons amônio que compensam a carga de um sítio substitucional.

Desse modo, esses grupos podem ser eliminados com a calcinação tornando o espectro mais parecido com aquele de um zeólito ZSM-5. Devemos ressaltar que as bandas atribuídas a estiramentos simétricos (Si-O-M), Figura 17, permanecem após a calcinação e não têm nenhuma banda correlata no espectro do zeólito ZSM-5 padrão, onde nem ferro, nem cromo(III) estão presentes.

Os estiramentos assimétricos do tetraedro, em aproximadamente 1090 cm^{-1} , deslocaram-se para maiores números de onda com a calcinação. Isto pode significar o deslocamento do metal de transição da estrutura para as cavidades¹⁴, tal como acontece nos zeólitos Y ultraestáveis. Contudo, a banda em 680 cm^{-1} permanece sem alteração da intensidade. As demais técnicas indicam que não existe eliminação de íons M^{III} estruturais. Esse fenômeno não é tampouco regido por variação de massa dos átomos envolvidos nessa vibração, porque a calcinação não promove inclusão de átomos diferentes daqueles já existentes na estrutura, portanto, esse efeito é possivelmente causado pela mudança em ângulos ou força de ligação no tetraedro TO_4 .

A calcinação promove condensação de grupos silanol vicinais e eliminação de compostos voláteis de silício e flúor das cavidades e/ou estrutura. O principal efeito da remoção desses grupos é uma reorganização da cela cristalina que pode se refletir em variação dos ângulos T-O do tetraedro TO_4 e em um deslocamento dessa vibração para maiores números de onda.

Tabela 7: Estiramentos simétrico (ν_s) e assimétrico (ν_a) dos grupos $-(\text{Si-O-Si})_n-$ e $-(\text{Si-O-M})_n-$, M = Fe ou Cr, razões A_{450} / A_{550} e demais bandas de absorção no infravermelho observadas para os metalossilicatos calcinados^a.

Amostra	$\frac{A_{450}}{A_{550}}$	$\nu_s (\text{SiOSi})$	$\nu_s (\text{SiOM})$	$\nu_a (\text{SiOSi}),$ $\nu (\text{TO}_4)$	Outras Absorções
Fe-200	0,66	800	688	1228, 1097	1136, 880, 627.
Fe-100	0,76	801	686	1228, 1097	3670, 1000, 627.
Fe-60	0,81	797	688	1226, 1098	3670, 624.
Fe-50	0,50	798	688	1224, 1091	3670, 1000 624.
Fe-30	0,70	800	690	1229, 1095	3680, 990, 624.
Cr-100	0,81	796	689	1229, 1095	3650, 880, 626.
Cr-50	0,79	799	691	1229, 1095.	3680, 944, 893, 627.
Cr-30	0,82	797	680	1231, 1101	3642, 890, 624.

^a Absorções reportadas em cm^{-1} .

A partir dos difratogramas de raios-X, obtivemos os parâmetros e volume da cela cristalina, utilizando o mesmo procedimento para os metalossilicatos recém-sintetizados. Esses valores são importantes por que uma redução significativa no volume da cela unitária indica a expulsão do metal de transição do esqueleto zeolítico. Os valores obtidos estão na Tabela 8.

Tabela 8: Volumes de cela unitária obtidos a partir dos difratogramas de raios-X (V_{RX}), e simetria da cela cristalina dos metalossilicatos calcinados.

Amostra	$V_{RX} / 10^3 \text{ \AA}^3$	Simetria da Cela Unitária
Fe-30	$5,40 \pm 0,05$	Ortorrômbica
Fe-50	$5,43 \pm 0,07$	Ortorrômbica
Fe-60	$5,42 \pm 0,05$	Ortorrômbica
Fe-100	$5,3 \pm 0,2$	Ortorrômbica
Fe-200	$5,43 \pm 0,01$	Ortorrômbica
Cr-30	$5,43 \pm 0,03$	Monoclínica- $\beta = 90,39^{oa}$
Cr-50	$5,36 \pm 0,03$	Monoclínica- $\beta = 88,75^{oa}$
Cr-100	$5,38 \pm 0,09$	Monoclínica $\beta = (88,85 \pm 0,98)^{o b}$

^a Obtido em uma determinação somente. ^b Média de três determinações.

^c Valores encontrados para a silicalita: $V_{RX} = 5,29 \times 10^3 \text{ \AA}^3$, $\beta = 90,80^\circ$ ¹.

A comparação dos dados da Tabela 8 com os valores obtidos para os silicatos recém-sintetizados (Tabela 1) nos levam à conclusão que, dentro do desvio, os volumes de cela unitária são os mesmos: não há expansão ou contração. Deste modo, não podemos afirmar, seguramente, que existe expulsão de cromo ou ferro da estrutura zeolítica.

Por outro lado, se compararmos os valores de volume de cela unitária dos metalossilicatos calcinados, com aqueles obtidos com a formula de Bellussi¹⁰, supondo que somente o Al(III) foi incorporado à estrutura (Tabela 2), observaremos que, mesmo dentro do desvio, os volumes de cela unitária dos metalossilicatos

calcinados, com exceção de Fe- e Cr-100, são maiores do que os volumes calculados no caso de somente o alumínio indicado pela análise elementar, fosse incorporado. Portanto, essa diferença reflete a incorporação de cromo e ferro ao esqueleto zeolítico.

IV.2.2. Propriedades Ópticas, Térmicas e Magnéticas dos Metalossilicatos Calcinados

IV.2.2.1. Ressonância de Spin Eletrônico

A ressonância paramagnética eletrônica dos ferrissilicatos calcinados não apresenta diferenças quando comparada àquela das amostras recém-sintetizadas, porém essa já não é a situação encontrada nos cromossilicatos. A Figura 18 mostra os espectros ESR e MID-IR do cromossilicato Cr-30, calcinado ao ar, em 420 e 570°C. Os espectros 18b mostram que a 420°C por 24 horas, o metalossilicato conserva a estrutura zeolítica (MID-IR) e apresenta uma pequena diminuição da banda em $g \cong 2,0$, mostrando que as espécies de Cr(III) nas cavidades foram oxidadas em alguma extensão. A 570°C (Figura 18c) a estrutura zeolítica não existe mais porém alguns sítios de Cr(III) permanecem, parece ainda existir alguns sítios A, o que comprova a estabilidade desse tipo de sítio à oxidação. O desaparecimento do sítio B nessas condições mostra que esse é uma situação menos estável do que aquela experimentada pelos átomos de Cr(III) no sítios A.

Portanto, se existe eliminação de Cr(III) da estrutura, esse fenômeno ou não é extensivo, ou tem uma cinética muito lenta.

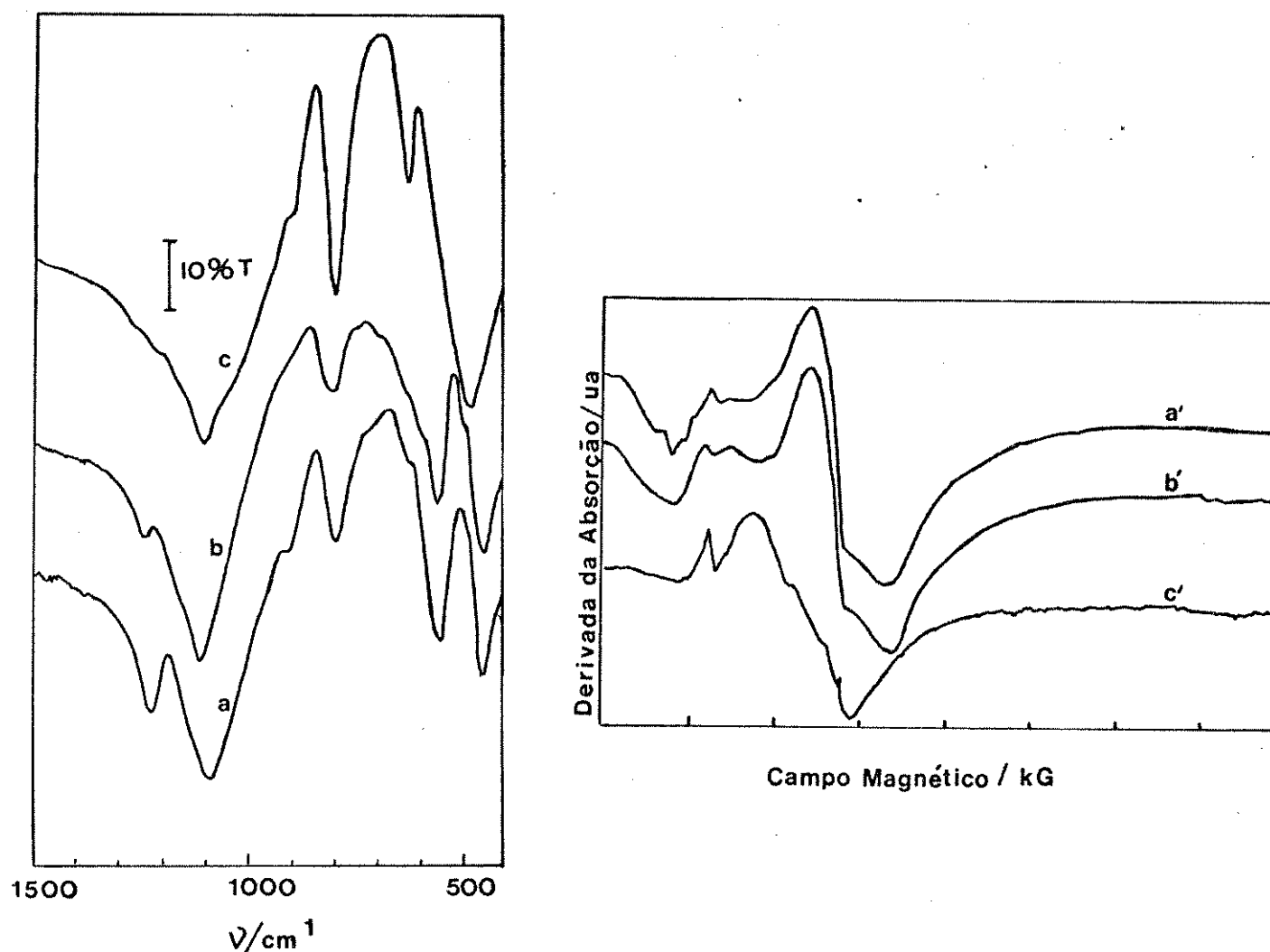


Figura 18: Espectros ESR e MID-IR de a. e a'. Cr-30 recém-sintetizado, b. e b'. Cr-30 calcinado a 420°C , e c. e c'. Cr-30 calcinado a 570°C .

Podemos concluir portanto, que os sítios A e B não são afetados pela oxidação a 420°C . Embora a amostra passe de verde a amarela, a cor característica dos compostos de Cr(VI), somente os sítios da cavidade são oxidados, comprovando, até o momento, que ambos sítios A e B são estruturais ou que são espécies de difícil oxidação, localizadas nas cavidades.

IV.2.2.2. Espectroscopia Fotoacústica

O espectro fotoacústico do cromossilicato Cr-30 recém-sintetizado foi discutido na parte anterior e encontra-se novamente na Figura 19, acompanhado do espectro da mesma amostra após a calcinação por 48 horas, a 420°C .

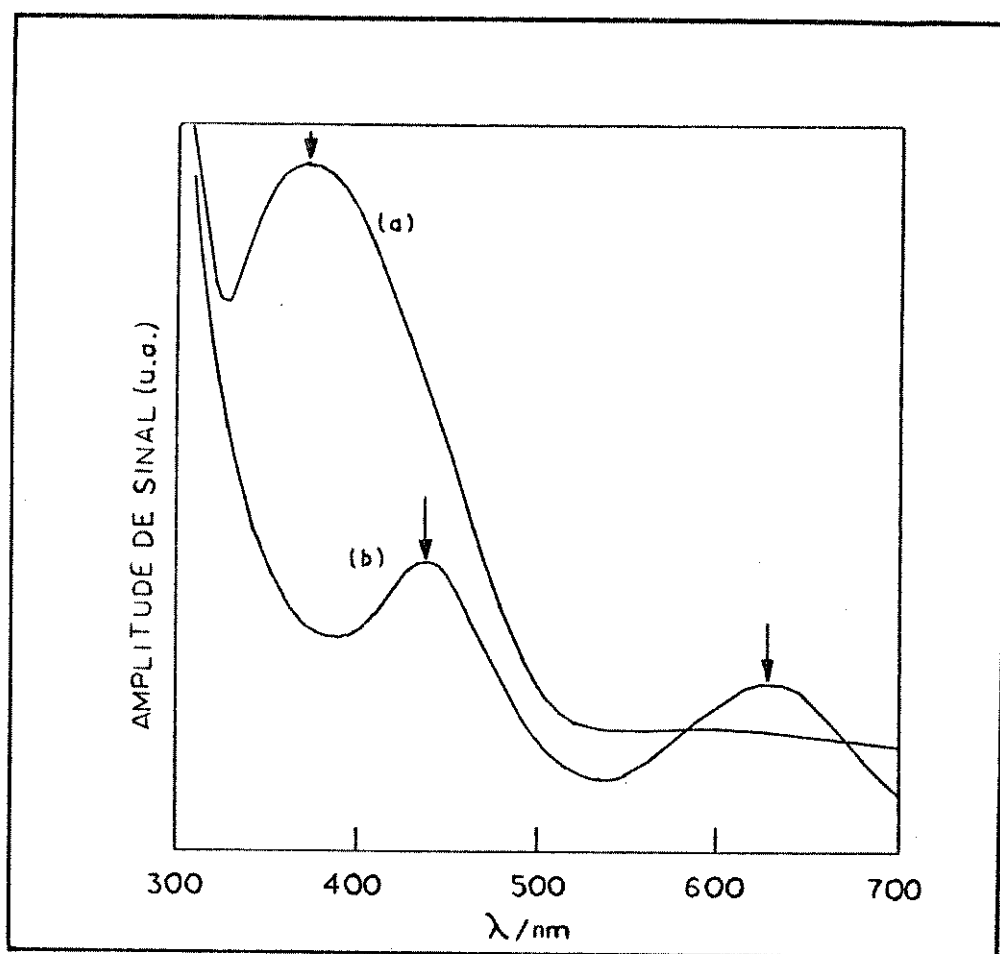


Figura 19: Espectros fotoacústicos do cromossilicato Cr-30, a. calcinado a 420°C por 48 horas, b. recém-sintetizado.

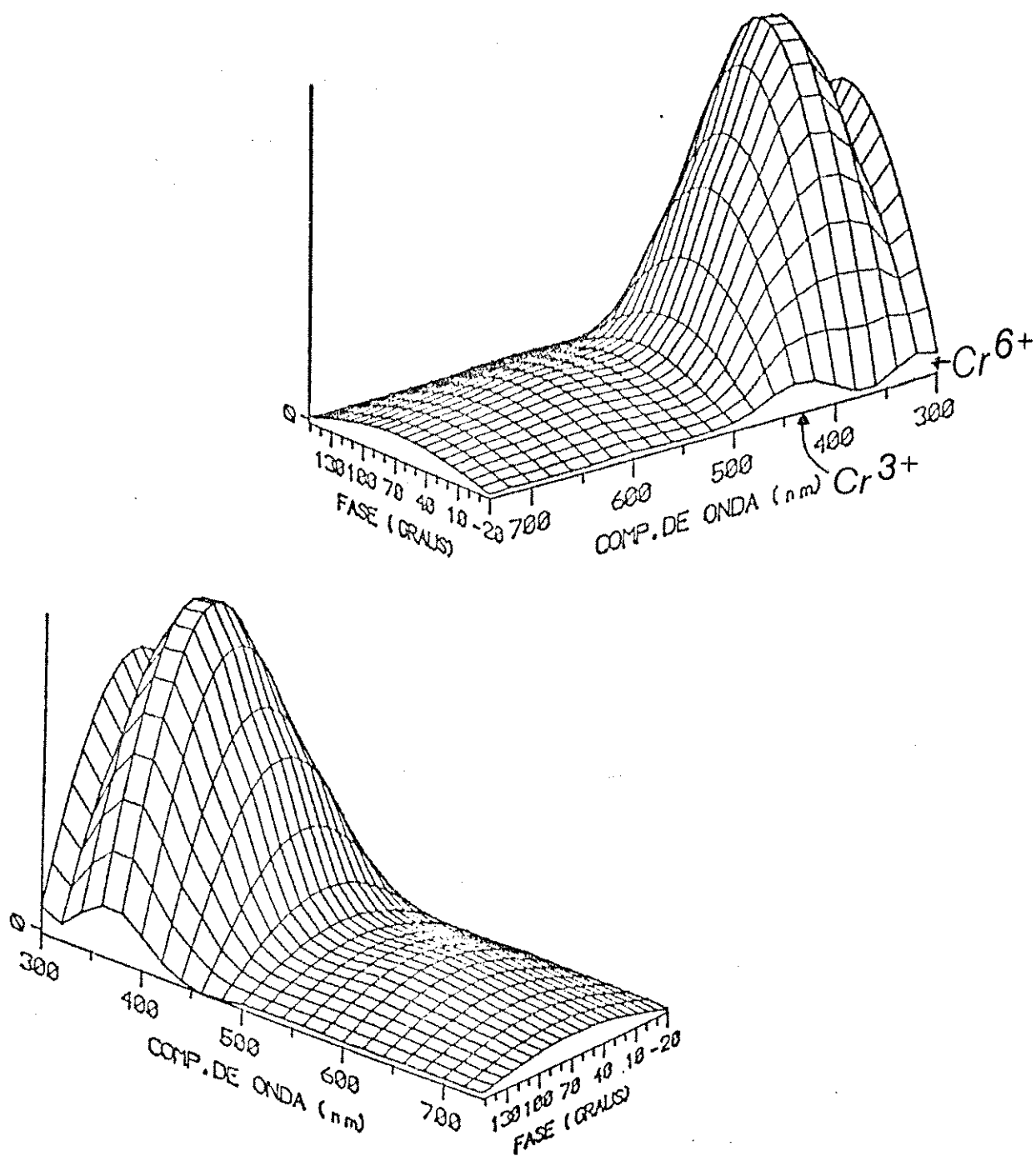


Figura 19c: Espectros ESR do cromossilicato Cr-30 calcinado com separação na fase.

Observamos na Figura 19a que a banda de transferência de carga do Cr(VI) é predominante no espectro do material calcinado, entretanto, no espectro da Figura 19c, o experimento com separação na fase⁴³, percebe-se que ainda existe Cr(III), mesmo após a calcinação. O fato de podermos ter íons Cr(III) após a oxidação comprova a incorporação desse metal à estrutura zeolítica^{36,40}.

Slinkin et al⁴⁴ simultaneamente com Huang et al⁴⁵ reportaram a oxidação de Cr(III) a Cr(V) nas cavidades dos zeólitos H-mordenita e H-ZSM-5, onde o cátion no estado de oxidação (V) é estável sob vácuo. O espectro ESR característico de Cr(V) foi observado após 20 minutos sob O₂, a 300°C, na H-mordenita ou 30 minutos, sob ar seco, a 550°C, no H-ZSM-5. Curiosamente, o mesmo estado de oxidação foi observado quando a temperatura é aumentada a 8°/min até 500°C e mantida nessa temperatura por uma hora. Esses autores observaram o aparecimento de Cr(VI), julgado pelo desaparecimento de todas as linhas no ESR, após pelo menos, quatro ciclos de oxidação/vácuo. No caso dos cromossilicatos preparados nesse trabalho não observamos a presença de Cr(V), somente Cr(VI), provavelmente por causa do longo tempo de oxidação.

Outro aspecto de comparação entre os cromossilicatos e os zeólitos impregnados com Cr(III) e Cr(VI) é a observação de estrutura super-hiperfina no caso dos zeólitos impregnados. Os autores postulam a formação de espécies cromil (Figura 20) com alumínio na esfera de coordenação do Cr(V). Este fenômeno não foi observado por nós.

Ainda confirmando as observações do ESR, após a calcinação, somente Cr(VI) e Cr(III), este último em pequena

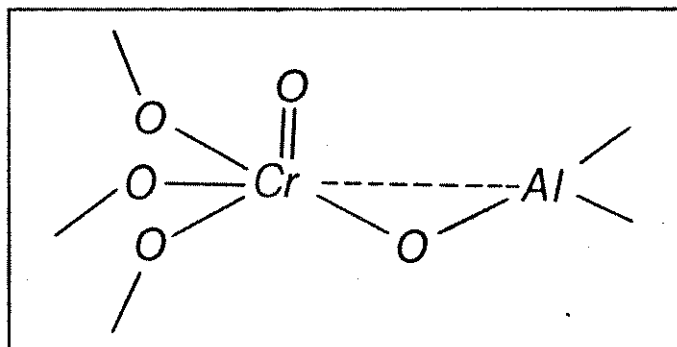


Figura 20: Espécie cromil, responsável pelo aparecimento de estrutura super-hiperfina no espectro ESR de Cr,H-ZSM-5 e Cr,H-mordenita.

O estudo da dependência da fase do sinal fotoacústico com a frequência da radiação indicou que para o cromossilicato, o mecanismo de geração do efeito fotoacústico é a flexão termoelástica. Nesse caso a expressão da fase φ do sinal frontal em função de f , a frequência de modulação⁴⁶ é:

$$\varphi = \varphi_0 + \arctan [a^{-1} f^{-1}]$$

e $a = l (\pi/\alpha)^{1/2}$,

onde l = espessura da amostra

α = difusividade térmica.

Fizemos quatro séries de medidas variando a frequência de modulação da luz incidente e ajustamos os dados à equação acima, obtendo desse modo, os seguintes valores de difusividade térmica:

$$\alpha_{\text{Cr}}^{\text{VI}} = (0,0382 \pm 0,0014) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{Cr}}^{\text{III}} = (0,0415 \pm 0,0023) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Esses dados foram utilizados para determinação do comprimento de absorção óptica, β .

Depois da absorção da radiação, o tempo que cada centro absorvedor, Cr(III) e Cr(VI) na amostra calcinada ou somente Cr(III) na amostra recém-sintetizada, leva para gerar calor é finito. Esse tempo de relaxação não-radiativo, τ , é característico de cada centro absorvedor nessa amostra. Gerado o calor, esse vai difundir-se pela amostra podendo, ou não, atingir a sua superfície e contribuir ao sinal fotoacústico. Esse é o tempo de difusão térmica, τ_β , dentro do comprimento de absorção β .

Os mesmos dados de variação da fase do sinal fotoacústico com a frequência de modulação da radiação foram utilizados para determinar o tempo de relaxação não-radiativo, e o tempo de difusão térmica.

No caso da expansão térmica, os dados ajustam-se à equação:

$$\varphi = -\pi/2 - \arctan(f \tau) - \arctan[(2 f \tau_\beta)^{1/2} - 1]^{-1}$$

A Tabela 9 contém os valores obtidos para Cr(III) na amostra recém-sintetizada e Cr(III) e Cr(VI) na amostra calcinada.

Podemos observar que, exceto para uma pequena faixa de sobreposição, a difusão térmica via Cr(III) é, em média, mais lenta na amostra calcinada do que na amostra recém-sintetizada, enquanto este íon relaxa não-radiativamente, em média, mais rapidamente na presença de Cr(VI) do que na amostra recém-sintetizada, onde só existe Cr(III). Ainda mais, o tempo de difusão térmica de Cr(VI) é menor do que o Cr(III) na amostra calcinada. Baseados nesses fatos, o resultado final é que o óxido de cromo (VI), contido nas cavidades

Tabela 9: Tempo de relaxação não-radiativa, τ , tempo de difusão térmica, τ_{β} , e comprimento de absorção óptica, β , de Cr(III) e Cr(VI) em amostras de cromossilicato recém-sintetizado e calcinado.

Amostra	λ / nm	τ / ms	τ_{β} / ms	β / cm ⁻¹
Recém-Sintetizada	440	2,70 ± 0,35	0,453 ± 0,051	230 ± 9
	640	2,17 ± 0,12	0,540 ± 0,044	211 ± 15
Calcinada	380	2,26 ± 0,09	0,481 ± 0,018	233 ± 9
	440	2,29 ± 0,08	0,506 ± 0,025	227 ± 10
	640	2,02 ± 0,15	0,617 ± 0,025	208 ± 8

é o responsável pela difusão de calor na amostra, difundindo inclusive o calor gerado pelo decaimento não-radiativo do Cr(III) em sítios estruturais.

Se considerarmos que o Cr(III) está diluído em uma matriz de sílica, isto é, cada íon está distante dos demais íons cromo, e que a matriz é dielétrica, não causa surpresa que os íons estruturais utilizem as espécies óxido de cromo (VI) para difundir o calor gerado na relaxação.

IV.3. Metalossilicatos Trocados Ionicamente e Calcinados

Algumas amostras de ferri- e cromossilicatos foram trocadas ionicamente em soluções aquosas de ácidos clorídrico (Cr) ou nítrico (Fe). O ferrissilicato foi tratado também em solução

aquosa de citrato de sódio e cloridrato de hidroxilamina⁴⁷. O segundo tem a função de reduzir Fe(III) a Fe(II) que é então complexado pelo citrato e extraído das cavidades.

Esses dois procedimentos têm a função de trocar Fe(III) e Cr(III) por prótons ou sódio e atuar sobre as espécies óxido de ferro e cromo(III), neutras.

As amostras, de um modo geral, tem uma cor bem mais clara após cinco ciclos de troca ou tratamento, do que inicialmente, o que, de certo modo, comprova a efetividade do processo. Esse efeito é bastante evidente no caso dos ferrissilicatos. Esses materiais são descritos na literatura como sólidos brancos e que, em nossas sínteses são, algumas vezes amarelados. A troca iônica os torna brancos.

A observação mais interessante com relação à cor ocorre com a calcinação. O cromossilicato recém-sintetizado e calcinado apresenta coloração amarela, cuja intensidade depende da quantidade de cromo no cristal. O mesmo cromossilicato trocado e calcinado retém a cor verde. Este fato comprova, mais uma vez, que os sítios de Cr(III) oxidados são aqueles não-incorporados à estrutura e que, portanto podem ser extraídos com ácido clorídrico. Ainda, a retenção da cor verde mostra que após a troca iônica algum Cr(III) permaneceu.

Não observamos diferenças entre os espectros MID-IR das amostras trocadas, em relação às amostras recém-sintetizadas, tanto a cristalinidade como a posição e intensidade relativa das bandas não se alterou. Merece atenção o fato de que as bandas correspondentes a Si-OH ($\cong 1100\text{ cm}^{-1}$) também não desaparecem, o que suporta esta atribuição.

Por outro lado, a calcinação das amostras trocadas provoca o mesmo tipo de modificação observada nos espectros das amostras calcinadas, antes de sofrerem troca iônica: desaparecem ou diminuem de intensidade significativamente as bandas atribuídas a SiOH e SiF, em cerca de 1100 cm^{-1} , e não existe modificação na banda atribuída à ν (Si-O-M) em cerca de 680 cm^{-1} .

Quanto à difração de raios-X de pó, os difratogramas das amostras trocadas e calcinadas são iguais àqueles obtidos na calcinação, antes da troca iônica.

Essas observações não causam surpresa uma vez que essas duas técnicas não são sensíveis à presença de espécies óxido metálico, que são as espécies atingidas pelas trocas iônicas.

Novamente, a espectroscopia paramagnética eletrônica será a técnica a revelar aspectos detalhados das modificações ocorridas.

A Figura 21 mostra o espectro de ESR da amostra Cr-100 recém-sintetizada (Figura 21 a) e após três ciclos de troca iônica com HCl (Figura 21 b). As modificações são bastante evidentes: o sítio em $g = 2,08$, óxidos e sítios de troca iônica, diminuiu consideravelmente com esse tratamento, o sítio B desapareceu do espectro e o sítio A ficou ainda mais evidente, porque a linha em $g = 2,08$ diminuiu.

O sítio A, além de mais evidente, sofreu um deslocamento dos valores de g (Tabela 10), isso indica que a razão de distorções também se modificou com a extração das espécies óxidos e troca iônica por H^+ dos sítios de Cr(III) balanceadores de carga.

Tabela 10: Valores de g e amplitude relativa das linhas obtidas na deconvolução dos espectros ESR de Cr-100 recém-sintetizado e trocado ionicamente.

Amostra	Sítio A	Sítio B
Cr-100 recém-sintetizado	$g_x = 4,49$	2,00
	$g_y = 2,65$	1,67
	$g_z = 1,66$	1,66
	Amplitude = 1,50	5,23
Cr-100	$g_x = 6,45$	-
	$g_y = 2,58$	-
	$g_z = 0,99$	-
	Amplitude = 1,58	-

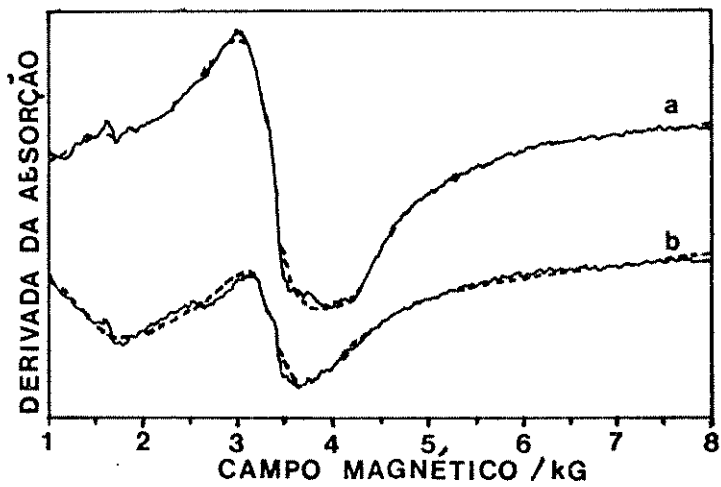


Figura 21: Espectros ESR do cromossilicato Cr-100, a. original, b. após três trocas iônicas com HCl.

Assim sendo, concluímos que o tratamento em solução ácida remove as espécies óxido de cromo(III) e provavelmente troca os íons Cr(III) de balanceamento de carga, por H^+ . Esse tratamento remove também um dos sítios estruturais, o sítio B. Julgamos que esse sítio fazia parte da estrutura por não termos observado seu desaparecimento do espectro, com a calcinação, entretanto, a remoção desse sítio com o tratamento em solução ácida, nos leva a concluir que essas espécies têm baixa simetria, são de difícil oxidação, porém localizam-se nas cavidades, não fazem parte da estrutura.

IV.4. α -Cristobalitas Preparadas a Partir dos Metalossilicatos

Nossos estudos mostraram que os metalossilicatos são termicamente muito mais sensíveis do que os zeólitos ZSM-5 e silicalita,

Os cromo- e ferrissilicatos começam a sofrer um colapso de estrutura acima de $450 - 500^{\circ}C$, formando α -cristobalita, um polimorfo do quartzo. Um silicato preparado pela mesma rota sintética, com grande quantidade de sódio na forma de sais nas cavidades, porém sem cromo ou ferro, começa a sofrer essa transformação já a $420^{\circ}C$, isto é, na temperatura utilizada para a calcinação do direcionador orgânico.

A cristobalita é mais conhecida como o produto da transformação do quartzo em altas temperaturas ($1470^{\circ}C$), e tem pequena capacidade de troca iônica⁴⁸ devido a uma substituição isomórfica limitada na estrutura. Entretanto, essa estrutura possui sítios de troca iônica capazes de abrigar cézio e rubídio, ao contrário do quartzo, que aceita lítio e sódio e da tridimita que troca sódio e potássio, somente.

O polimorfo α é considerado uma forma com defeitos da β -cristobalita que é a forma mais organizada. Esses defeitos, do tipo dislocação, são causados justamente pela presença de cátions. Assim sendo, a α -cristobalita é também conhecida na literatura como a forma da cristobalita que apresenta desordem⁴⁸.

A primeira questão que se coloca ao se analisar a transformação dos metalossilicatos tipo pentasil em α -cristobalita, se relaciona às mudanças estruturais que estariam envolvidas nesta evolução.

A α -cristobalita é constituída de anéis de seis tetraedros (SiO_4) onde, eventualmente, átomos de silício foram isomorficamente trocados por um metal trivalente (Figura 22)⁴⁹. Assim, essa transformação deve envolver a ruptura de uma ligação Si-O do anel pentasil e a inclusão, em um sistema anelar, do tetraedro adjacente da unidade de construção secundária MFI. Isso gera o anel de seis membros característico da cristobalita (Esquema 2).

Esquema 2



Estrutura de construção secundária 5-1 dos zeólitos tipo pentasil ou MFI.

Unidade de construção das α - e β -cristobalita

O arranjo de anéis da α -cristobalita é o mesmo do gelo tipo I_c, VII e VIII (Figura 23).

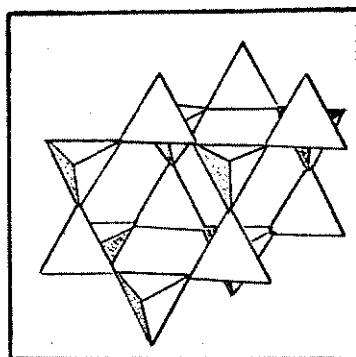


Figura 22: Esquema estereotópico mostrando a estrutura da α -cristobalita.

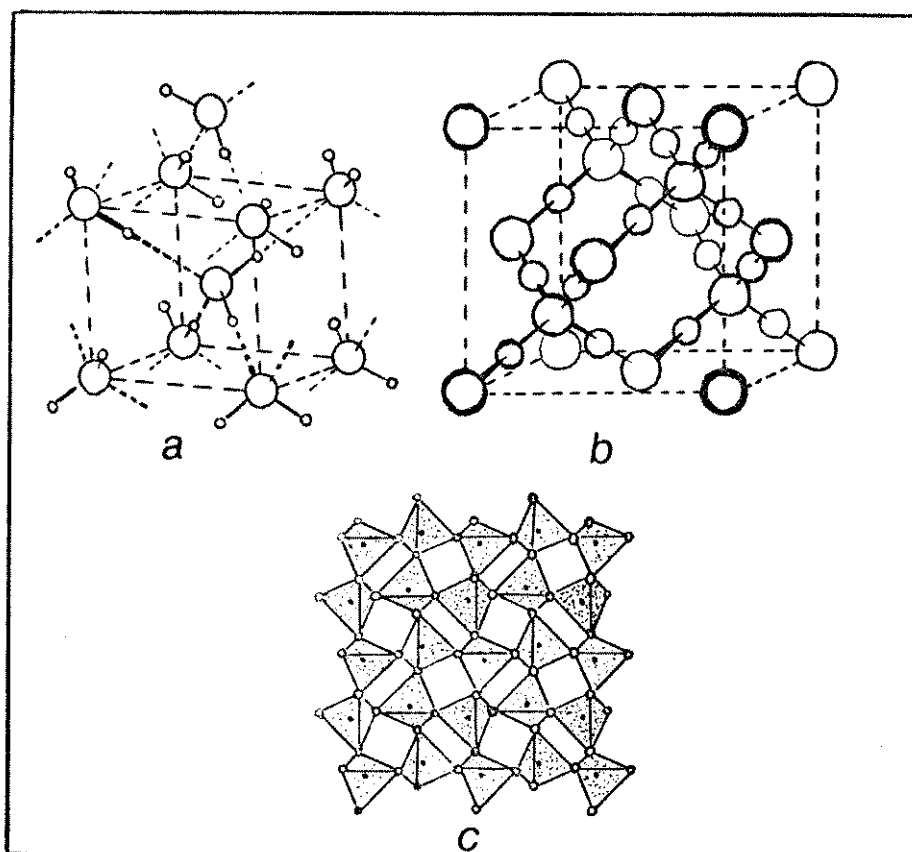


Figura 23: a. Estrutura do gelo VIII, b. estrutura da cristobalita, c. estrutura da α -cristobalita na projeção (1 1 0).

Além de ocorrer na natureza, em rochas efusivas⁴⁸, a α -cristobalita forma-se a partir da mordenita sintética⁵⁰ acima de 1100°C, do zeólito tipo ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30, 60 \text{ e } 120$) acima de 1300°C⁵¹ e das silicalitas I e II, entre 800 e 1100°C⁵². A preparação de α -cristobalita a partir de metalossilicatos zeolíticos foi reportada somente por Rurem *et al*⁵³. Esses autores estudaram a síntese de peneiras moleculares contendo Ga, In, terras raras, Ge, Sn, Ti(IV), Ti(III), Zr, V(V), V(IV), V(III), Cr, Mo, W, Mn e Fe e reportaram que somente os vanadossilicatos, V(III) e V(IV), transformam-se em α -cristobalita em 500°C. Os demais metalossilicatos resistem até acima de 1000°C.

A cristobalita também forma-se na síntese de aluminossilicatos altamente silícicos, se o produto cristalino for deixado em contacto com a água-mãe, em pH alto, por um longo período de tempo. Se a concentração de alumínio no sistema cristais-água-mãe for alta, em lugar da cristobalita obtém-se analcima⁵⁴.

A adição de NaCl ao gel de síntese do zeólito NU-4 também favorece a co-cristalização da α -cristobalita⁵⁵.

A α -cristobalita preparada a partir dos metalossilicatos sob estudo, foi caracterizada por difração de raios-X⁶⁸ e absorção na região do infravermelho⁵⁴.

A absorção na região do infravermelho é particularmente útil na identificação da fase formada, α - ou β -cristobalita. O primeiro polimorfo tem duas bandas, em 622 e 1200 cm^{-1} , que não existem na β -cristobalita. Essas bandas podem deslocar-se de poucos números de onda conforme o método de preparação, assim como as bandas de estiramento assimétrico $-(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})_n-$. Ainda, a banda de deformação $-(\text{O}-\text{Si}-\text{O})_n-$, que nos zeólitos e peneiras moleculares aparece em 450 cm^{-1} , nas cristobalitas desloca-se para 480 cm^{-1} (Figura 24).

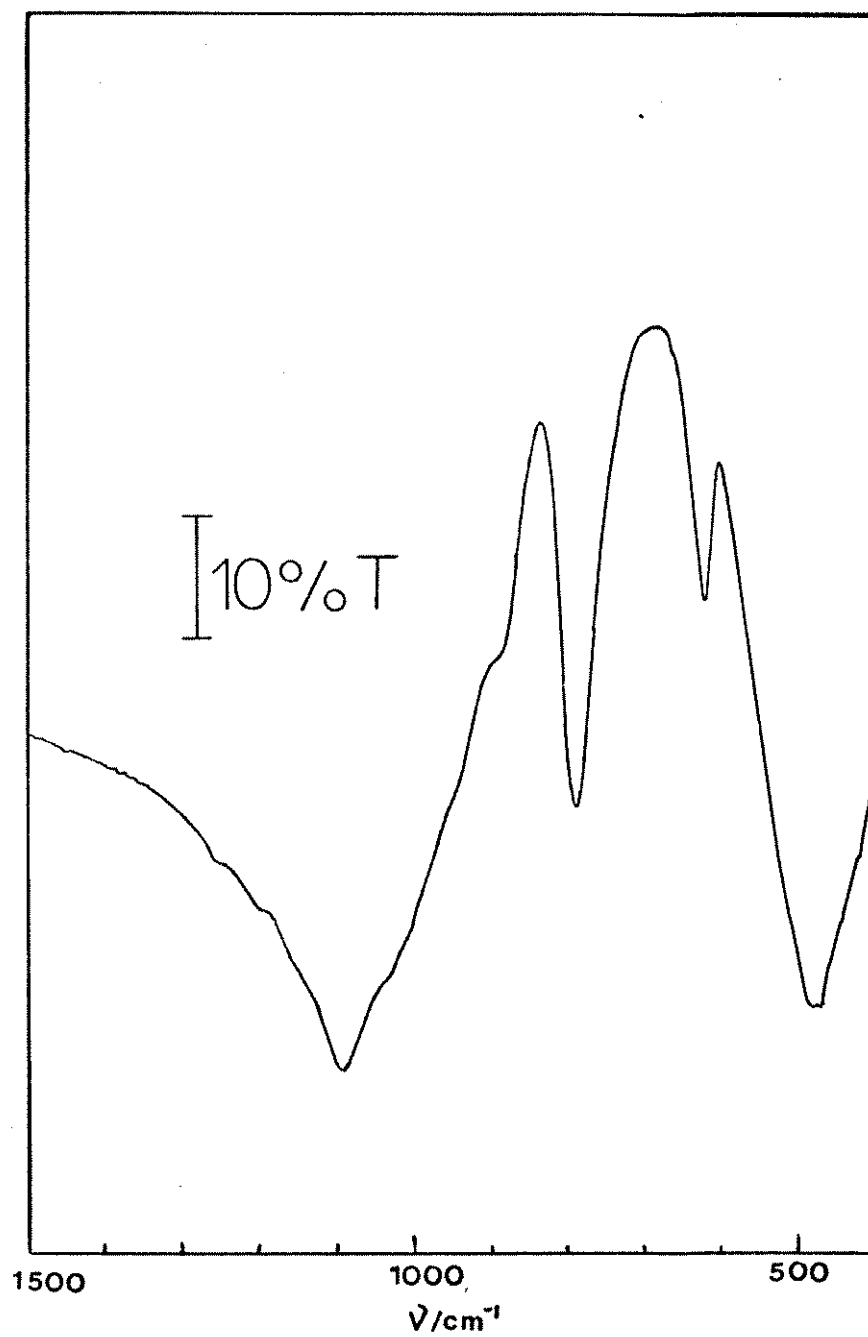


Figura 24: Espectro MID-IR da cromo-cristobalita preparada a partir do cromossilicato Cr-30.

A α -cristobalita apresenta cela unitária tetragonal, grupo espacial $P4_12_12$ ⁵⁷. Devido à geometria da cela unitária, os difratogramas de raios-X são de fácil identificação e interpretação dada sua grande simplicidade (Figura 25). As difrações com índices de Miller (1 0 1), (1 1 1), (1 0 2) e (2 0 0) foram utilizadas para determinação dos parâmetros da cela cristalina. Os resultados obtidos estão na Tabela 11. Para comparação, a Tabela 11 contém também os parâmetros de cela unitária de outros compostos que cristalizam-se na estrutura da cristobalita.

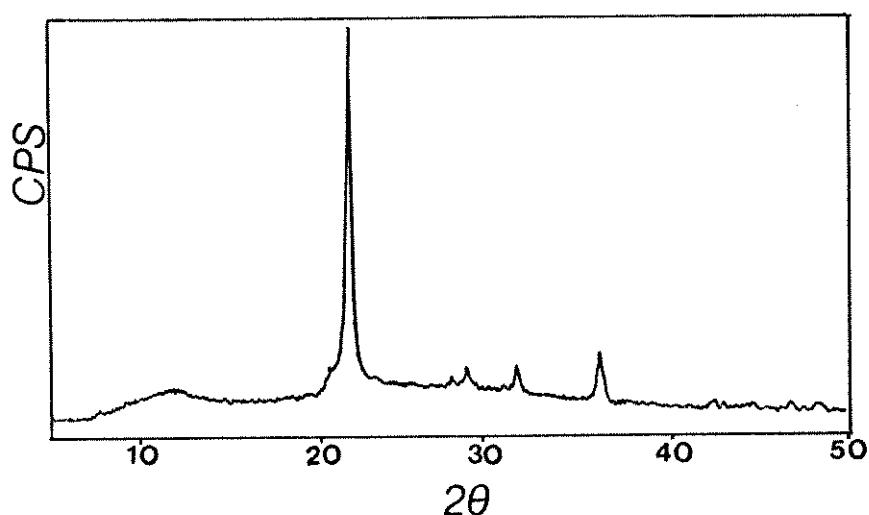


Figura 25: Difratograma de raios-X da cromo-cristobalita preparada a partir do cromossilicato Cr-50.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 11, observamos que apenas a ferri-cristobalita apresenta valores de parâmetros de cela cristalina e volume muito diferentes dos outros dois produtos. Não podemos afirmar para a cromo-cristobalita e para o material preparado a partir do branco, que efetivamente houve incorporação de cromo ou ferro na estrutura da α -cristobalita. Provavelmente, a estrutura é composta de tetraedros $[\text{SiO}_4]$ e tem

cromo e impurezas de ferro e alumínio na superfície externa dos cristais.

Tabela 11: Parâmetros de cela unitária obtidos para as α -cristobalitas.

Origem	a/Å	c/Å	c/a	Volume/Å ³
Cr-30	5,04 ± 0,04	7,1 ± 0,3	1,41 ± 0,07	179,8 ± 10,9
Fe-30	5,05	7,30	1,44	186,2
Branco ^a	5,02 ± 0,03	7,04 ± 0,04	1,39 ± 0,01	177,4 ± 3,2
SiO ₂ ^b	4,978	6,948	1,396	172,17
γ -NaAlO ₂	5,325	7,53	1,414	213,52

^aSilicato zeolítico preparado sem a adição do metal. ^bReferência 57.

Por outro lado, no caso da ferri-cristobalita, possivelmente a estrutura tem tetraedros [FeO₄] e capacidade de troca iônica. O volume da cela unitária da ferri-cristobalita indica que houve incorporação, o que foi confirmado por ESR.

Os espectros de ESR da ferri- e cromo-cristobalita indicam duas situações; no caso do cromossilicato, todo Cr(III) foi oxidado à Cr(VI), e portanto desaparecem do espectro todas as linhas de ressonância. Por outro lado, a análise do espectro da ferri-cristobalita indica a presença de Fe(III) estrutural e óxido de ferro (Figura 26),mostrando que íons ferro (III) substituíram silício (IV) na estrutura, formando um tipo de estrutura estável até 800°C.

Tentamos observar a transição $\alpha \rightarrow \beta$ -cristobalita por DSC, porém, como pode ser observado na Figura 27, nenhuma transição de

fase foi observada. Como essa transição envolve uma organização da estrutura, supomos que a presença de óxidos e metais diferentes de silício no material, impedem a organização da estrutura na forma como é observado na β -cristobalita puramente silícica.

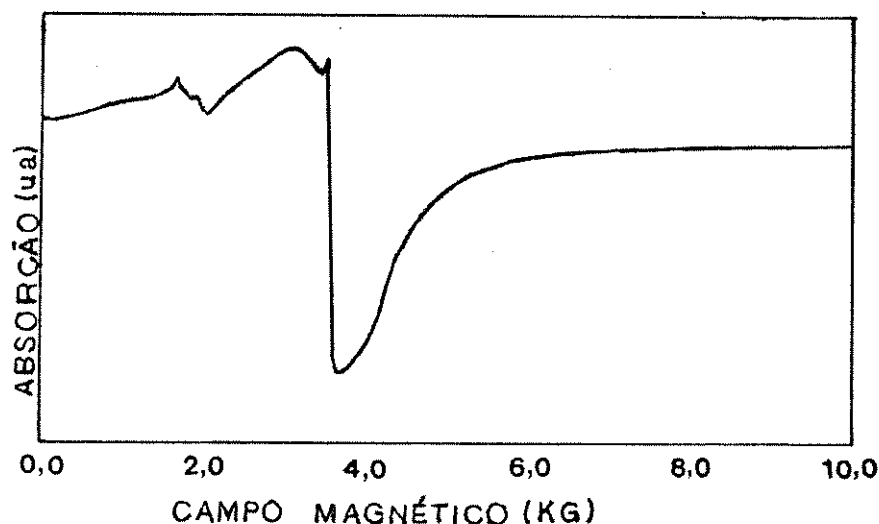


Figura 26: Espectros ESR da ferri-cristobalita preparada a partir do ferrissilicato Fe-30.

Quando compara-se o processo descrito, de transformação de peneiras moleculares em cristobalita, com o que já foi reportado na literatura^{50,53}, observamos que os metalossilicatos preparados nesse trabalho apresentam uma temperatura de transformação mais baixa do que aquelas reportadas para zeólitos ZSM-5, mordenita e silicalita, porém comparável àquela observada para o vanadossilicato (550°C)⁵³. Devemos ressaltar ainda, que Rurem et al⁵³ prepararam diversas peneiras moleculares, contendo inclusive ferro e cromo (III), alegadamente em sítios estruturais, e somente os vanadossilicatos decompuseram-se em temperaturas menores do que 1000°C .

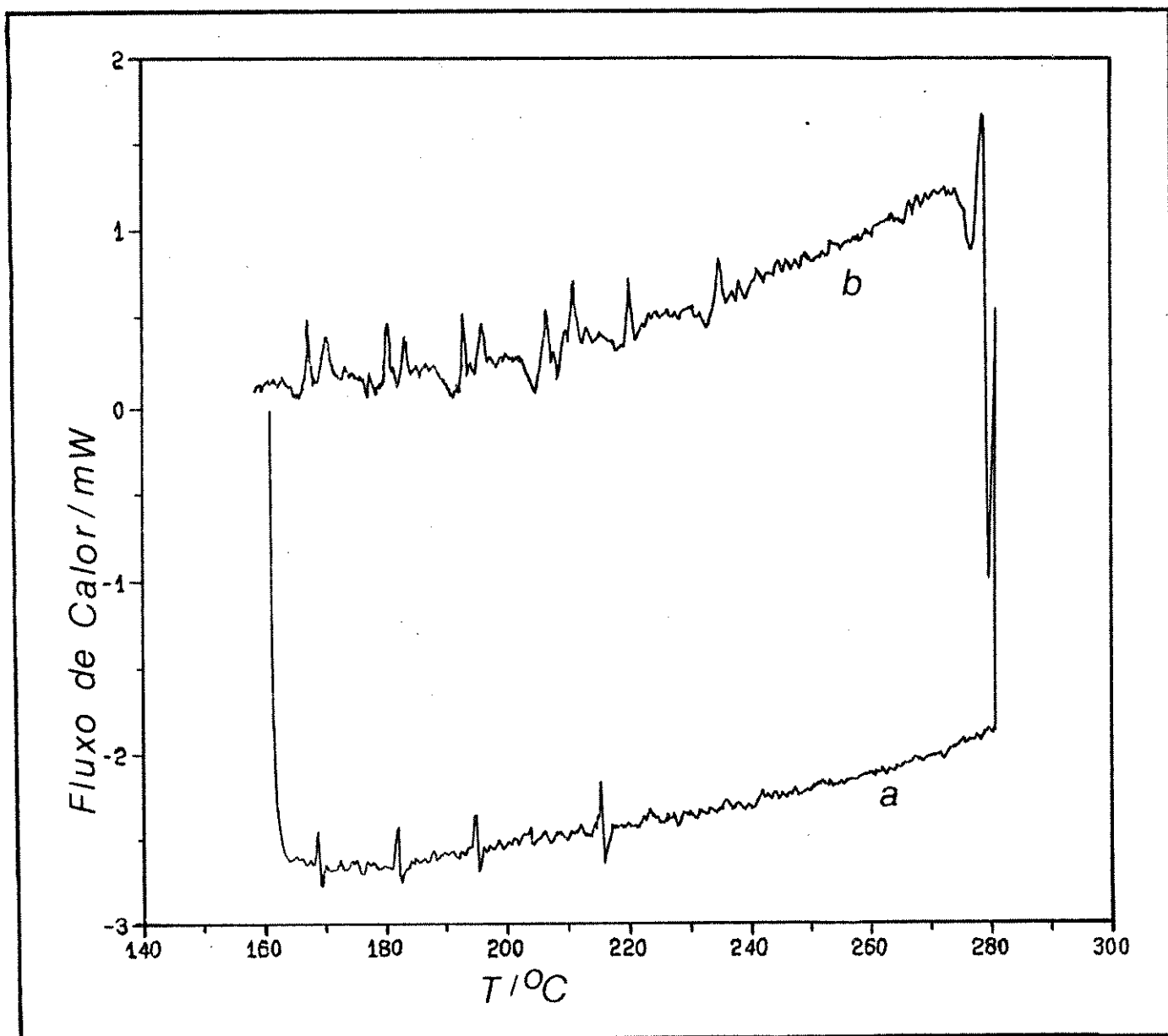


Figura 27: Perfis de calorimetria diferencial de varredura da ferri-cristobalita preparada a partir do Fe-30, velocidade de aquecimento, 3°C/min, a. aquecimento, b. resfriamento na mesma velocidade.

Kulkarni⁵⁸, Chao⁵⁹ e Zhdanov⁵² reportaram que a estabilidade térmica dos silicatos zeolíticos dependia da concentração de cátions sódio de balanceamento de carga da estrutura, presentes no material. A temperatura de transição desses aluminossilicatos para α -cristobalita variava de 720 a 1050°C com a variação da razão $\text{Na}^+ / \text{Al}^{+3}$ de 0,87 a $7,0 \times 10^{-5}$. A base dessas afirmações reside na facilidade de estabilização de uma ligação rompida, com a formação de $-\text{Si}-\text{O}^- \text{Na}^+$. Os autores não examinaram entretanto, a facilidade para criar-se o sítio $-\text{Si}-\text{O}^-$, isto é, a estabilidade térmica da ligação $-\text{Si}-\text{O}-\text{M}-$ ou $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$. Devemos adicionar mais um fator de abaixamento da temperatura da transformação: a composição da estrutura zeolítica.

No caso das amostras branco e Cr-30, a razão $\text{Na}^+ / \text{M}^{\text{III}} > 1$ (Tabela 12) indica que existem nas cavidades, sais de sódio, provavelmente fluoretos. Sinel'nikov⁶⁰ mostrou que a adição de NaOH ao quartzo diminui a temperatura de transição quartzo $\rightarrow$ cristobalita, então, provavelmente os sais nas cavidades funcionam como mineralizadores abaixando a temperatura de transição. O mesmo não acontece com o ferrissilicato e os aluminossilicatos. De acordo com a sequência de razões $\text{Na}^+ / \text{M}^{\text{III}}$, a temperatura de decomposição deveria seguir a ordem,

Branco < Cr-30 < ZSM-5 < Al-33 < Fe-30

A Tabela 12 e o gráfico da Figura 28 mostram que esta não foi a sequência observada, surpreendentemente, o zeólito ZSM-5, que tem inclusive sais de sódio nas cavidades, não sofre transição dentro da faixa de temperaturas disponível para estudo sob as nossas condições experimentais.

Tabela 12: Razões $\text{Na}^+/\text{M}^{\text{III}}$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ e a faixa de temperatura na qual a intensidade do sinal em $2\theta\ 23,1^\circ$ é zero.

Origem	$\text{Na}^+/\text{M}^{\text{III}}^{\text{a}}$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3^{\text{b}}$	B/F ^e	T/ ^o C
Branco	3,78	157,95	4000 (Fe)	p/p	570-700
Cr-30	2,01	146,82	5000 (Fe) 162,5 (Cr)	p/p	570-700
Fe-30	0,81	260,6	80,6 (Fe)	p/p	700-800
Al-33 ^c	0,98	34,3	-	a/a	>900
ZSM-5 ^d	1,34	199,0	7000 (Fe)	p/a	800-900

^a $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al} + \text{Fe} + \text{Cr}$, ^b $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ é a razão sílica/óxido metálico para cada um dos metais entre parênteses. ^c Preparado de acordo com a referência 61. ^d Referência 61. ^e B = boro, F = flúor, p = presente, a = ausente.

Assim sendo, cremos que a composição da estrutura zeolítica é um fator importante na estabilidade térmica dessas peneiras moleculares.

Os elementos boro e flúor, embora não tenham sido quantificados, têm sua presença verificada pela ^{11}B -MAS-NMR ou por MID-IR, sendo que a presença de flúor em peneiras moleculares preparadas através da síntese em meio fluorídrico, já foi mencionada na literatura²⁸.

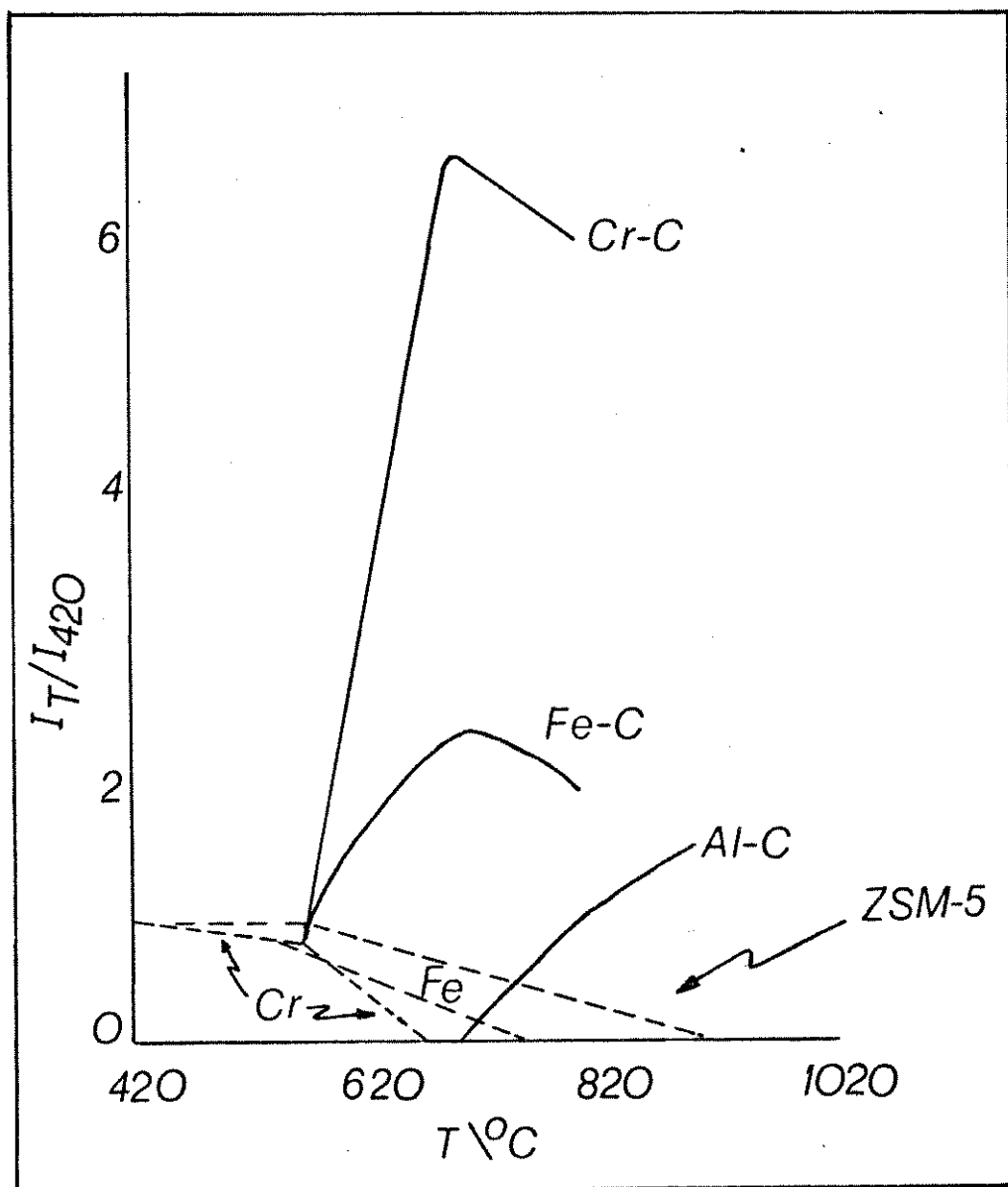


Figura 28: Gráfico da razão da intensidade dos picos em 2θ 21,6 (cristobalita) e $\cong 23,4^\circ$ (metalossilicatos) em relação à intensidade do sinal no difratograma após calcinação a 420°C , versus temperatura de calcinação. As linhas tracejadas mostram o decaimento da estrutura tipo ZSM-5 e as linhas contínuas mostram o aparecimento da α -cristobalita.

Baseando-nos nos dados da penúltima coluna da Tabela 12, podemos dizer que, além da concentração de sódio, principalmente quando $\text{Na}^+/\text{M}^{\text{III}} > 1$, a presença de fluoreto também é outro fator de diminuição da estabilidade térmica. Muito provavelmente, a estrutura mista desses silicatos têm tensões que podem facilitar o rompimento de ligações.

Devemos ressaltar que embora não tenhamos observado uma total amorfização antes da formação da cristobalita, como alguns dos trabalhos citados sugeriram⁵², a partir de 570°C , todas as amostras exceto Al-33, apresentam um halo em aproximadamente $2\theta = 20^\circ$, característico de material amorfo ou estruturas com grande desordem.

Parece-nos também que o efeito provocado pelo flúor e sódio continua após a formação da cristobalita. Na Figura 28 observamos, no caso da cromo-, ferri- e alumino-cristobalitas que a 700°C começa uma diminuição da intensidade da difração (1 0 1) em $2\theta = 21,6^\circ$; esses materiais começam a amorfizar nessa temperatura. Certamente a suspensão desses materiais em solução diluída de ácidos minerais ajudará a retirar estes íons indesejáveis e aumentará a estabilidade térmica da estrutura.

Sobre a importância desse tipo de material, Moskowitz e Hargraves⁶² prepararam α -cristobalita a partir de nontronita rica em ferro(III), entre 900 e 1000°C , e mostraram que o material preparado tem propriedades magnéticas não-usuais. Quando aquecido acima de 900°C e esfriado sob a ação de um campo magnético, esse material apresenta uma coercividade proporcional ao campo magnético sob o qual a amostra esfriou. Se a cristobalita é dissolvida e extraída em HF, o material remanescente não apresenta as mesmas propriedades. Por outro lado, se os óxidos de ferro são retirados com HCl, o comportamento magnético observado permanece e, portanto, a estrutura é responsável por este fenômeno, e não os óxidos ocluídos, trapeados ou adsorvidos.

Esse tipo de comportamento magnético torna o material altamente atrativo para a confecção de ímãs permanentes e outros materiais magnéticos, por que o controle do produto final pode ser feito no precursor zeolítico e assim, obter-se materiais finamente preparados para uma utilização específica.

V. Literatura Citada

1. R.von Balmoos e J.B.Higgins, *Zeolites* 1990, 10, 442S e 444S.
2. D.G.Hay e H. Jaeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1433.
3. E.L.Wu, S.L.Lawton, D.H.Olson, A.C.Rohrman e G.T.Kokotailo, *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 2777.
4. H.Nakamoto e H.Takahashi, *Chem. Lett.* 1981, 1013.
5. R.G.Bell, R.A.Jackson e C.R.A.Catlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 782.
6. H.Koningsveld, J.C.Jansen e H.Bekkun, *Zeolites* 1990, 10, 235.
7. L.V.Azaroff, *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1968, p. 484 e 485.
8. J.M.Newsan e D.E.W.Vaughan, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986, 28, 457.
9. A.Cichocki, J.P.Kaczmarska, M.Michalik e M.Bus, *Zeolites* 1990, 10, 577; A.Cichocki, W.Lasocha, Z.Sawlowicz, M.Michalik e M.Bus, *Zeolites* 1990, 10, 583.
10. G.Bellussi, R.Millini, A.Carati, G.Maddinelli e A.Gervasini, *Zeolites* 1990, 10, 642.
11. E.M.Flanigen, H.Khatami e H.A.Szymanski, *Molecular Sieves Zeolites I*, Adv. Chem. Ser. 101, E.M.Flanigen e L.B.Sand, eds American Chemical Society, Washington DC, 1971, p. 201.

12. G.Coudurier, C.Naccache e J.C.Védrine, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 1413.
13. D.L.Wood e E.M.Rabinovitch, App. Spect. 1989, 43, 263.
14. E.M.Flanigen, *Zeolites Chemistry and Catalysis*, ACS Monography 117, J.A.Rabo, ed, American Chemical Society, Washington, DC, 1976, p. 93.
15. R.Szostak e T.L.Thomas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 113.
16. R.Szostak e T.L.Thomas, J. Catal. 1986, 101, 549.
17. R.Szostak, V.Nair e T.L.Thomas, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1987, 83, 487.
18. R.Szostak e T.L.Thomas, J.Catal. 1986, 100, 555.
19. A.Cichocki, J.Datka, A.Olech e Z.Piwowska, J. Chem. Soc., Faraday Trans 1 1990, 86, 753.
20. J.Datka, P.Geerlings, W.Mortier e P.Jacobs, J. Phys. Chem. 1985, 89, 3483.
21. L.Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, Cornell University Press, Ithaca, 1945.
22. R.B.Borade, *Zeolites* 1987, 7, 398.
23. J.Patarin, H.Kessler e J.L.Guth, *Zeolites* 1990, 10, 674, Z.Gabelica, J.B.Nagy e P.Bodart, *Thermochimica Acta* 1985, 93, 749; V.R.Choudhary e A.P.Singh, J.Catal. 1985, 94, 573.

24. E.G.Derouane, J.G.Fripiat e J.M.André, *Zeolites* 1990, 10, 221.
25. L.Blanc, *Ann. Chim.* 1926, 6, 182 (CA 21: 2837 (1927)).
26. G.Engelhardt e D.Michel, *High Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley and Sons, Nova Iorque, 1987.
27. J.M.Thomas e J.Klinowski, *Adv. Catal.* 1985, 33, 200.
28. Z.Gabelica e J.L.Guth, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1989, 49A, 421.
29. L.A.Vostrikova, K.G.Ione, V.M.Masthikin e A.Petrova, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984, 26, 291.
30. K.F.M.G.J.Scholle e W.S.Veeman, *Zeolites* 1985, 5, 118.
31. C.A.Fyfe, G.T.Kokotailo, H.Gies e H.Strobl, *Inclusion Phenomena and Molecular Recognition*, J.L.Atwood, ed., Plenum Press, Nova Iorque, 1990, p. 299.
32. B.Bleaney e K.W.H.Stevens, *Rep. Prog. Phys.* 1953, 16, 108.
33. L.M.Kustov, V.B.Kazansky e P.Ratnasamy, *Zeolites* 1987, 7, 79;
G.Calis, P.Frenken, E.Boer, A.Snolfs e M.A.Hefni, *Zeolites* 1987, 7, 319.
34. A.M.Manzanares, M.L.Baesso, E.C.Silva, F.C.G.Gandra, H.Vargas e L.C.M.Miranda, *Phys. Rev. B* 1989, 40, 7912.
35. R.Szostak, V.Nair, D.K.Simmons, T.L.Thomas, R.Kuvadia, B.Dunson e D.C.Shieh, *Innovation in Zeolite Materials Science*, P.J.Grobet, ed, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 403; V.Nair, R.Szostak, P.K.Agrawal e T.L.Thomas, *Catalysis* 1987, J.Ward,

- ed, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 209; A.Meagher, V.Nair e R.Szostak, *Zeolites* 1988, 8, 3; G.Doppler, R.Lehnert, L.Marosi e A.Traitwein, *Innovation in Zeolite Materials Science*, P.J.Grobet, ed, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 215.
36. W.J.Ball, J.Dwyer, A.A.Garforth e W.J.Smith, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1986, 28, 137.
37. K.G.Ione, L.A.Vostrikova e V.M.Mathikin, *J. Mol. Catal.* 1985, 31, 355.
38. P.Behrens, J.Felsche, S.Vetter, G.S.Ekloff, N.I.Jaeger e W.Niemann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 678.
39. Programa escrito pelos Profs. Ossamu Nakamura (UFBA) e Flávio C. G. Gandra (UNICAMP).
40. S.Beran, P.Jiru e B.Wichterlová, *Zeolites* 1982, 2, 252; A.V.Kucherov e A.A.Slinkin, *Zeolites* 1988, 8, 110; L.M.Kustov, V.B.Kazansky e P.Ratnasamy, *Zeolites* 1987, 7, 79.
41. A.M.Manzanares. Tese de Doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 1991.
42. E.Görlich, K.Blaszezak e M.Handke, *Min. Pol.* 1983, 14, 3.
43. C.L.Cesar, H.Vargas, J.Pelzl e L.C.M.Miranda, *J. Appl. Phys.* 1984, 55, 3460.
44. A.A.Slinkin, A.V.Kucherov, S.S.Gorjachenko, E.G.Aleshin e K.I. Slovetskaja, *Zeolites* 1990, 10, 111.
45. M.Huang, Z.Deng e Q.Wang, *Zeolites* 1990, 10, 272.

46. O.Pessoa, Jr., C.L.Cesar, N.A.Patel, H.Vargas, C.C.Ghizoni e L.C.M.Miranda, J. Appl. Phys. 1986, 59, 1316, A.Mandelis, *Photoacoustic and Thermal Phenomena in Semiconductors*, Amsterdam, Springer-Verlag, 1979.
47. G.P.Handreck e T.D.Smith, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1989, 85, 3195.
48. W.Eitel, *Silicate Science*, Vol. 1, Academic Press, Nova Iorque, 1964.
49. A.F.Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5^a Edição, Nova Iorque, Oxford Science Publications, 1984, p. 1005.
50. H.Schneider e A.Majdic, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1984, 559.
51. V.Ch.Peuker, W.Pilz, B.Fahlke, E.Löffler, J.Richter-Mendau e W.Schirmer, Z. Phys. Chemie, Leipzig 1985, 1, 266, 574.
52. S.P.Zhdanov, N.N.Fesktistova, N.I.Kozlova e I.G.Polyakova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1985, 2667 e 2663; Bull. Acad. Sci. USSR, Chem. Div. 1986, 2463 e 2467.
53. X.Rurem e P.Wenqin, Stud. Surf. Sci. Catal 1985, 24, 27.
54. R.von Ballmoos, *The ¹⁸O-exchange Method in Zeolite Chemistry*, Salle e Sauerländer, Frankfurt, 1981, p. 83.
55. P.A.Jacobs e J.A.Martens, *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 197.
56. Dr.Lizandro Cardoso, Instituto de Física Gleb Wataghin,

comunicação pessoal.

57. M.O'.Keefe e B.G.Hyde, Acta Cryst. 1976, B32, 292.
58. S.B.Kulkarni, V.P.Shiralkar, A.N.Kotasthane, R.B.Borade e P.Ratnasamy, Zeolites 1982, 2, 313.
59. K.J.Chao, T.C.Tasi, M.S.Chem e J.Wang, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1981, 77, 547.
60. N.N.Sincl'nikov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1956, 106, 870.
61. P.Tsai e J.R.Anderson, J. Catal. 1983, 80, 207.
62. B.M.Moskowitz e R.B.Hargraves, Science 1984, 225, 1152.

Parte II. Cinética de Reações Intrazeolíticas

"Supramolecular chemistry, the chemistry beyond the molecule, is the designed chemistry of the intermolecular bond, just as molecular chemistry is that of the covalent bond..."

"...Thus, these systems may be termed programmed molecular and supramolecular systems that generate organized entities following a defined plan based on recognition events..."

Jean-Marie Lehn, 1990.

"A chemical system is defined as an assemblage of molecules that collectively does something interesting or useful. The key word here is collectively, a word that implies an interdependency and a group behaviour different from that of individual molecules..."

"...Systems research is a field in its infancy!"

Fredric M. Menger, 1991.

I. Preâmbulo

Diversos fatores devem ser considerados ao escolher uma reação a ser estudada cinética e quantitativamente, no interior de uma cavidade zeolítica. Há a necessidade de obter dados cinéticos suficientes para que se possa organizar um quadro detalhado dos efeitos da superfície interna da cavidade sobre o curso e a velocidade das várias reações. A superfície interna pode ser modificada pela presença de diferentes reagentes, em várias quantidades. Tais efeitos dependerão das propriedades espaciais e eletrônicas do cavitado do cátion de metal alcalino. As reações a serem estudadas devem idealmente satisfazer os seguintes critérios:

1. Os reagentes, possíveis intermediários e produtos intrazeolíticos devem ser bem definidos estrutural e espectroscopicamente.
2. Deve existir um conhecimento prévio, o mais completo possível, da mesma reação em fase gasosa, em solução e/ou matrizes.
3. A reação deve ser limpa e simples em todas essas fases, isto é, reações que apresentem produtos de reações laterais e de decomposição devem ser evitadas.

A reação química que satisfaz a maioria desses critérios é a substituição térmica de CO em $n\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, m\{\text{L}\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$, por $\text{L} = {}^{13}\text{CO}$, PMe_3 , onde $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb} \text{ e } \text{Cs}$, e Y refere-se à estrutura porosa tridimensional do zeólito hospedeiro Y.

A primeira parte deste capítulo contém a parte experimental, em seguida a descrição do conhecimento espectroscópico prévio a respeito do sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e as informações geradas neste trabalho para os sistemas $\{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, \{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e $\{\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}(\text{PMe}_3)_p\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$. As últimas partes envolvem a descrição dos resultados cinéticos e os discute com base no conhecimento espectroscópico discutido nas partes iniciais.

I. Parte Experimental

Materiais: O zeólito sódio-Y, de alta pureza e cristalinidade, com composição de cela unitária $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \times \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 2,51$, Y-52 lote n°13076-81) foi obtido através da Dra. Edith M. Flanigen, da UOP, Tarrytown, Nova Iorque. Para remover sítios de defeitos de sódio, uma amostra do zeólito Na_{56}Y foi suspenso em uma solução 0,01M de NaCl e 0,01M de NaOH, deixado em agitação, a temperatura ambiente por 24 horas, filtrado e lavado com água deionizada até que a reação da água de lavagem com nitrato de prata não apresentasse precipitado de AgCl. A amostra foi então calcinada a 450°C , sob fluxo de oxigênio por 12 horas e mantida em dessecador sobre uma solução saturada de NH_4Cl até o uso. A difratometria de raios-X de pó foi utilizada para confirmar a cristalinidade, ^{27}Al -MAS NMR não indicou a presença de aluminato ocluído mostrando que este tratamento não provocou desaluminação da estrutura zeolítica. Os dados de ^{29}Si -MAS NMR concordam com a razão Si/Al esperada¹. A hexacarbonila de molibdênio (0) foi comprada da Alfa Products. Monóxido de carbono isotopicamente marcado foi obtido da Merck, Sharp and Dohme Isotopes. O aduto trimetilfosfina-iodeto de prata, $(\text{PMe}_3 \cdot \text{AgI})_4$, foi utilizado como fonte de trimetilfosfina (0,25 g PMe_3 /g de aduto), e foi obtido da Aldrich. Os complexos $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ e *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$ foram sintetizados de acordo com procedimentos descritos na literatura². Os zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$, $\text{M}' = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs foram preparados a partir do zeólito Na_{56}Y por troca iônica em solução aquosa com os cloretos metálicos segundo o procedimento descrito na literatura³. A substituição dos cátions Na^+ /sítio II por outros metais alcalinos foi verificada por FAR-IR. A total substituição na α -cavidade foi julgada suficiente, uma vez que nenhum dos reagentes é pequeno para alcançar os demais sítios. Esses zeólitos foram denominados Li_{56}Y , K_{56}Y , Rb_{56}Y e Cs_{56}Y .

Celas Espectroscópicas: Uma cela de infravermelho médio/UV-vis, especialmente desenhada para tratamento térmico *in situ*, e medidas espectroscópicas foi utilizada neste trabalho. A cela de cinética, Figura 1, consiste de uma câmara de reação, A, de aço inoxidável com duas janelas de NaCl, B, refrigeradas por água ou ar. O reator é envolvido por um forno construído para aquecimento da amostra durante as medidas de infravermelho. O reator é unido ao tubo de quartzo, C, via uma flange metal/vidro, D. Nesse tubo de quartzo são feitos todos os pré-tratamentos. Os tratamentos térmicos na seção de quartzo da cela podem ser feitos até a temperatura de 500°C, enquanto o reator pode ser utilizado desde a temperatura ambiente até 140°C.

Uma pastilha de zeólito puro é colocada no suporte de aço inoxidável, E, que pode ser facilmente deslocado para o espaço entre as janelas de NaCl. Uma fenda do mesmo tamanho do suporte da pastilha assegura que a amostra não se movimenta durante as medidas cinéticas.

A parte de quartzo da cela tem três reservatórios em forma de T, consistindo de duas câmaras de sublimação, F e G, e uma conexão para a linha de vácuo/gás, H.

A cela de preparação de amostras para MAS-NMR, Figura 2, consiste de um tubo de vidro em forma de T. Um dos lados, A, conecta a cela a uma linha de vácuo/gás e ao reservatório de reagente, B. Esse reservatório pode tanto ser conectado à linha de vácuo ou aberto para a cela onde o zeólito em pó fica suspenso em uma tela de aço inoxidável, C. A extremidade reta da cela é um tubo de quartzo, D, onde todos os tratamentos térmicos são realizados. O rotor de zircônia é colocado em um suporte de Teflon, E, que funciona também como funil. Uma tampa com treze O-rings é colocada na alavanca, F, que pode ser abaixada e com isso fechar o rotor após o

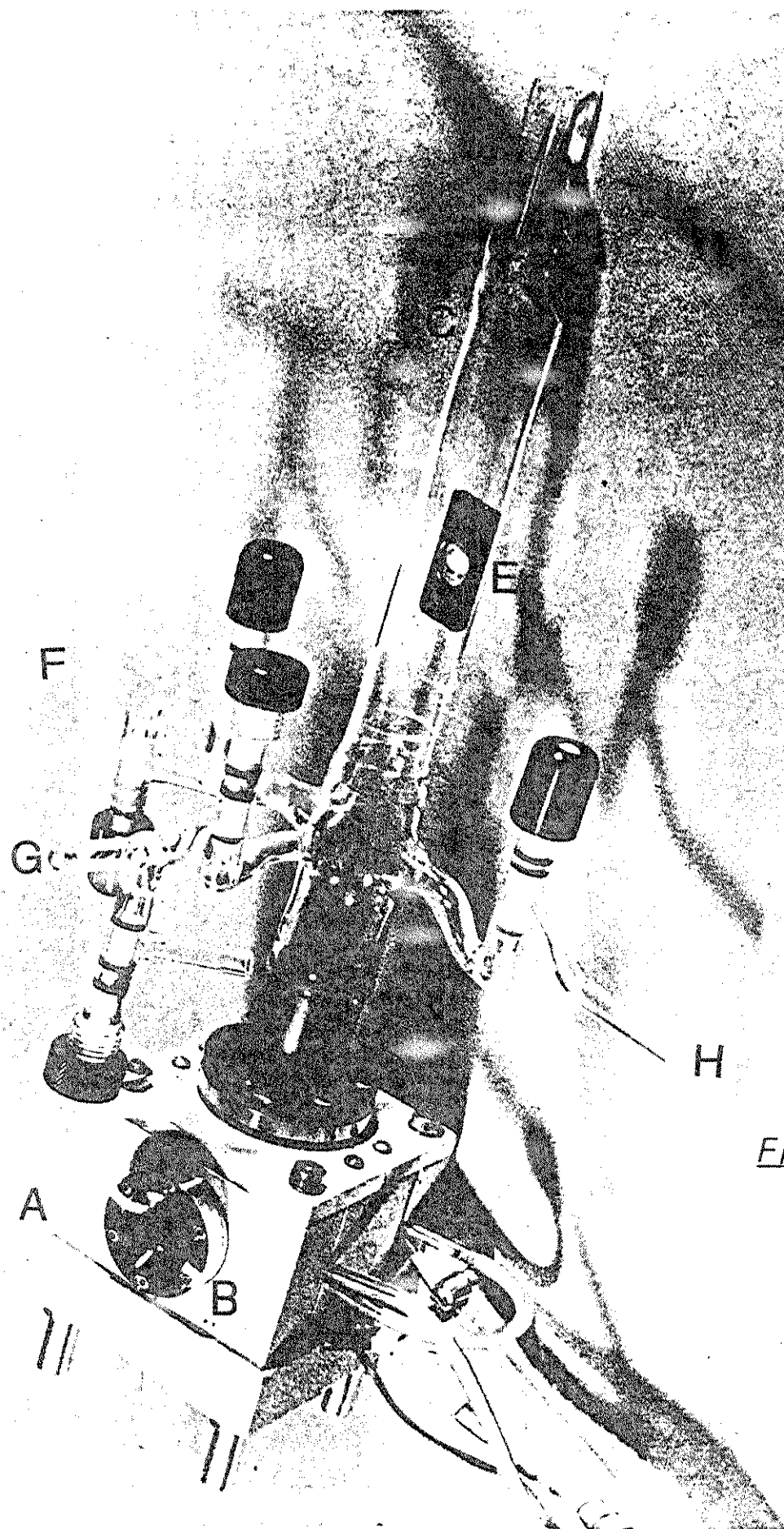
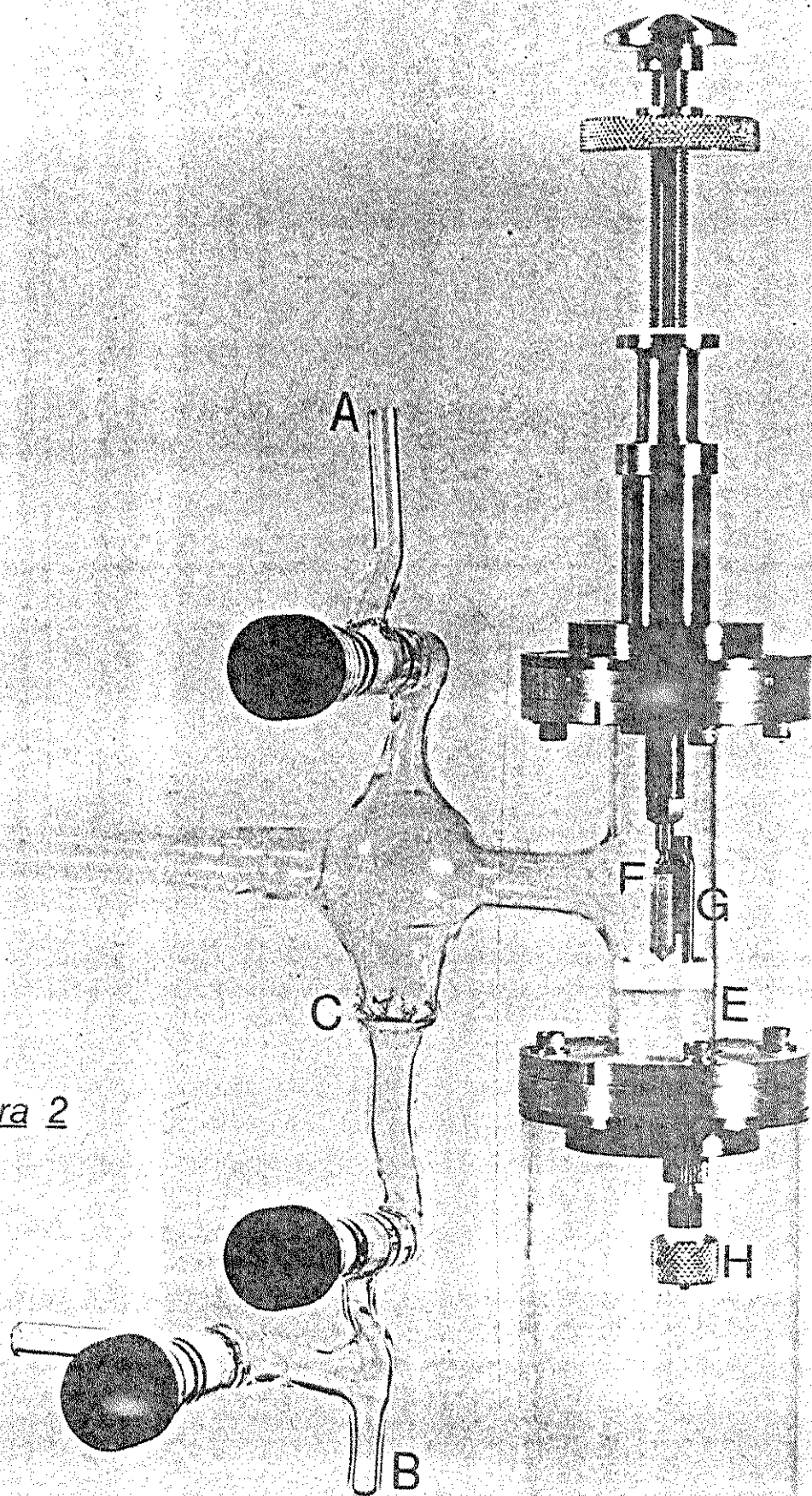


Figura 1

D

Figura 2



empacotamento. A cela tem também uma alavanca móvel, G, que ajuda a comprimir o zeólito apropriadamente durante o empacotamento. Essa alavanca pode ser colocada logo acima do rotor e puxada através de H.

As celas de MID IR/UV-vis convencionais e FAR-MID-IR foram descritas anteriormente⁴.

Espectrômetros: Os espectros MID e FAR-IR foram obtidos em um espectrofotômetro Nicolet 20 SXB FTIR. Todos os espectros apresentados foram obtidos pela subtração do espectro do zeólito desidratado do espectro da amostra após a impregnação do organometálico. Os espectros de ^{23}Na e ^{31}P -MAS-NMR foram registrados em um espectrômetro Chemagnetics CMX-300. As condições experimentais de cada medida estão na Tabela 1. Os espectros de ^{23}Na -MAS-NMR com rotação dupla foram feitos pelo grupo do Dr. Alex Pines, na Universidade da Califórnia em Berkeley, utilizando um espectrômetro Chemagnetics CMX 300, modificado para permitir a rotação da amostra em dois ângulos diferentes. As condições experimentais de medida estão também na Tabela 1.

Os experimentos de análise da estrutura fina da absorção estendida de raios-X (EXAFS), nas bandas de molibdênio e rubídio foram feitos no Laboratório Nacional de Brookhaven, Upton, Nova Iorque, com o auxílio do Dr. Richard Prokopowicz. O organometálico puro, $\text{cis-Mo(CO)}_4(\text{PMe}_3)_2$, foi utilizado como referência para as amostras desse composto encapsulado, com respeito às distâncias Mo-C, Mo-P e Mo-C-O. Para as tris(trimetilfosfina)tricarbonila de molibdênio(0) nos zeólitos K_{56}Y e Rb_{56}Y foi utilizado também $\text{trans-Mo(PPh}_2\text{Me)(N}_2)_2$ como referência da banda de Mo-P. A determinação dos parâmetros estruturais das amostras, distâncias interatômicas, números de coordenação, desordem estática e potencial interno, foi feito por ajuste dos dados por mínimos quadrados para

as três bandas simultaneamente, usando funções de fase e amplitude extraídas dos compostos de referência.

Tabela 1: Condições experimentais de MAS-NMR.

Núcleo	²³ Na	²³ Na(DOR)	³¹ P
Referência	NaCl	NaCl	H ₃ PO ₄ 85%
Sequência de Pulso	Pulso Único	Pulso Único	Pulso Único
Frequência (MHz)	79,23	132,28	121,3
Largura de Pulso (µs)	6	6	4,1
Pausa entre Pulsos (s)	2	0,5	2
Largura de Varredura (kHz)	250	40	50
Velocidade de Rotação (Hz)	6000	5000/600 ^a	5000
Número de Varreduras	1300	1500	480

^a Velocidade de rotação do rotor interno/ Velocidade de rotação do rotor externo.

As análises elementares foram feitas por ativação com nêutrons para determinação de molibdênio e sódio e alumínio na ausência de fósforo, no Reator Slowpoke da Universidade de Toronto, por irradiação de ²³⁵U, 2kW (1 x 10¹¹ nêutrons s cm⁻²) com um minuto de irradiação, tempo de espera sem contagem de oito minutos para ¹⁰¹Mo e ²⁴Na e quatorze minutos para ²⁸Al e cinco minutos de contagem. A determinação da concentração de fósforo foi feita por

microscopia de emissão de raios-X pelo Dr. Neil Combs da Imagetek, utilizando um microscópio eletrônico de transmissão Hitachi 800, operando a 100 kV. O tamanho da sonda é de 50 nm^2 em área e maior que 1μ em profundidade. Um microanalisador de raios-X LINK foi utilizado para análise de dados e $\text{cis-Mo(CO)}_4(\text{PMe}_3)_2$ e $\text{Mo(CO)}_5(\text{PMe}_3)$ foram utilizados como referências. Análise de fraturas das amostras mostraram que a distribuição é homogênea.

Procedimentos: As pastilhas foram preparadas com 18 mg de material peneirado, comprimidas de forma auto-suportada, com 16 mm de diâmetro pela aplicação de uma pressão de 5 toneladas por polegada quadrada por dez segundos. A pastilha foi então colocada em um suporte de aço inoxidável e colocada na parte de quartzo da cela. Em seguida a amostra foi termicamente desidratada, sob vácuo dinâmico, utilizando um controlador de temperatura programável Omega série 2010, de acordo com a seguinte sequência: $25 - 100^\circ\text{C}$ em 3 horas, 4 horas a 100°C , $100 - 450^\circ$ em 5 horas e 2 horas a 450°C . A desidratação foi seguida por calcinação em atmosfera estática de 300 - 350 Torr de O_2 , a 450°C , por uma hora e evacuação nessa temperatura por 20 minutos. O grau de desidratação foi julgado pela ausência de bandas na região de estiramento e deformação da água em $3400 - 3700$ e $1600 - 1650 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Quando uma amostra suficientemente desidratada foi obtida, a pastilha foi movida para uma posição logo acima da câmara do organometálico. O grau de exposição da amostra ao vapor do organometálico foi controlado pela abertura da torneira por um período de tempo fixo. As concentrações de organometálico foram sempre menores do que $1 \text{ Mo(CO)}_6/\alpha\text{-cavidade}$, e controladas pela intensidade da vibração ν_1 em $2123,09 \text{ cm}^{-1}$. A amostra foi recozida por trinta minutos, a 70°C , antes da adição da trimetilfosfina. Para a maioria dos experimentos, a concentração de PMe_3 estava em excesso em relação ao Mo(CO)_6 , quando esta não é a situação, o texto traz especificamente qual a concentração de PMe_3 .

A adição de gases, ^{13}CO e ^{12}CO , foi feita após a oclusão do organometálico e da trimetilfosfina. Experimentos de cinética dependente da pressão foram feitos na faixa de 25 a 650 Torr.

Após a adição de todos os reagentes ao zeólito, a cela foi colocada na posição horizontal, a pastilha foi colocada na parte de quartzo da cela, enquanto o reator foi aquecido até a temperatura da reação. O reator foi deixado estabilizar por uma hora. Após isso a pastilha foi colocada no reator para a corrida cinética.

Em cada temperatura estudada aproximadamente 20 minutos iniciais foram desprezados por que correspondem ao tempo de aquecimento da pastilha até a temperatura desejada.

Os resultados cinéticos foram obtidos seguindo-se as mudanças na intensidade da banda em $1975,1\text{ cm}^{-1}$ devida ao Mo(CO)_6 ocluído em Na_{55}Y . Em todos os casos a absorbância em tempo infinito A_∞ era muito pequena em relação à absorbância inicial A_0 . Os gráficos $\ln[(A_t - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ versus tempo apresentaram um comportamento linear por, pelo menos, aproximadamente 85 - 90% da reação.

Todas as reações estudadas apresentaram pontos isosbéticos muito claros no espectro de infravermelho e nenhuma evidência de reações paralelas durante o tempo em que a reação foi monitorada.

Determinação da Concentração dos Reagentes: Várias pastilhas de 18 mg foram preparadas, desidratadas como descrito para as medidas cinéticas e então carregadas com PMe_3 , Mo(CO)_6 e $\text{Mo(CO)}_5\text{PMe}_3$ na cela convencional de IR/UV-vis em concentrações controladas pela absorbância das bandas em 1436,78, 2123,09 e 2067,66 cm^{-1} , respectivamente. As pastilhas são então levadas para análise elementar pelos métodos já descritos. A concentração máxima de

trimetilfosfina foi determinada pela vaporização do composto na pastilha e evacuação da cela, na temperatura ambiente, até que a absorbância da banda em $1436,78\text{ cm}^{-1}$ permanecesse constante. A amostra foi então analisada quanto ao seu teor em fósforo. Várias outras amostras foram preparadas utilizando o mesmo procedimento, em menores concentrações de fósforo, e então medidas pela mesma técnica.

Preparação de Amostras para o MAS-NMR E MAS-DOR-NMR: As amostras para MAS-NMR foram preparadas do seguinte modo: 300 mg do zeólito peneirado são colocados na parte de quartzo da cela de NMR, D, e desidratados termicamente, sob vácuo dinâmico, seguindo o mesmo procedimento usado na preparação das amostras para as corridas cinéticas. Após isso recolheu-se o sólido sobre a tela de aço, C, e uma quantidade pré-determinada de reagente (Mo(CO)_6 e/ou PMe_3) foi sublimada na cela. Para preparação das amostras $\text{cis-}\{\text{Mo(CO)}_4(\text{PMe}_3)_2\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, o organometálico foi sublimado antes da trimetilfosfina. Nesses casos, após a adição dos reagentes, a amostra foi colocada novamente na parte de quartzo e aquecida a $65,8^\circ\text{C}$, por duas horas. As amostras foram então movimentadas na direção do suporte de Teflon, onde o rotor foi colocado e o sólido foi gradualmente empacotado e comprimido com a ajuda de G. A tampa de fechamento anaeróbico foi então colocada no lugar.

Para as amostras medidas por MAS-DOR-NMR o procedimento teve que ser modificado em virtude do fato das amostras serem medidas fora da Universidade de Toronto. Todas as amostras foram preparadas em um "schlenk" com uma ampola na extremidade. Os zeólitos passaram pelo mesmo tratamento descrito acima e foram finalmente colocados na ampola que foi fechada sob vácuo. No caso de preparação de 0,3 g de amostra, a PMe_3 foi utilizada na forma líquida (Aldrich).

Preparação de Amostras para o Exame por EXAFS: As amostras para EXAFS foram preparadas do mesmo modo como feito para MAS-DOR-NMR. Essas amostras foram então embebidas, sob atmosfera inerte, em uma mistura 1:1 de octacosano/hexatriacontano (Aldrich, 99 e 98%, respectivamente) e então comprimidas em uma pastilha uniforme de 10 mm de espessura, em um bloco de alumínio. Janelas de Kapton, com 25 μ de espessura foram colocadas em cada lado da cela e coladas com resina epoxi.

Medidas de Absorção no Infravermelho Longínquo, FAR-IR: Para esses experimentos, as pastilhas de 18 mg, auto-suportadas, foram desidratadas seguindo a mesma sequência dos experimentos de cinética. Após a amostra ser julgada suficientemente desidratada pelo seu espectro MID-IR, o organometálico/ PMe_3 foi sublimado e o espectro foi medido na região de 350 - 75 cm^{-1} .

I.1. Literatura Citada

1. J.Klinowski, J.M.Thomas, C.A.Fyfe e G.C.Gobbi, Nature 1982, 296, 533.
2. D.J. Darensbourg e R.L. Kump, Inorg. Chem. 1978, 17, 2680, R.D. Bertrand, F.B. Ogilvie e J.G. Verkade, J. Am. Chem. Soc. 1976, 92, 1908.
3. J.Dwyer e A.Dyer, Chem. Ind. 1984, 237.
4. M.D. Baker, G.A. Ozin e J. Godber, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 3033, Catal. Rev.- Sci. Eng. 1985, 27, 591.

II. Resultados Espectroscópicos

II.1. Detalhes Sobre o Sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{M}'_{56}\text{Y}^1$

O organometálico $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pode ser encapsulado intacto nos zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$, até 2 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha$ -cavidade. Considerando-se que esse zeólito tem oito supercavidades ou α -cavidades por cela unitária, gera-se, desse modo, o sistema 16 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$.

Quando recém ocluído, o espectro de absorção no infravermelho mostra que o organometálico retém a simetria octaédrica, levemente perturbada pela interação com os cátions extraestruturais. Esse tipo de interação já foi observada para o $\text{Mo}(\text{CO})_6$ em Na_{56}Y e H_{56}Y^2 . Em comparação com o espectro do mesmo composto em solução, o $\text{Mo}(\text{CO})_6$ intrazeolítico mostra também somente uma banda, porém mais larga e deslocada para o vermelho. A Tabela 1 apresenta os valores de número de onda observados para o $\text{Mo}(\text{CO})_6$ em cada um dos zeólitos utilizados, bem como em vapor e solução, para comparação.

Tabela 1: Valores de ν_{CO} observados para a banda de absorção no MID-IR de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ocluído em $\text{M}'_{56}\text{Y}^a$.

Vapor ^b	Solução ^c	Sólido ^b	Li_{56}Y	Na_{56}Y	K_{56}Y	Rb_{56}Y	Cs_{56}Y
2003,0	1986,1	1989,0	1966,4	1974,6	1974,6	1976,9	1975,5

^aAbsorções reportadas em cm^{-1} , ^bReferência 3, ^cSolução de CCl_4 , referência 3.

Nessa situação, os deslocamentos espectroscópicos e

atividade no MID-IR indicam um tipo de interação não específica, fraca, entre os cátions não-estruturais e o organometálico, através dos ligantes CO. A Figura 1a mostra o espectro do $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$. Esse espectro é o mesmo, independentemente da concentração de $\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha$ -cavidade, até o limite máximo de 2 moléculas/ α -cavidade, ou 16 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$ /cela unitária.

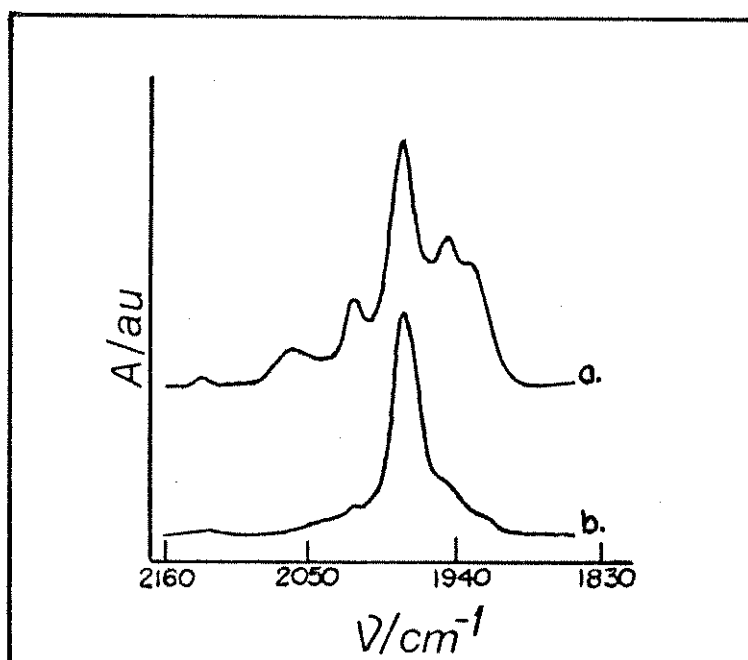
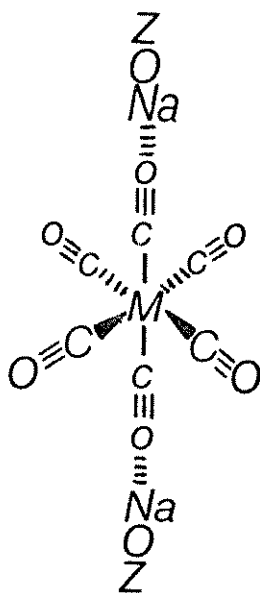


Figura 1: a. Espectro de MID-IR de $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ recozido por 30 minutos, a 70°C , b. espectro de MID-IR de $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ não-recozido.

Esse sistema é estável à evacuação até 50°C o que indica o confinamento intrazeolítico do composto. Se, ao invés do zeólito Y, utiliza-se o zeólito $\text{K}_8\text{Na}_4\text{A}$, com uma janela de $3\text{\AA}$ em lugar de $8\text{\AA}$ como anteriormente, o organometálico, com um diâmetro cinético de $5,3 - 5,5\text{\AA} - 7,4 - 7,6\text{\AA}$, não tem acesso à cavidade. Nesse caso, evacuação na temperatura ambiente dessorve todo composto, deixando o zeólito intacto⁴.

O recozimento térmico do Mo(CO)_6 em zeólito Na_{56}Y a 70°C , por trinta minutos, provoca uma transformação suave no espectro de infravermelho das amostras recém impregnadas (Figura 1b). O resultado é um espectro característico de uma espécie única, estruturalmente bem definida, onde a simetria original foi reduzida para C_{2v} ou menor, pela interação do átomo de oxigênio de duas carbonilas *trans* com dois cátions Na^+ na supercavidade, formando *trans*- $\text{ZNa...OCMo(CO)}_4\text{CO...NaOZ}$, como mostrado no Esquema 1.



Esquema 1

Quando esse modelo de sítio é gerado com as rotinas de modelagem molecular e minimização de energia disponíveis no programa Chem-X, observa-se que os requerimentos estéricos e de preenchimento de espaço mantendo as repulsões em um mínimo favorecem a estrutura proposta com um esqueleto colinear Na...OCMoCO...Na envolvendo dois cátions Na^+ /sítio II, com uma distância mínima Na...OC de 2,7 Å e um número máximo de 2 $\text{Mo(CO)}_6/\alpha$ -cavidade (Figura 2). Essa é a situação onde o composto se acha mais ativado para as reações estudadas nesse trabalho. Denominamos esse estado de *perfeitamente ancorado e ativado*.

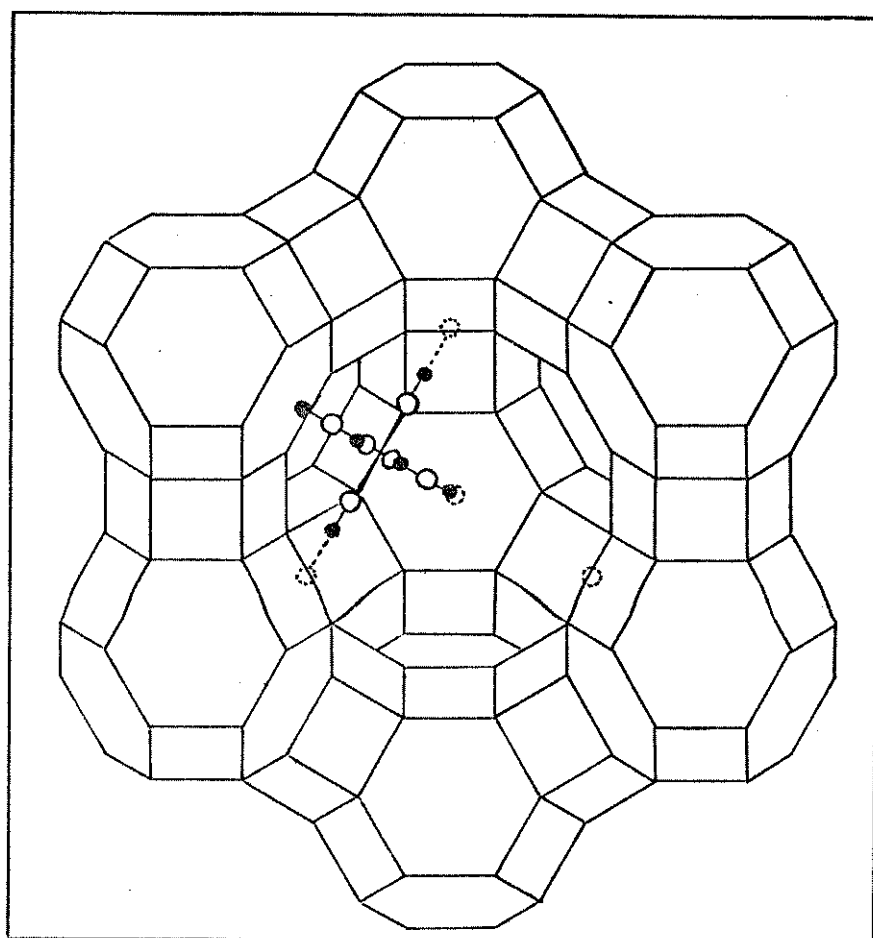


Figura 2: Representação gráfica de $8\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ (Chem-X Graphics).

Convém ressaltar que para K_{56}Y , Li_{56}Y , Rb_{56}Y e Cs_{56}Y não observou-se o espectro correspondente ao Na_{56}Y quando a amostra foi recozida; o aumento de temperatura no recozimento causa somente descarbonilação do organometálico. Igualmente, em concentrações acima de 1 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha$ -cavidade, não foi possível obter-se amostras recozidas.

Experimentos de EXAFS indicam o mesmo modelo de ancoramento. Tanto a banda de molibdênio como a de rubídio foram examinadas, este último utilizado foi justamente para que exista a possibilidade de examinar-se a banda do cátion extraestrutural.

Estudos de difração de raios-X de amostras recozidas e não-recozidas, até o limite máximo de concentração do organometálico por supercavidade, não mostraram evidências da presença de Mo(CO)_6 cristalino, nem tampouco o colapso total ou parcial da estrutura zeolítica.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de sólidos de ^{29}Si dessas amostras são os mesmos do zeólito virgem, indicando que o Mo(CO)_6 está trapeado em uma estrutura zeolítica intacta.

Os resultados de XPS indicam que os átomos de molibdênio não são oxidados pelo zeólito e não estão ancorados na superfície externa do cristal.

A homogeneidade de distribuição das moléculas do convidado organometálico no zeólito pode ser avaliada por duas reações-prova: a interação dos prótons (Brönsted) na α -cavidade e os deslocamentos de frequência observados na região do infravermelho longínquo, onde as translações catiônicas são ativas.

O zeólito H_{56}Y tem quatro sítios de Brönsted por supercavidade que podem ser solvatados pela interação com Mo(CO)_6 . O sítio de ancoramento nesse caso tem as mesmas características daquele no zeólito Na_{56}Y , isto é, há formação do sistema $\text{trans-ZOH}_{\alpha} \dots \text{OCMo(CO)}_4\text{CO} \dots \text{H}_{\alpha}\text{OZ}$. A presença desse tipo de sistema é facilmente detectado no infravermelho, pois a solvatação faz a vibração $\nu_{\text{OH}\alpha}$ deslocar-se para menores números de onda (Figura 3). A observação de que isso ocorre gradualmente, isto é, a banda em menor número de onda vai aumentando de intensidade enquanto a banda original correspondendo a $\nu_{\text{OH}\alpha}$ vai diminuindo indica que a distribuição é homogênea, que os sítios ácidos de Brönsted na α -cavidade podem ser seletivamente solvatados por Mo(CO)_6 adsorvido sem nenhum sinal de oxidação do centro metálico (MID-IR, XPS e ESR).

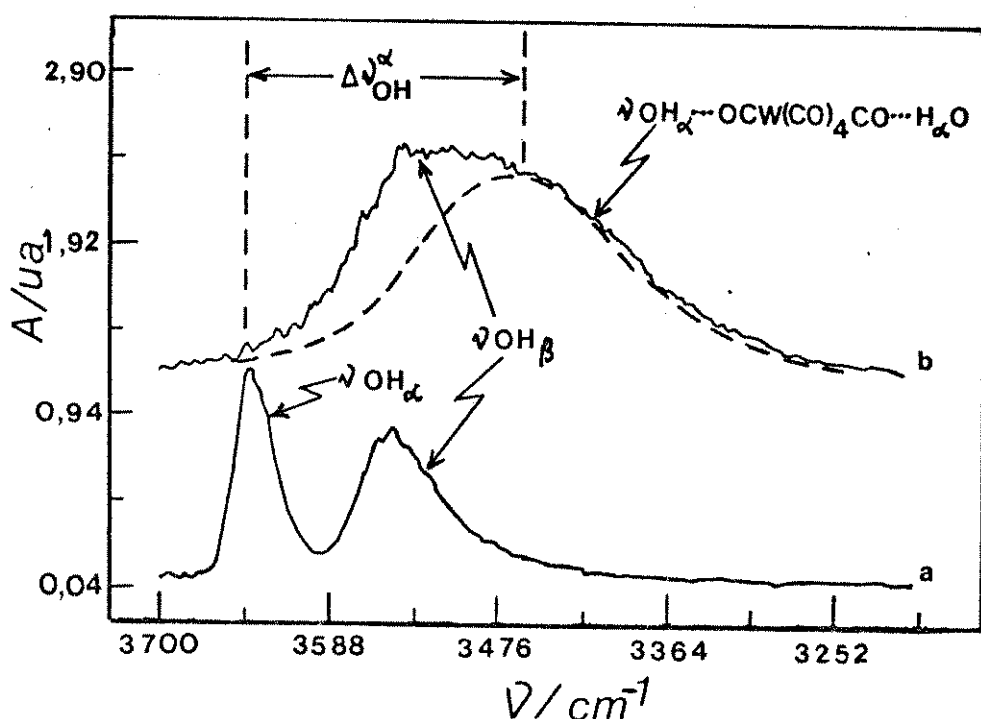


Figura 3: Espectro de MID-IR da titulação de $H_{56}Y$ com $Mo(CO)_6$.

A segunda reação-prova envolve a observação dos deslocamentos de frequência dos cátions induzidos pela adsorção de $Mo(CO)_6$ ⁵. No caso de $M'_{56}Y$, as absorções no FAR-IR são indicadores valiosos do balanço de energia de ligação e dinâmica dos cátions extraestruturais localizados nos sítios II (α -cavidade, anel de seis membros), I (centro do prisma hexagonal), I' (β -cavidade, anel de seis membros adjacente ao prisma hexagonal) e III (α -cavidade, anel de quatro membros). A Figura 4 mostra o deslocamento provocado pela adsorção de $W(CO)_6$ nos cátions Cs^+ /sítio II. Os dados obtidos em função da concentração de $W(CO)_6$ indicam que essencialmente todos os cátions Cs^+ /II participam na ligação aos convidados $W(CO)_6$ na α -cavidade, o que é uma prova direta da distribuição uniforme das moléculas de $W(CO)_6$ nas α -cavidades disponíveis, no zeólito Y. O organometálico de tungstênio provoca maiores deslocamentos de número de onda dos cátions Cs^+ /II do que o análogo mais leve de molibdênio.

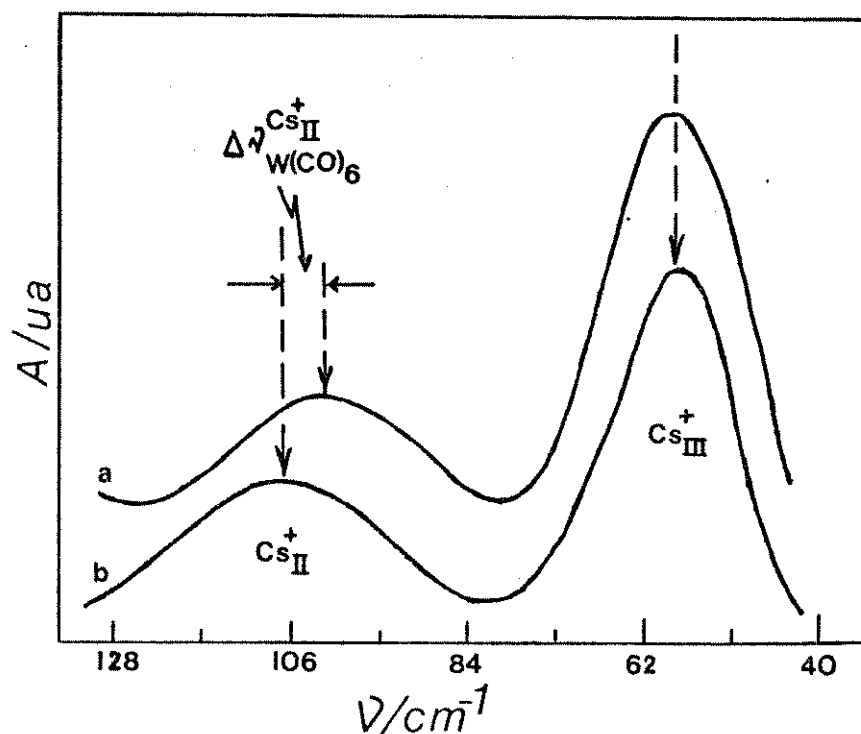


Figura 4: Espectro de FAR-IR de a. Cs_{56}Y desidratado, e b. $\{\text{W}(\text{CO})_6\}\text{-Cs}_{56}\text{Y}$ recozido.

A interação das moléculas de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com os íons Na^+/II pode ser melhor apreciada através dos resultados de ^{23}Na MAS-DOR-NMR. O sistema Na_{56}Y já foi estudado por ^{23}Na MAS-NMR convencional, porém, devido à interações quadrupolares e grandes larguras de linha, a interpretação inequívoca de pequenas alterações na posição ou forma dessas linhas é difícil. Ainda, os efeitos de interação quadrupolar podem ser tomados como aparecimento de outras linhas e introduzir artefatos na interpretação. Com o advento da ressonância magnética nuclear de sólidos com rotação em dois ângulos⁶, efeitos quadrupolares (e dipolares) de primeira e segunda ordem são removidos, tornando as linhas de ressonância mais estreitas e a atribuição mais confiável.

A Figura 5a é o espectro de ^{23}Na MAS-DOR-NMR do zeólito

Na_{56}Y desidratado. Observamos a presença dos picos listados na Tabela 2, correspondentes aos sítios I, I' e III. A oclusão e recozimento de quantidades crescentes de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Figura 5b-5d), causa o aparecimento gradual de um pico entre -23 e -26 ppm cuja intensidade aumenta com o aumento da concentração de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Ainda, a variação no deslocamento químico e tempo de relaxação τ_1 dos demais picos demonstra que a interação de um sítio de sódio com o organometálico afeta todos os demais cátions.

É interessante notar que os íons Na^+/II não apresentam alteração no tempo de relaxação, na faixa de concentração de 0,5 a 2 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha$ -cavidade. Esse efeito se deve provavelmente à possibilidade desse íon deslocar-se para perto ou longe da parede do zeólito ou ao fato de que as variações no campo elétrico deste íon podem ser compensadas na estrutura, o que não ocorre com os sítios I' e III porque não têm nenhuma molécula adsorvida e com o sítio I que tem simetria esférica e a maior coordenação entre eles.

Tabela 2: Deslocamentos químicos observados para os íons Na^+/II com a oclusão progressiva de n $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$ - Na_{56}Y .

n	I ^a	τ_1^{Ib}	II	τ_1^{II}	I'	$\tau_1^{\text{I'}}$	III	τ_1^{III}
0	-5,2	15	-	-	-39	30	-48	30
4	-6,5	15	-26	2	-41	10	-49	20
8	-2,3	-	-24	-	-35	-	-47	-
16	-2,7	15	-23	2	-32	2	-45	7

^a Deslocamentos químicos reportados em ppm, ^b Tempos de relaxação reportados em ms.

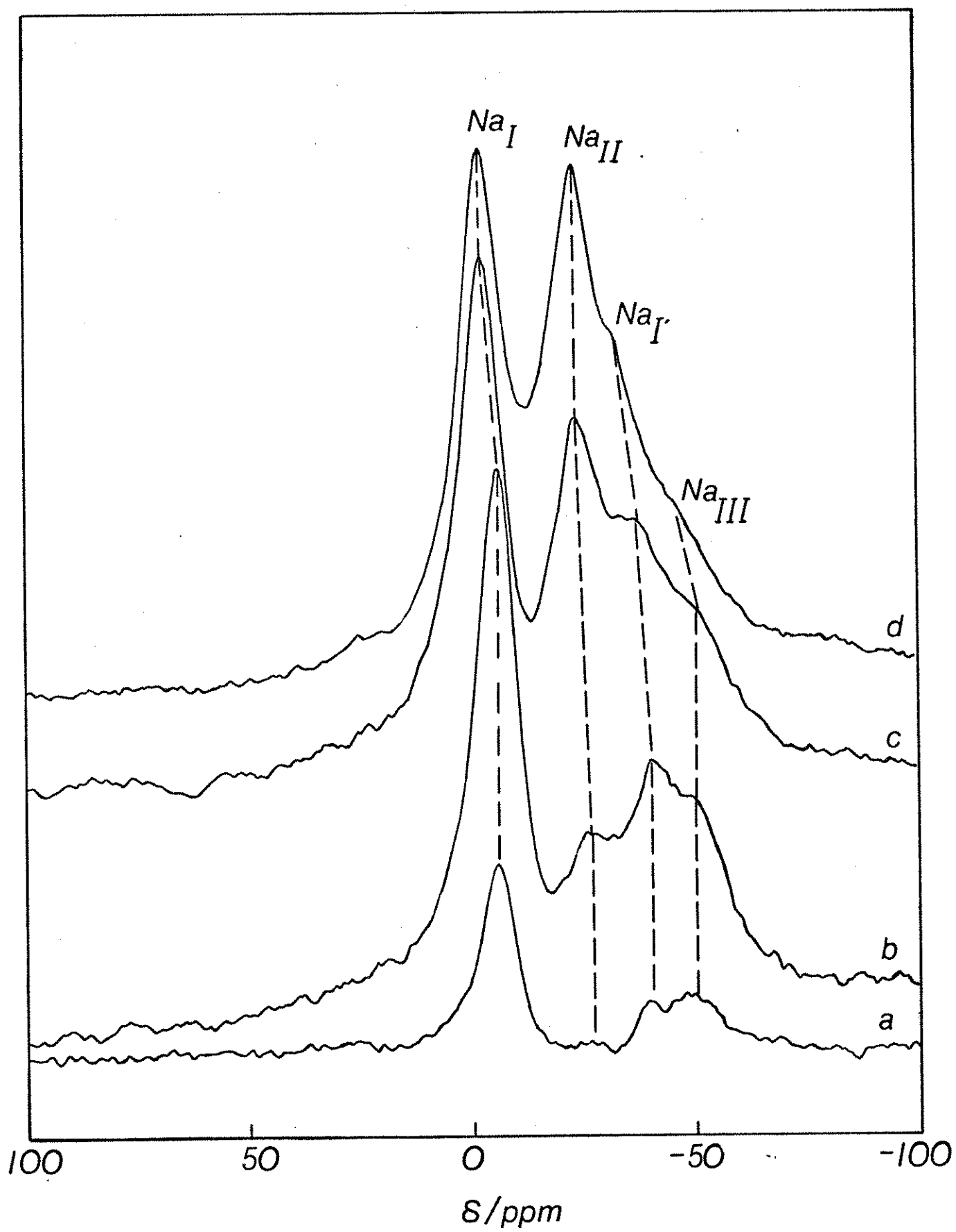


Figura 5: Espectros de ^{23}Na -DOR-MAS-NMR de a. Na_{56}Y desidratado, b. $4 \text{ } \{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, c. $8 \text{ } \{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e d. $16 \text{ } \{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$.

II.2. Detalhes Sobre o Sistema $\{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$.

A trimetilfosfina tem sido utilizada como ligante em metais de transição trocados ionicamente em zeólitos⁷ e como base na determinação de sítios ácidos em zeólitos⁸, à semelhança do que é feito com piridina.

Bein *et al*^{8e} reportaram a presença de 3 PMe_3/α -cavidade na forma de íons trimetilfosfônio no zeólito $\text{H}_{47}\text{Na}_8\text{Y}$ e 2 PMe_3/α -cavidade adsorvidas fisicamente. O íon trimetilfosfônio apresenta um pico em 3,4 ppm, na ^{31}P MAS-NMR, enquanto as moléculas fisicamente adsorvidas aparecem em -69 ppm (relativo a H_3PO_4 85%). Já Lunsford *et al*^{8c} observaram a presença de 3,1 ($\text{H}-\text{PMe}_3$) e 1,5 PMe_3/α -cavidade, fisicamente adsorvidas. Neste trabalho, em zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$, foi determinada a possibilidade de ocluir até 3,6 PMe_3/α -cavidade, quimicamente adsorvidas à cátions M'^+/II . Quando $\text{M}' = \text{Na}$, duas outras moléculas podem ser fisicamente adsorvidas em cada supercavidade. Se lembrarmos que o zeólito Na_{56}Y tem 3,7 $\text{PMe}_3/\text{II}/\alpha$ -cavidade⁹, podemos inferir que, na saturação, todos os átomos de sódio retém uma molécula de PMe_3 ficando duas outras mais fracamente adsorvidas (Figura 6).

Se o sistema $48 \{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ é evacuado, na temperatura ambiente, observamos o desaparecimento de duas PMe_3/α -cavidade. As demais moléculas de PMe_3 , no sistema $32 \{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, são dessorvidas, sob vácuo, em temperaturas superiores a 120°C .

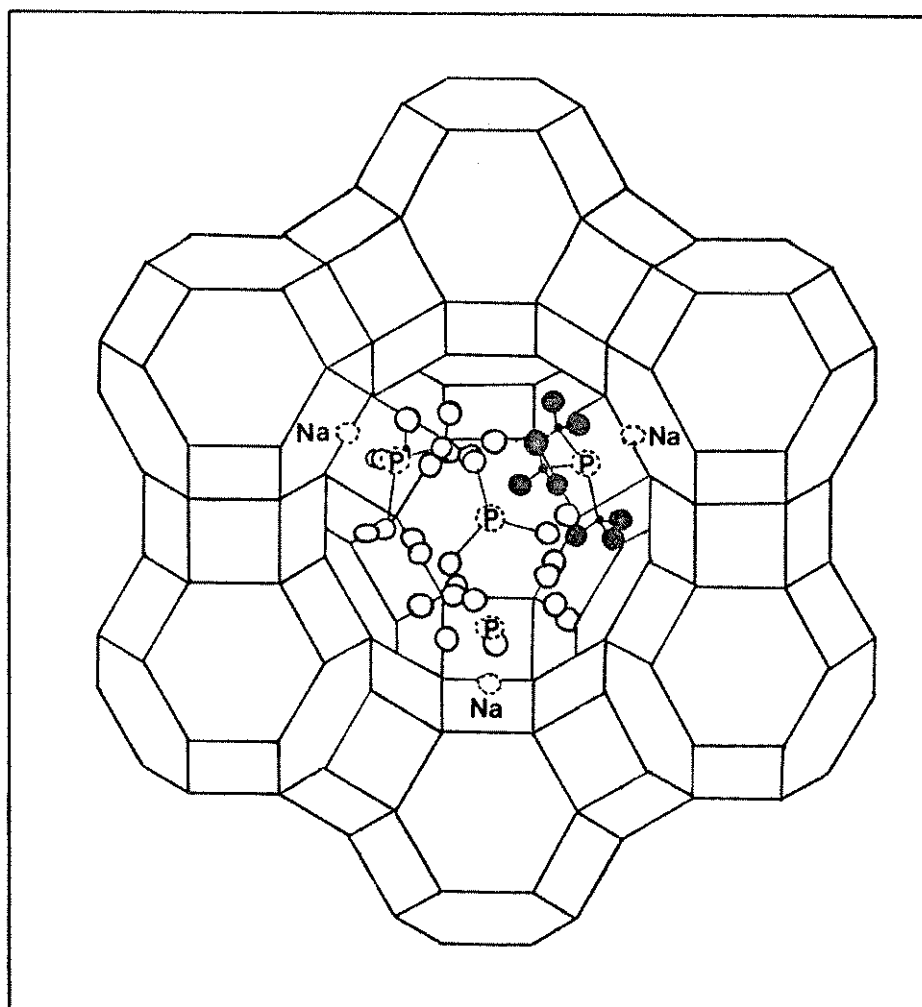


Figura 6a: Representação gráfica de 32 $\{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ (Chem-X Graphics).

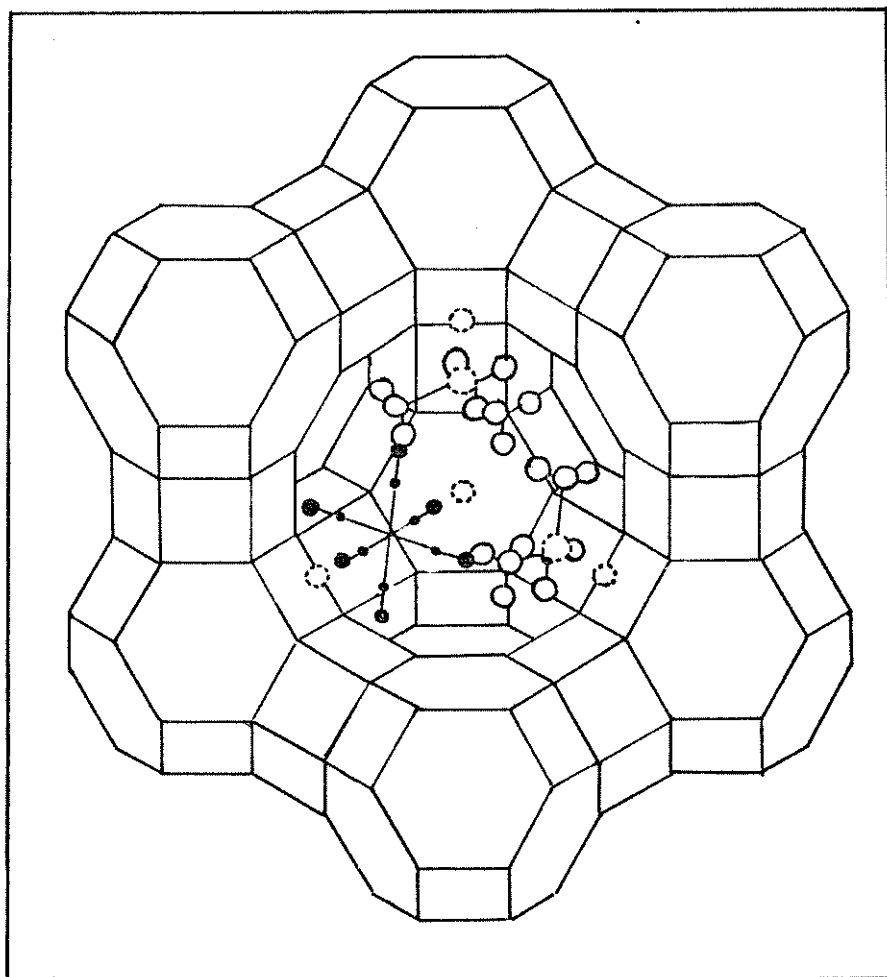


Figura 6b: Representação gráfica de 8 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$, 16 $\{\text{PMe}_3\}$ - Na_{56}Y (Chem-X Graphics).

A Tabela 3 mostra os valores de deslocamento químico observado para os sistemas 32 $\{\text{PMe}_3\}$ - Na_{56}Y na ^{31}P MAS-NMR.

Tabela 3: Deslocamentos químicos em ^{31}P MAS-NMR de 32 $\{\text{PMe}_3\}\text{-M}'_{56}\text{Y}^{\text{a}}$.

$\text{M}' = \text{Li}^+$	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	H^+
-56,30 -59,74	-59,10	-59,06	-58,37	-58,37	-4,65

$$\delta_{31\text{P}}(\text{PMe}_3) = -62 \text{ a } -66 \text{ ppm}^{10}.$$

^a Referentes à H_3PO_4 85%, reportados em ppm.

A comparação dos valores observados nos vários zeólitos com aquele da trimetilfosfina livre e líquida indica que há uma desproteção do átomo de fósforo com o ancoramento e que esta interação é tanto mais efetiva quanto mais mole for o cátion.

III.3. Detalhes Sobre o Sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, \{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$

Na temperatura ambiente, o sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, \{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ é estável, sob vácuo ou atmosfera inerte e seca, por longo tempo, não ocorrendo reação entre essas duas espécies nessa temperatura.

Quando a concentração de organometálico no zeólito é a metade do máximo, isto é, 8 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, somente duas moléculas de PMe_3 podem ser ocluídas, gerando o sistema 8 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, 16 \{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, cuja supraestrutura está esquematizada na Figura 6b. A concentração das duas espécies pode se controlada entre 0-16 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ e 0-48 PMe_3 /cela unitária. Naturalmente, quanto maior a concentração de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, menor a concentração de PMe_3 , pois existe um compromisso entre as concentrações dessas duas espécies e o número de sítios

Na^+/II disponíveis na α -cavidade.

O primeiro sinal de "comunicação" entre os dois convidados na cavidade aparece no espectro de absorção no MID-IR. Recordamos que o recozimento do organometálico isolado na supercavidade transforma o espectro observado daquele contendo uma só absorção, característica de uma interação não-específica e fraca, em um contendo seis absorções, característico de uma interação mais forte, que elimina todas as degenerescências de vibrações dos grupos CO. Com a adsorção de PMe_3 na situação da Figura 6b faz com que o espectro retorne à situação inicial: somente uma absorção, padrão de uma interação fraca entre os cátions Na^+/II e os átomos de oxigênio de duas carbonilas *trans* no $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Podemos explicar esse fenômeno do seguinte modo: as moléculas de trimetilfosfina interagindo com os átomos de Na^+/II os suprem com densidade eletrônica, por consequência suprem também os átomos de oxigênio da estrutura. Esse efeito é transmitido através do retículo zeolítico atingindo também os átomos de sódio/II que estão ancorando o organometálico. Esses íons Na^+/II tornam-se então menos ácidos, o que finalmente enfraquece a interação $\text{ZONa} \dots \text{OCMo}(\text{CO})_4\text{CO} \dots \text{NaOZ}$. Se a interação se enfraquece, a distância $\text{ZONa} \dots \text{OC}$ aumenta, o organometálico se afasta da parede do zeólito e dos cátions Na^+/II , fazendo então, com que as seis vibrações ν_{co} colapsem em uma só absorção.

Esse é um efeito cooperativo e não envolve a transferência de elétrons de uma espécie para outra. Após a sublimação da trimetilfosfina não é possível recozer a amostra novamente, e, não observamos o espectro de seis absorções enquanto há trimetilfosfina nas cavidades. Este tipo de efeito cooperativo foi observado por Zecchina et al.¹¹ no sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$, com a oclusão de amônia.

Naturalmente, essa é uma situação controlada pela quantidade de PMe_3 adsorvida. A distância do organometálico aos cátions sódio e, portanto, a desativação, é proporcional à quantidade de PMe_3 ancorada embora, mesmo a presença de aproximadamente $0,5 \text{ PMe}_3/\alpha$ -cavidade, seja suficiente para impedir o ancoramento perfeito do organometálico aos átomos de sódio, porque nessa situação não se reproduz o espectro com seis linhas.

Novamente, a perturbação causada pela adição de PMe_3 ao sistema é bem clara na ^{23}Na MAS-DOR-NMR. O espectro obtido no sistema $8 \text{ Mo(CO)}_6, 12 \text{ PMe}_3\text{-Na}_{56}\text{Y}$ está na Figura 7. Observe-se que nesse espectro o sinal correspondente ao sítio II é menor do que o mesmo sinal no espectro $8 \text{ Mo(CO)}_6\text{-Na}_{56}\text{Y}$, antes da adição de PMe_3 . Se a interação com Mo(CO)_6 é que faz esse sinal aparecer, a adição de PMe_3 enfraquece essa interação sem suprimi-la completamente, o que resultaria no total desaparecimento desse sinal do espectro. Além desse fato, quanto menor a densidade eletrônica sobre os átomos de sódio, de $0,5 \text{ Mo(CO)}_6$ até 2 Mo(CO)_6 para $1 \text{ Mo(CO)}_6, 1,5 \text{ PMe}_3/\alpha$ -cavidade, lembrando que o ancoramento é menos efetivo nessa situação, mais os sinais se deslocam para campo baixo.

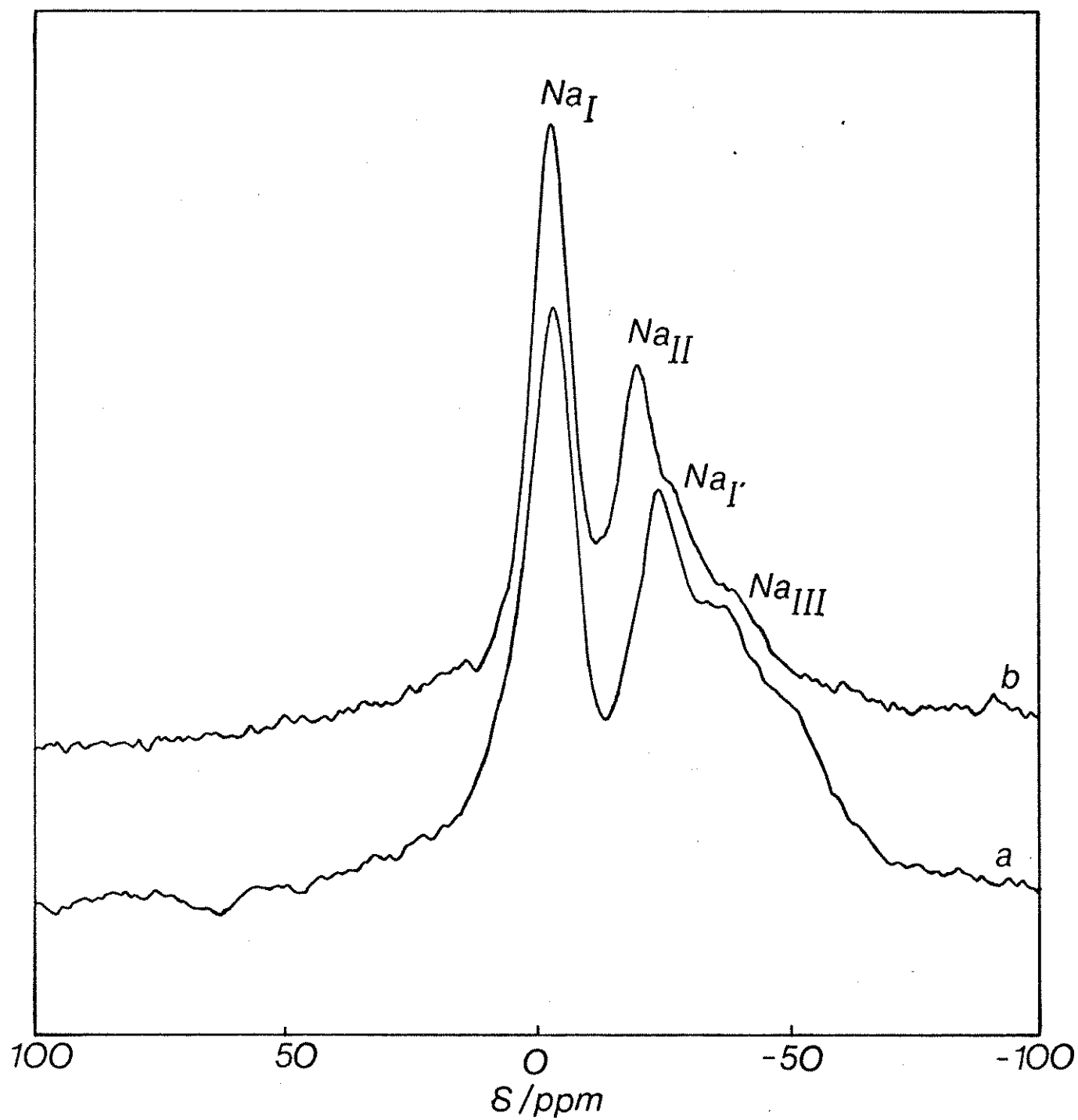


Figura 7: Espectro de ^{23}Na -DOR-MAS-NMR de a. $8 \{\text{Mo}(\text{CO})_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ e b. $8 \{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, 12 \{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$.

II.4. Detalhes Sobre os Sistemas-Produto: $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$,
 $\text{cis}-\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ e $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$

II.4.1. $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$

O composto $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ foi preparado fora do zeólito por procedimentos descritos na literatura^{12a}. Esse organometálico foi então introduzido no zeólito Na_{56}Y por sublimação produzindo o sistema 8 $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$.

Esse sistema apresenta o espectro de absorção no infravermelho mostrado na Figura 8. Esse espectro é essencialmente o mesmo espectro do composto em solução^{12a}, deslocado de 35 cm^{-1} para menores números de onda, por causa do ancoramento aos cátions sódio.

A Figura 8 mostra também o espectro ^{31}P MAS-NMR do composto intrazeolítico. O espectro constitui-se de somente um sinal, deslocado 2,5 ppm para campo mais alto, em relação ao mesmo complexo em solução^{12b}.

II.4.2. $\text{cis}-\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$

O complexo bissubstituído, $\text{cis}-\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$ também foi preparado, porém a sua oclusão não foi possível em nenhum dos zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$, nem por sublimação, nem a partir de uma solução de pentano. Entretanto, esse é o produto da reação do sistema

$n\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}, m\{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$. Assim, preparando-o a partir dos reagentes, já no interior do zeólito, foi possível fazer os estudos espectroscópicos.

O espectro de absorção na região do infravermelho médio, de 2400 a 1740 cm^{-1} , é similar àquele observado em solução, apresentando um deslocamento de $30-50\text{ cm}^{-1}$, para menores números de onda, induzido pelo ancoramento ao cátion¹³ (Figura 9).

O ^{31}P MAS-NMR também apresenta o mesmo espectro observado em solução, somente um sinal, indicativo da presença do isômero *cis*. Esse sinal apresenta-se deslocado 5,6 ppm para campo mais alto em relação ao mesmo composto em solução^{12b}. Devemos ainda ressaltar que a reação no sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}, \{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$ fornece o mesmo produto e que a reação no sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}, \{\text{DMPE}\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$ produz um organometálico com o mesmo espectro de absorção no infravermelho do produto da reação com PMe_3 .

A análise elementar do composto preparado intrazeoliticamente e do organometálico livre fornece a mesma razão P/Mo de 1,75.

Finalmente, a análise das absorções no EXAFS, na banda de molibdênio, indica que o composto intrazeolítico é o mesmo organometálico preparado independentemente. Inclusive as distâncias Mo-CO e Mo-CO e os números de coordenação concordam com a estrutura proposta, o que mostra que o produto bissubstituído não sofre compressões por se encontrar em espaço restrito (Figura 10).

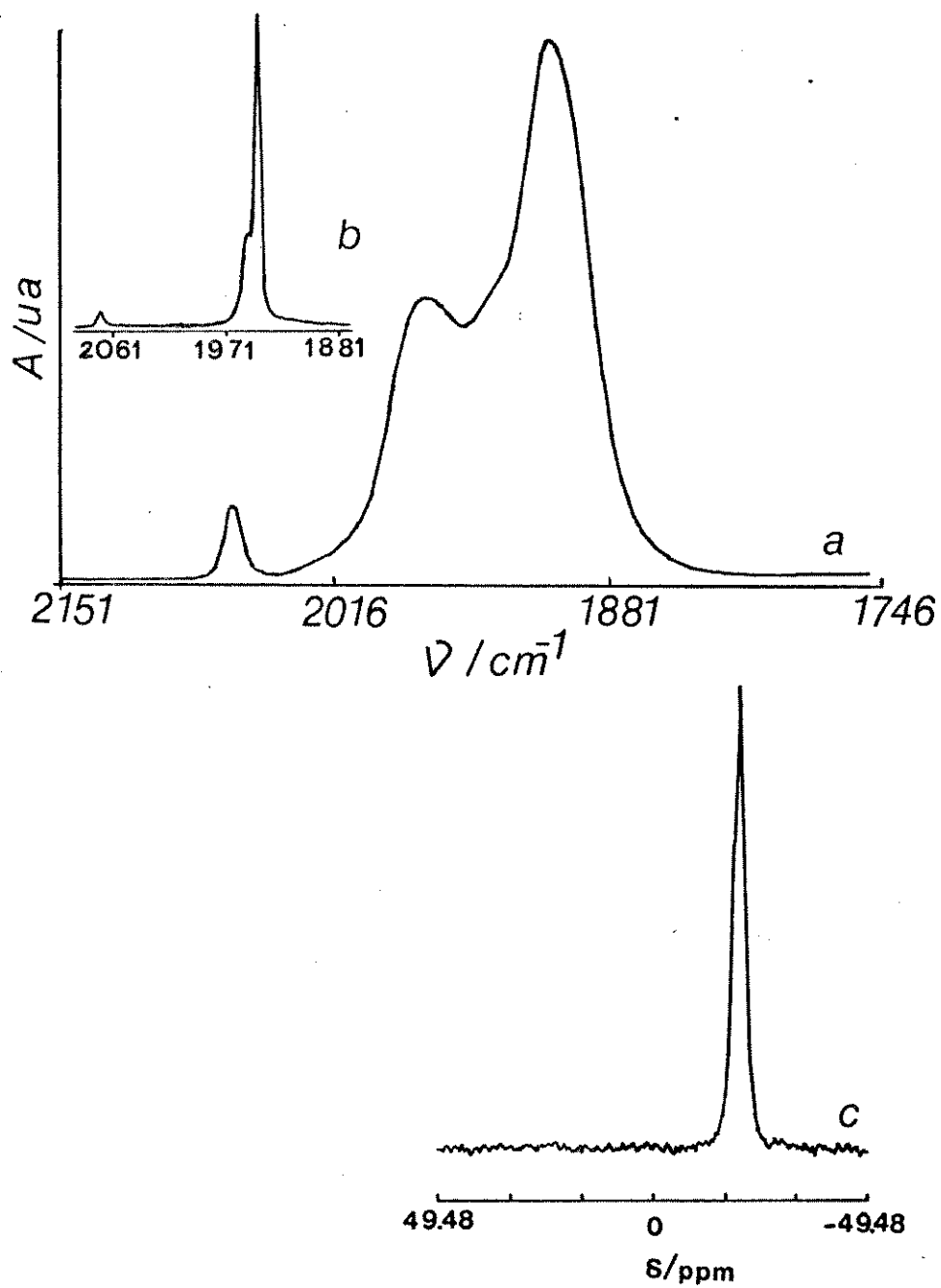


Figura 8: a. Espectro de MID-IR de 8 {Mo(CO)₅PMe₃}-Na₅₅Y; b. espectro MID-IR de Mo(CO)₅PMe₃ em pentano, e c. espectro de ³¹P-MAS-NMR de 8 {Mo(CO)₅PMe₃}-Na₅₅Y.

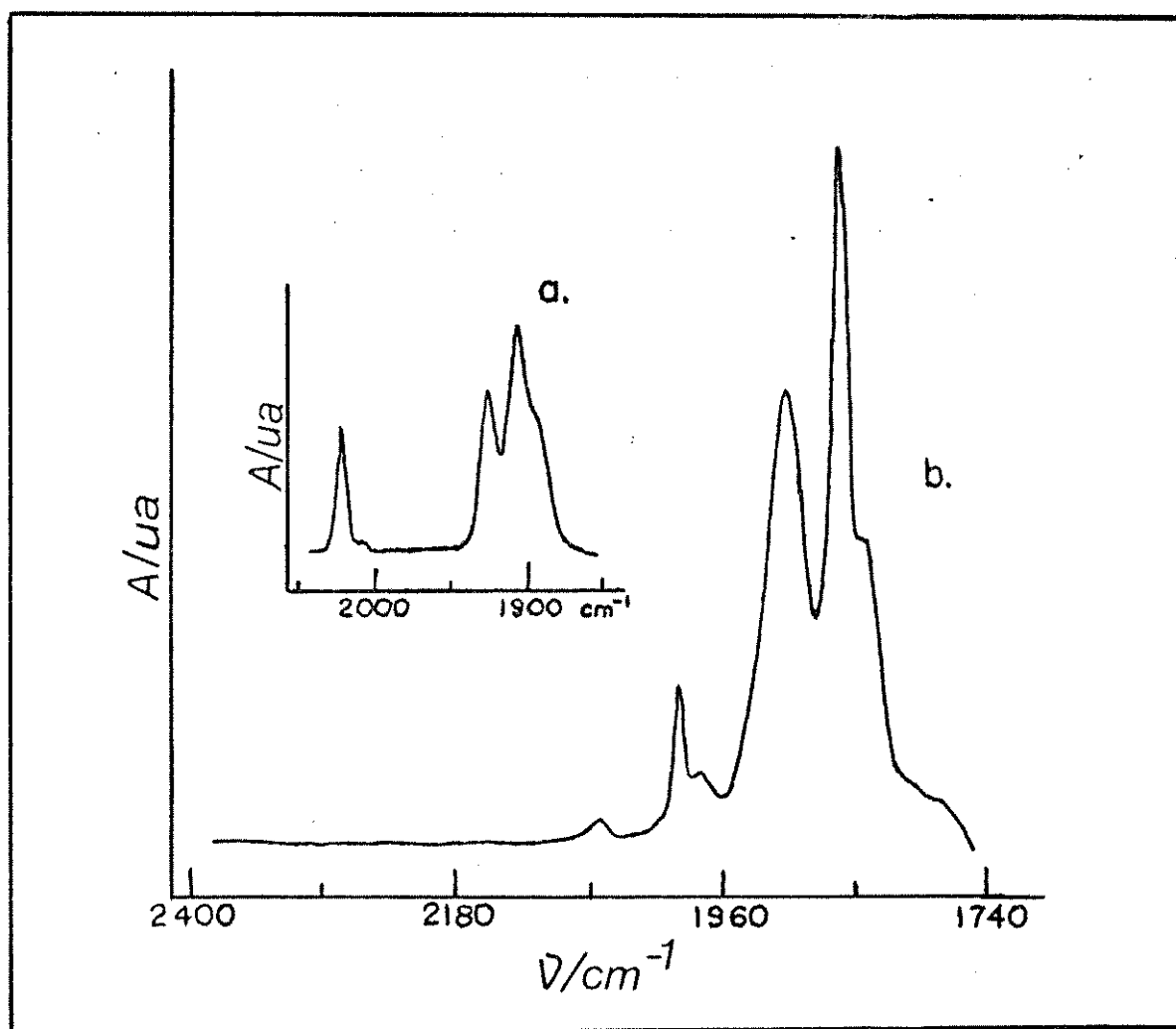


Figura 9: Espectros de absorção no MID-IR de $\text{cis-Mo(CO)}_4(\text{PMe}_3)$ em a. solução de tetracloretileno e, b. Na_{56}Y .

Todas essas observações levam à conclusão de que o produto da reação de Mo(CO)_6 com PMe_3 nas α -cavidades do zeólito Na_{56}Y , é, exclusivamente, o organometálico $\text{cis-}\{\text{Mo(CO)}_4(\text{PMe}_3)_2\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, ao contrário do que é geralmente observado em solução, onde o isômero *cis* é termodinamicamente instável e transforma-se no isômero *trans* em cinco minutos, sob refluxo de diclorometano, isso não ocorre na cavidade zeolítica onde o isômero *cis* é estável.

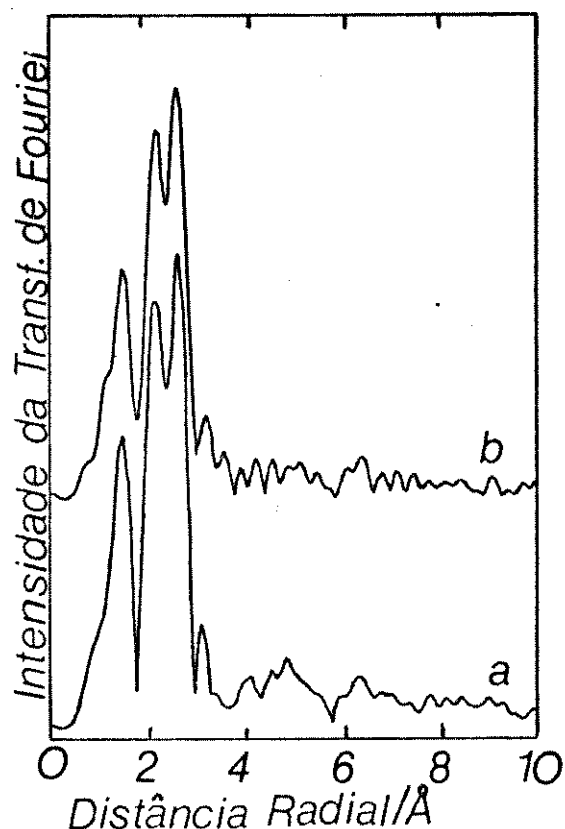


Figura 10: Espectro de EXAFS de $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$, a. livre, e b. preparado intrazeoliticamente.

O efeito da presença desse organometálico sobre os cátions Na^+ zeolíticos foi observada na ^{23}Na MAS-DOR-NMR. Como no caso do sistema 8 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, 12\{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, a formação do produto $\text{cis}-\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ faz com que o sinal referente aos cátions Na^+ /sítio II diminua de intensidade e se desloque, juntamente com os demais sinais, na direção do sinal de Na^+ /sítio I. essa observação vai de encontro às premissas anteriormente mencionadas, de que o efeito eletrônico é preponderante no ancoramento. Baseados nessas hipóteses deveríamos esperar que o produto da reação, por conter dois ligantes σ -doadores bons faria com que os átomos de oxigênio das carbonilas tornassem-se mais básicos e portanto, mais efetivos no ancoramento. O deslocamento observado para o sinal dos sítios Na^+ /II indica que o ancoramento não é suficientemente efetivo,

portanto, o efeito mais importante nesse caso é o impedimento espacial causado pela presença dos dois ligantes PMe_3 , que dificultam a aproximação da parede e, conseqüentemente, dos cátions Na^+/II .

Esse mesmo produto é formado, em menor quantidade, no zeólito Li_{56}Y . Entretanto o produto mais abundante é o *fac*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3\}-\text{Li}_{56}\text{Y}$. O organometálico bissubstituído em Li_{56}Y apresenta, no ^{31}P MAS-NMR, um sinal em -17,02 ppm, essencialmente o mesmo deslocamento químico observado para o complexo em solução.

II.4.3. $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$

O composto trissubstituído, *facial*, é o produto da reação nos zeólitos onde $\text{M}' = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs . O espectro de absorção no MID-IR está novamente deslocado para menores números de onda ($40 - 80 \text{ cm}^{-1}$), porém é o mesmo observado para esse isômero em solução^{14a} (Figura 11). O mesmo composto pode ser preparado pela descarbonilação do $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ seguida da reação do produto *fac*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{OZ})_3\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ com PMe_3^1 .

A Tabela 3 contém o valor dos deslocamentos químicos de ^{31}P MAS-NMR para o produto em cada uma das formas catiônicas do zeólito Y, juntamente com o valor observado em solução^{12b}, para comparação.

Tabela 4: Deslocamentos químicos de ^{31}P MAS NMR observados para $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3\}-\text{M}'_{55}\text{Y}$ e a diferença em relação ao valor em solução.

M'	δ / ppm	$\Delta\delta$ / ppm
Li	- 22,90	4,2
K	- 22,90	4,2
Rb	- 24,97	6,3
Cs	- 23,90	5,2
Solução	-18,7	

A presença de somente um sinal é indicativo do isômero *facial*, o isômero *meridional* apresentaria dois sinais^{14b}.

A análise da absorção de raios-X na banda do molibdênio do sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3\}-\text{K}_{55}\text{Y}$ indica a geometria esperada com distâncias de ligação compatíveis com a oclusão desse organometálico no zeólito sem distorções. Contudo, no caso do rubídio, o número de coordenação encontrado para o molibdênio é quatro e as intensidades dos sinais correspondentes a $\text{Mo}-\underline{\text{C}}\text{O}$ e $\text{Mo}-\underline{\text{P}}-\text{C}$ indicam números de coordenação três e um, respectivamente. Atribuímos, portanto, à essa geometria diferente, o valor do deslocamento químico em ^{31}P MAS NMR encontrado para o organometálico trissubstituído quando comparado ao mesmo composto ocluído nas outras formas catiônicas do zeólito Y.

A diferença crescente entre os valores de δ (^{31}P) para os organometálicos $\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}(\text{PMe}_3)_p$, $p = 1-3$, intrazeolíticos e aqueles observados para os mesmos produtos em solução merece comentário.

Jolly et al¹⁵ compararam a estabilização dos orbitais do molibdênio, devido à retrodoação na série $\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}(\text{PMe}_3)_p$, onde $0 \leq$

$p \leq 3$ por análise de espectros fotoeletrônicos. Os autores reportaram que quando um ligante CO é substituído por uma molécula de trimetilfosfina, os ligantes CO remanescentes conseguem deslocalizar essa carga adicional. Assim, o sistema eletrônico do átomo de fósforo não sofre modificações significativas.

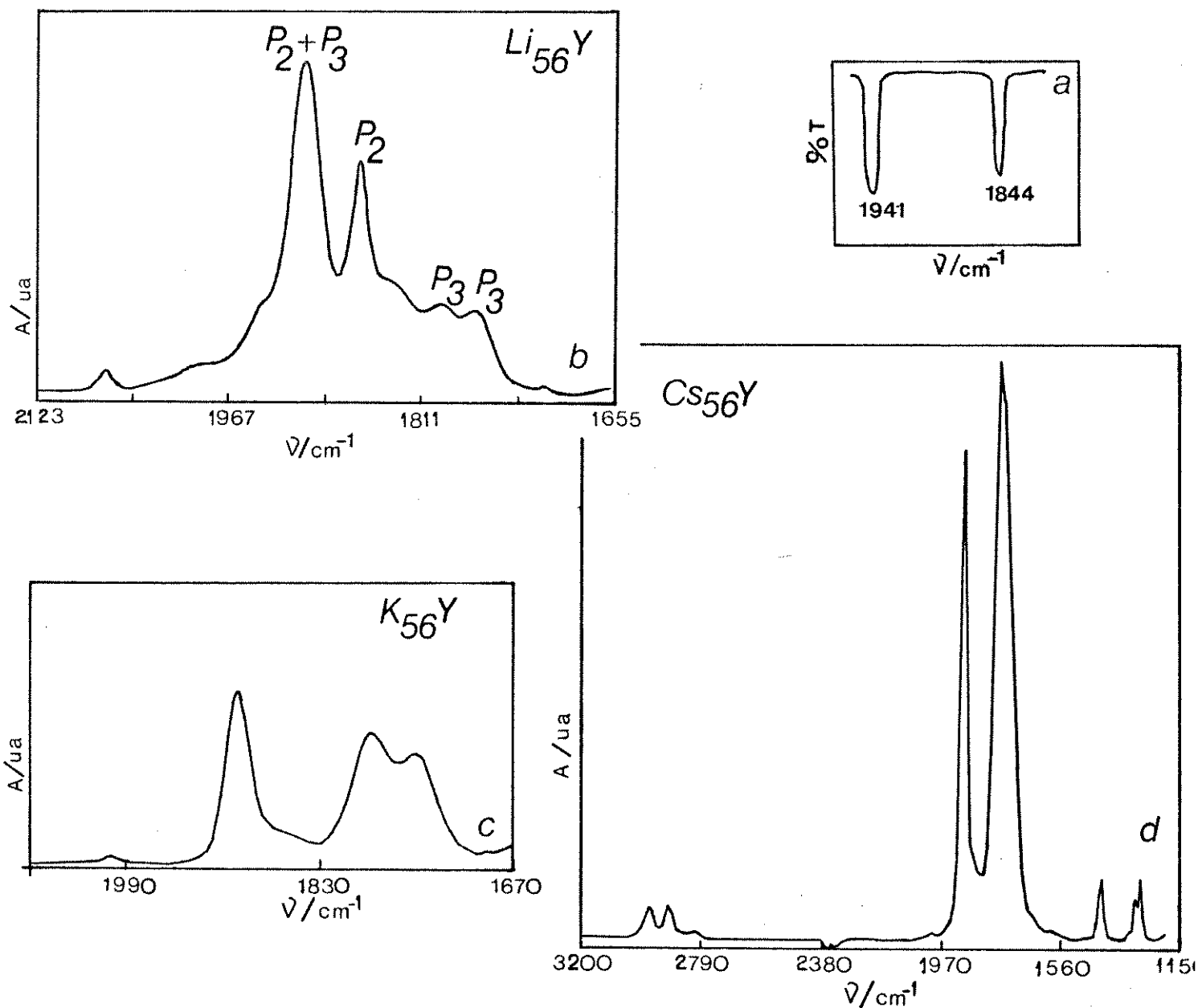
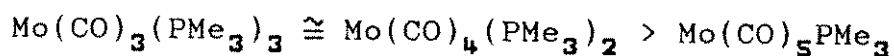


Figura 11: Espectros de absorção no MID-IR de *fac*-Mo(CO)₃(PMe₃)₃ em a. hexadecano, b. Li₅₆Y, c. K₅₆Y e d. Cs₅₆Y.

Por outro lado, quando dois ligantes CO são substituídos por duas moléculas de PMe_3 , para formar os complexos *cis* ou *trans* dissustituídos, ou ainda, quando três ligantes CO são substituídos por trimetilfosfina para formar os complexos *fac*-trissustituídos, os ligantes CO restantes não conseguem, através da retrodoação, distribuir o excesso de densidade eletrônica, principalmente porque o número de bons doadores σ aumentou. Desse modo, a retrodoação aumenta nos ligantes PMe_3 , deslocando os valores de δ para campos mais altos.

Se considerarmos que o ancoramento, ainda que fraco, ajuda a reduzir a densidade eletrônica no complexo, a efetividade desse ancoramento é importante na avaliação da densidade existente sobre o átomo de fósforo. Sabemos através da ^{23}Na MAS-DOR-NMR que quanto mais substituído o complexo, menos efetivo é o ancoramento, por motivos estéricos. Desse modo, não causa surpresa a sequência de diferenças de deslocamentos químicos observados para a série de compostos $\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}(\text{PMe}_3)_p$ nos diversos zeólitos:



A pequena diferença entre os complexos tri e bissustituídos pode ser atribuída ao fato de que o máximo de desancoramento possível já ocorre no complexo bissustituído, a adição de mais um ligante trimetilfosfina à esfera de coordenação do molibdênio, especialmente nessa geometria, não faz o complexo se distanciar mais dos íons Na^+/II .

A diferença de 6,3 ppm observada para o sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3\}\text{-Rb}_{56}\text{Y}$ está fora da sequência mencionada. Esta diferença deve-se provavelmente à menor coordenação e consequentemente menor possibilidade de retro-doação nesse sistema, o que faz com que os ligantes recebam efetivamente maior densidade

eletrônica.

Conclusão

A idéia que permeia todos os resultados apresentados e discutidos até agora é que as câmaras de reação, as α -cavidades, do zeólito Y, se comportam como ligantes aniônicos rígidos, multidentados e macroesféricos, um *zeolato* ou *cavitato*, em relação aos cátions balanceadores de carga, aos quais os convidados podem ser ancorados.

Nesse contexto, um ponto importante é a similaridade entre as unidades de construção secundárias contendo anéis de átomos de oxigênio de quatro e seis tetraedros encontradas nos zeólitos e as espécies poliéter macrocíclicas representadas pelos 12-crown-4 e 18-crown-6, respectivamente. Nota-se desse modo, a capacidade desses tipos de ligantes polidentados de coordenar seletivamente e encapsular parcialmente cátions metálicos alcalinos. Os centros catiônicos, ácidos de Lewis do tipo acima, são capazes de interagir com os centros básicos de moléculas de organometálicos causando distorções da estrutura, mudanças de reatividade e mesmo alteração do mecanismo de uma reação química. Especificamente para as carbonilas metálicas, esses efeitos dependem principalmente da basicidade intrínseca dos átomos de oxigênio dos ligantes carbonila e da força das interações cátion de metal alcalino-carbonilas.

Assim sendo, o conhecimento prévio dos aspectos da reatividade dos éteres-coroa, criptandos e esferandos, dos efeitos de ancoramento e ativação de organometálicos por metais alcalinos e ácidos de Lewis em solução e da possibilidade de descrever as cavidades do zeólito Y como cavitatos alcalinos, ajudam o entendimento deste trabalho.

III. Resultados Cinéticos

III.1. Reação com Trimetilfosfina

As reações de Mo(CO)_6 com PMe_3 nas α -cavidades do zeólito Na_{56}Y produzem $\text{cis-}\{\text{Mo(CO)}_4(\text{PMe}_3)_2\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$. O ponto isosbéstico claro (Figura 12) no espectro de MID-IR, a ausência de qualquer banda correspondente a $\{\text{Mo(CO)}_5\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, e as reações muito mais lentas observadas para este organometálico quando ocluído independentemente nas α -cavidades do zeólito Na_{56}Y , levam à conclusão que o organometálico monosubstituído nao é um intermediário na reação de formação de $\text{cis-}\{\text{Mo(CO)}_4(\text{PMe}_3)_2\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$.

Gráficos de primeira ordem foram obtidos em todas as temperaturas estudadas e são apresentados na Figura 13.

A natureza do produto é independente das concentrações de Mo(CO)_6 e PMe_3 no sistema $n\{\text{Mo(CO)}_6\}, m\{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ quando $m \geq 8$. Em concentrações de trimetilfosfina abaixo de 1 PMe_3/α -cavidade, uma quantidade significativa de $\{\text{Mo(CO)}_5\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ é também formado.

A velocidade da reação de substituição no sistema $n\{\text{Mo(CO)}_6\}, m\{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, $16,8 \leq m \leq 20,0$ (2,1 a 2,5 PMe_3/α -cavidade), é afetada pela concentração de Mo(CO)_6 de um modo interessante (Figura 14a). Em baixas concentrações de Mo(CO)_6 , $n \leq 8$ a velocidade de reação fica aproximadamente constante, até que a concentração chegue a 0,5 $\text{Mo(CO)}_6/\alpha$ -cavidade (4 Mo(CO)_6 /cela unitária). Além desse ponto, a velocidade de reação começa a diminuir até a concentração de 1 $\text{Mo(CO)}_6/\alpha$ -cavidade (8 Mo(CO)_6 /cela unitária). Acima dessa concentração, observa-se um aumento na

velocidade da reação até o último ponto medido, 1,4 Mo(CO)₆/α-cavidade, quando o valor da velocidade é 26 vezes maior do que a 1 Mo(CO)₆/α-cavidade.

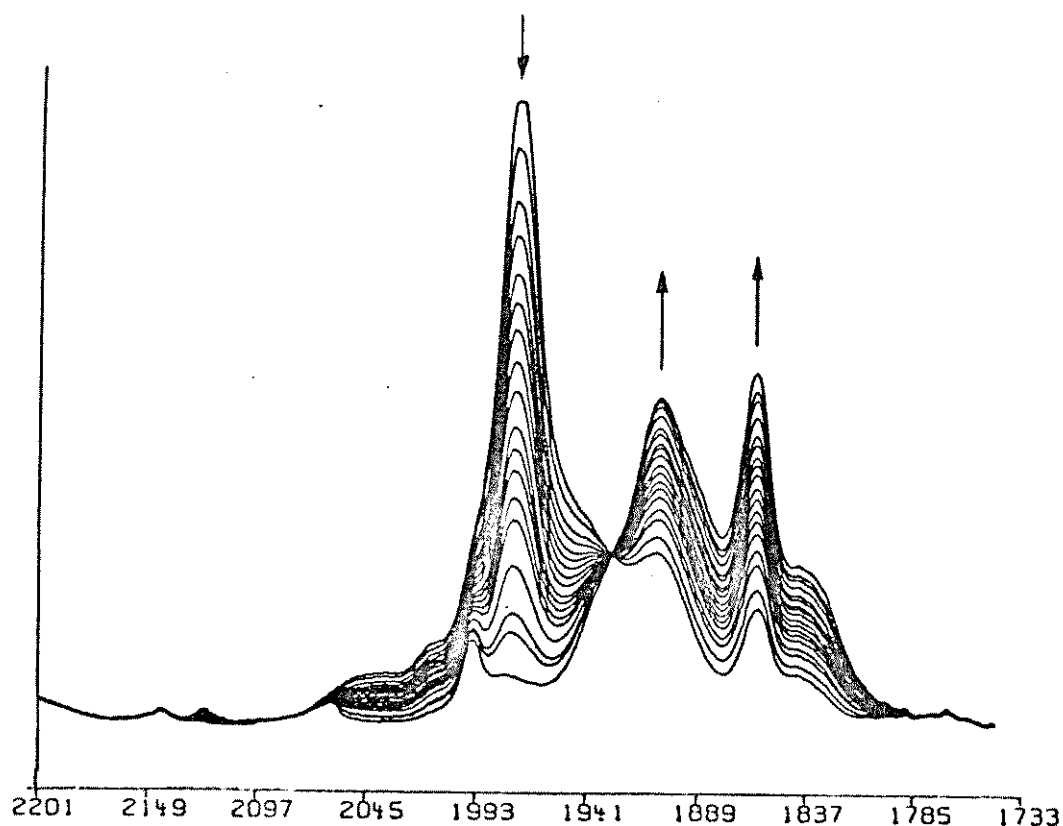


Figura 12: Espectros de absorção no MID-IR medidos em função do tempo, durante a reação no sistema 1,2{Mo(CO)₆}, 24{PMe₃}-Na₅₅Y, a 65,8°C.

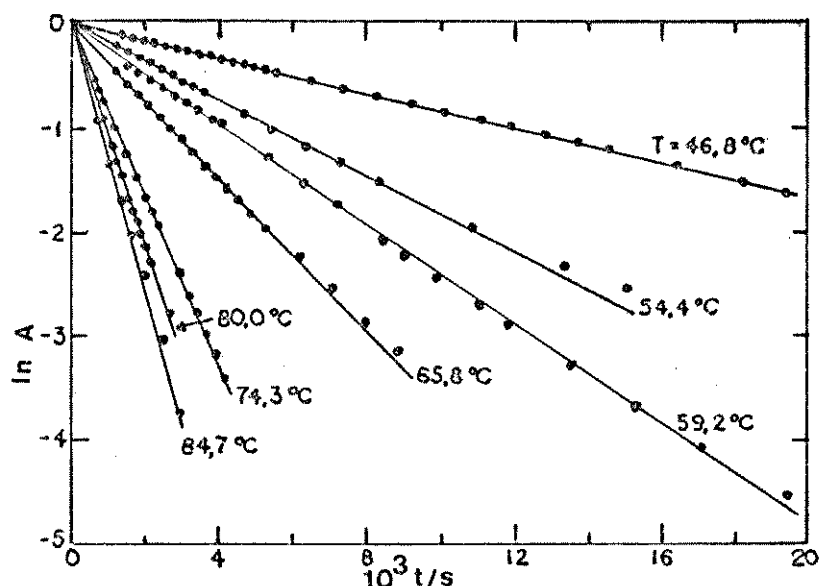


Figura 13: Gráficos de primeira ordem para a reação nos sistemas 1,0-1,8 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$, 24-28 $\{\text{PMe}_3\}$ - Na_{56}Y .

A concentração de PMe_3 também afeta os valores de velocidade de reação observados no sistema 1,2 - 1,6 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$, $m\{\text{PMe}_3\}$ - Na_{56}Y , a $65,8^\circ\text{C}$. Até a concentração de 4 PMe_3/α -cavidade, $m = 32$, a velocidade de reação decresce, para concentrações de 5 e 6 PMe_3/α -cavidade, $m = 40$ e 48, respectivamente, observa-se um aumento nas constantes de velocidade (Figura 15a).

As reações do mesmo sistema nos zeólitos Li_{56} , K_{56} , Rb_{56} , e Cs_{56}Y também fornecem excelentes gráficos de primeira ordem e pontos isosbásticos claros (Figuras 16 e 17).

A dependência da velocidade de reação com a concentração de trimetilfosfina indica que para os zeólitos Li_{56} e K_{56}Y , do mesmo modo que para o zeólito Na_{56}Y , a velocidade da reação diminui passando-se de 1 para 2 PMe_3/α -cavidade. O efeito inverso foi observado para Rb_{56} e Cs_{56}Y (Figura 18).

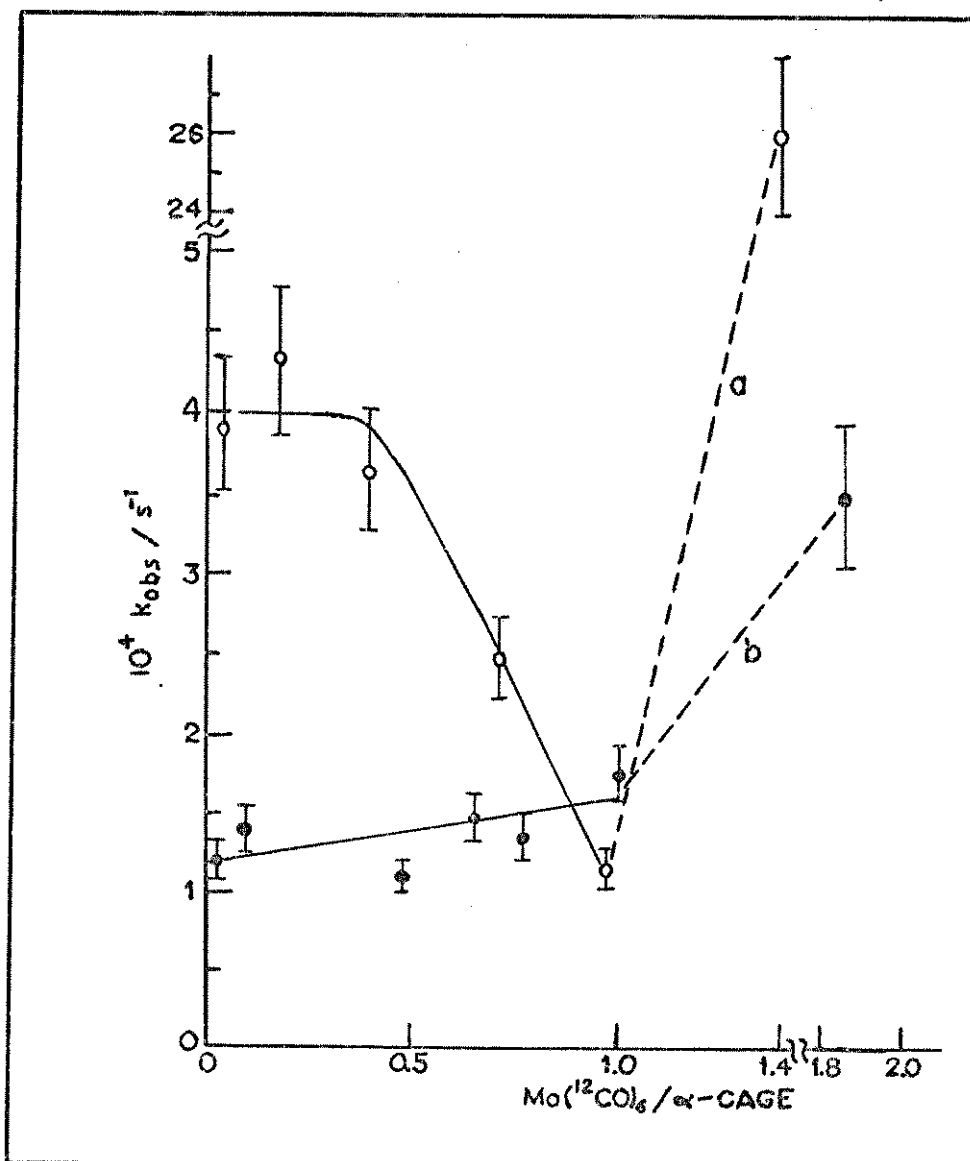


Figura 14: Influência da concentração de $Mo(CO)_6$ em $Na_{56}Y$, sobre as constantes de velocidade observadas no sistema $n \{Mo(CO)_6\}$, 16,8-20,0 $\{PMe_3\}$ - $Na_{56}Y$, em $65,8^\circ C$ a. na ausência de pressão aplicada de CO, e b. na presença de 650 Torr de CO.

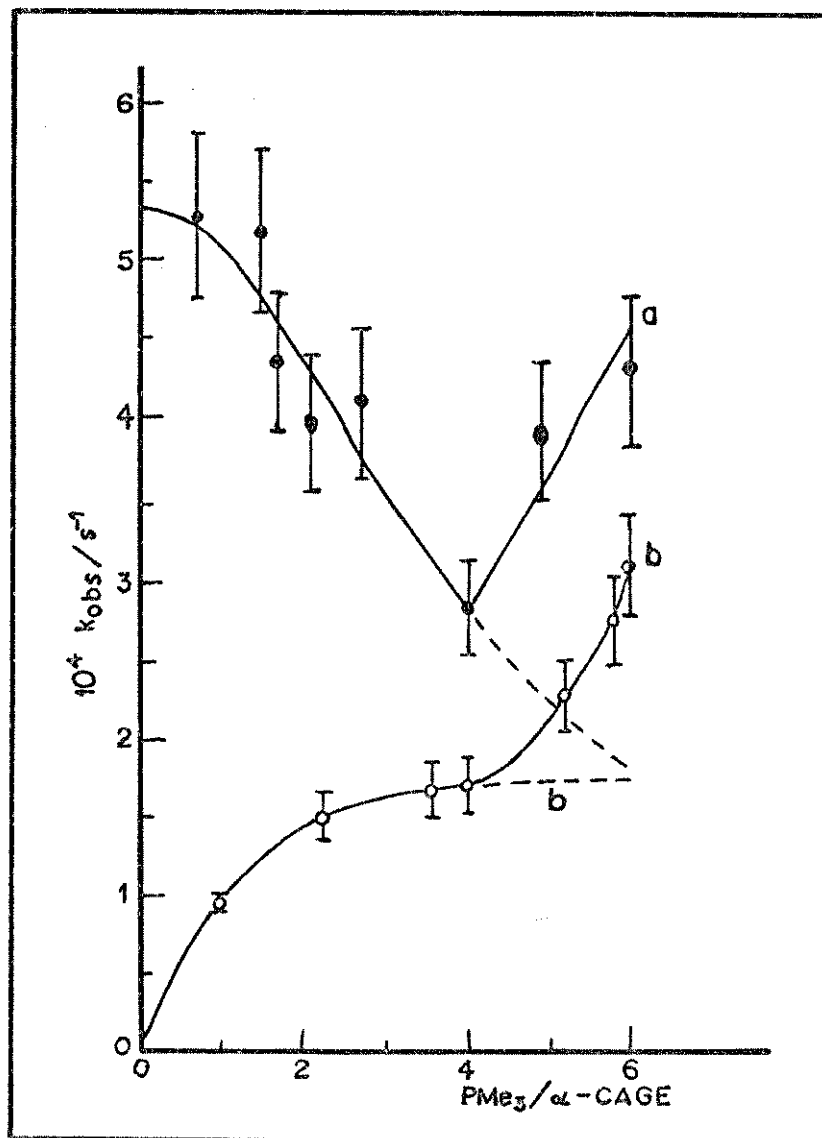


Figura 15: Influência da concentração de PMe_3 , em Na_{56}Y , nas constantes de velocidade observadas no sistema 1,2-1,6 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$, $m\{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, em $65,8^\circ\text{C}$, a. na ausência de pressão aplicada de CO , e b. na presença de 650 Torr de CO .

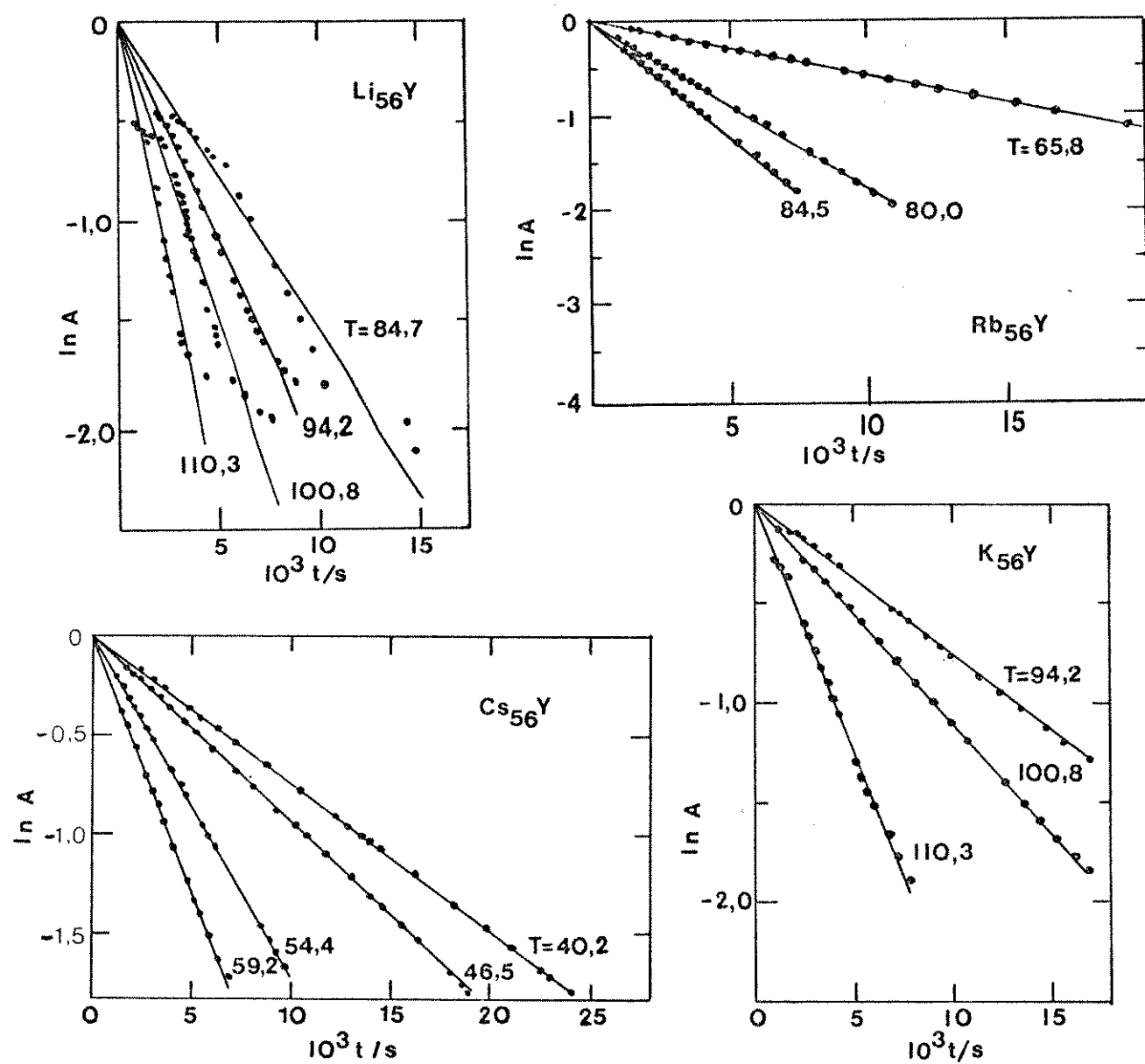


Figura 16: Gráficos de primeira ordem para as reações em Li_{56}Y , K_{56}Y , Rb_{56}Y e Cs_{56}Y .

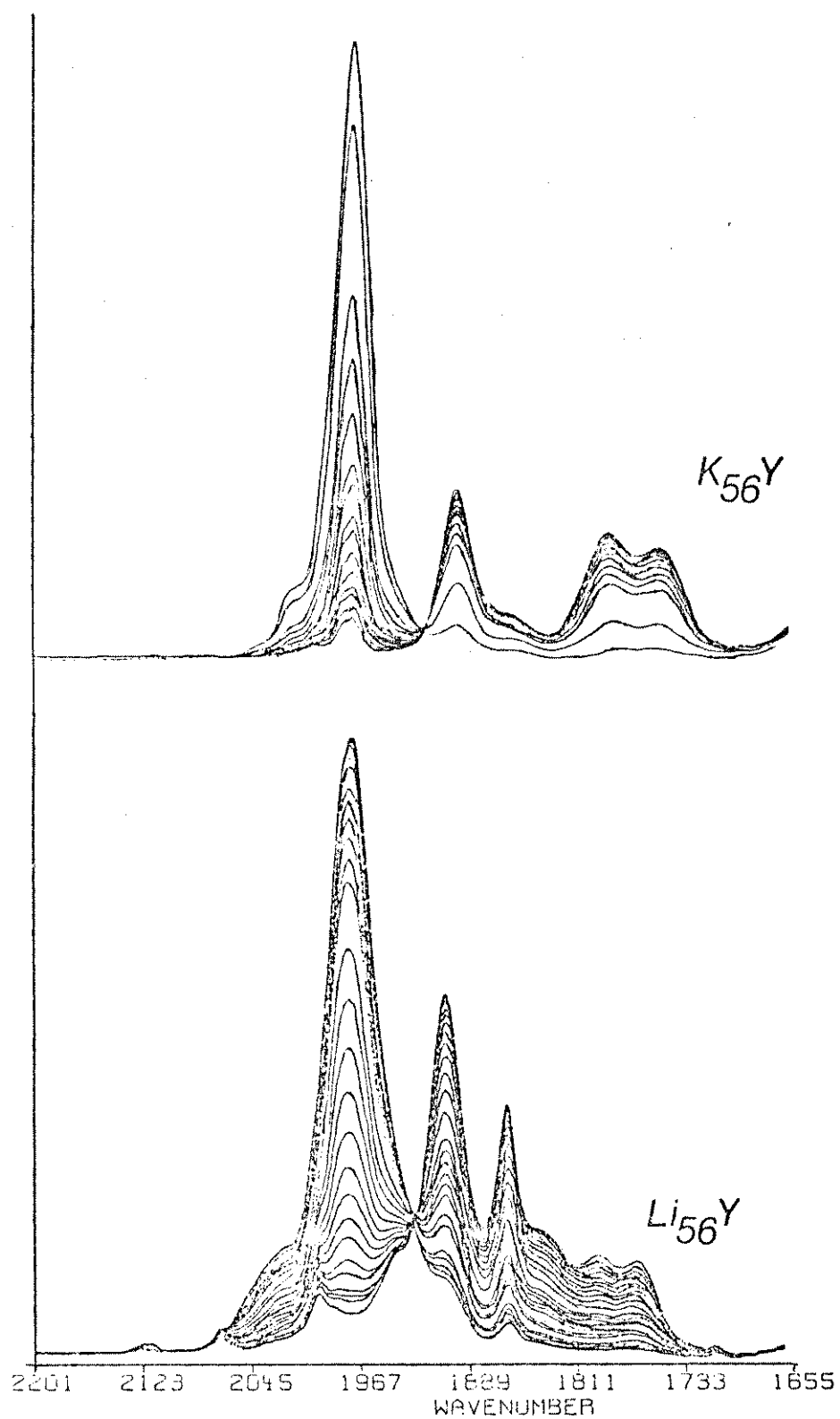


Figura 17: Espectros de absorção no MID-IR medidos em função do tempo durante as reações em $Li_{56}Y$ e $K_{56}Y$.

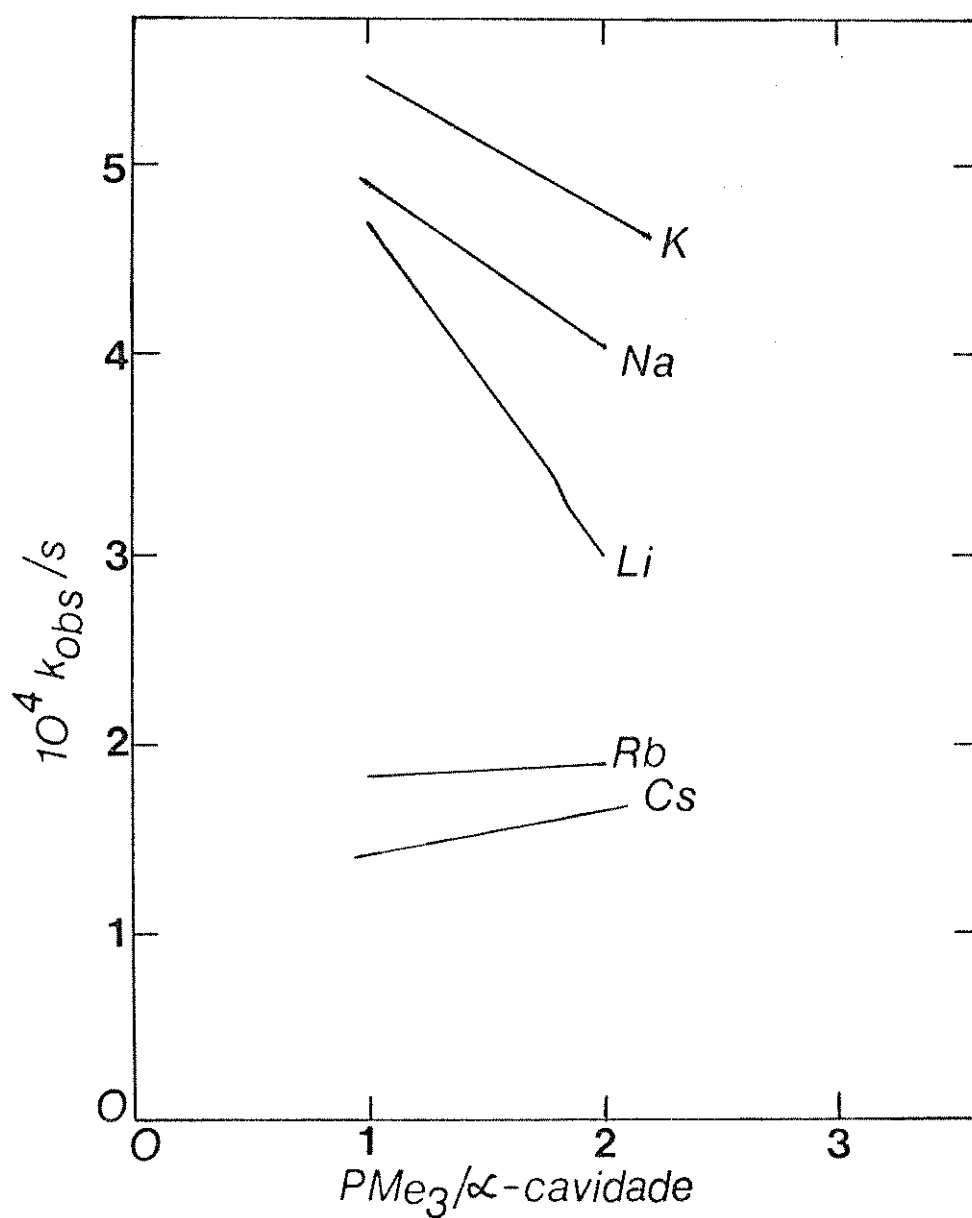


Figura 18: Influência da concentração de PMe_3 em $M'_{56}Y$, nas constantes de velocidade dos sistemas $n\{Mo(CO)_6\}$, $m\{PMe_3\}-M'_{56}Y$.

III.2. Reações com Outras Alquilfosfinas

Reações com $L = \text{PEt}_3$ e P(OMe)_3 são bastante diferentes da reação com PMe_3 . O único produto carbonílico observado é $\{\text{Mo(CO)}_5\text{L}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, formado lentamente e em rendimento muito baixo. Por outro lado, as reações com 1,2-dimetilfosfinoetano (DMPE), são aproximadamente duas vezes mais rápidas do que aquelas com PMe_3 e o produto, necessariamente *cis*- $\{\text{Mo(CO)}_4\text{DMPE}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, é formado. Essa reação apresenta um ponto isosbéstico claro no MID-IR e, como no caso da PMe_3 , uma excelente reta de primeira ordem foi obtida.

III.3. Reações de Substituição de CO em $n\{\text{Mo(CO)}_6\}, m\{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ sob Pressão de CO

As reações de 0,15 a 0,16 $\{\text{Mo(CO)}_6\}/\alpha$ -cavidade, $1,2 \leq n \leq 1,6$, com 3,2 a 3,5 PMe_3/α -cavidade, $25,6 \leq m \leq 28,0$ e 5,8 a 6,0 PMe_3/α -cavidade, $41,6 \leq m \leq 48,0$, a $65,8^\circ\text{C}$, são fortemente afetadas pela presença de uma pressão de CO aplicada. Para ambos sistemas, os valores de k_{obs} decrescem inicialmente e atingem um patamar em altas pressões (Figuras 19a e b).

Deve-se ressaltar também que a presença de CO na cela de reação é responsável pelo aparecimento de $\{\text{Mo(CO)}_5\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, cuja concentração aumenta de 18% a 50 Torr até 92% a 650 Torr para o sistema onde m varia de 41,6 até 48,0, 5,8 a 6,0 PMe_3/α -cavidade, e permanece por volta de 30-40% em toda a faixa de pressão de CO para os sistemas onde m varia de 25,6 até 28,0, 3,2 a 3,5 PMe_3/α -cavidade. O comportamento de ambos sistemas se ajusta à equação (1). Os valores para os parâmetros a , b e c estão na Tabela 5.

$$k_{\text{obs}} = [a/(1 + b P_{\text{CO}}^2)] + c \quad (1)$$

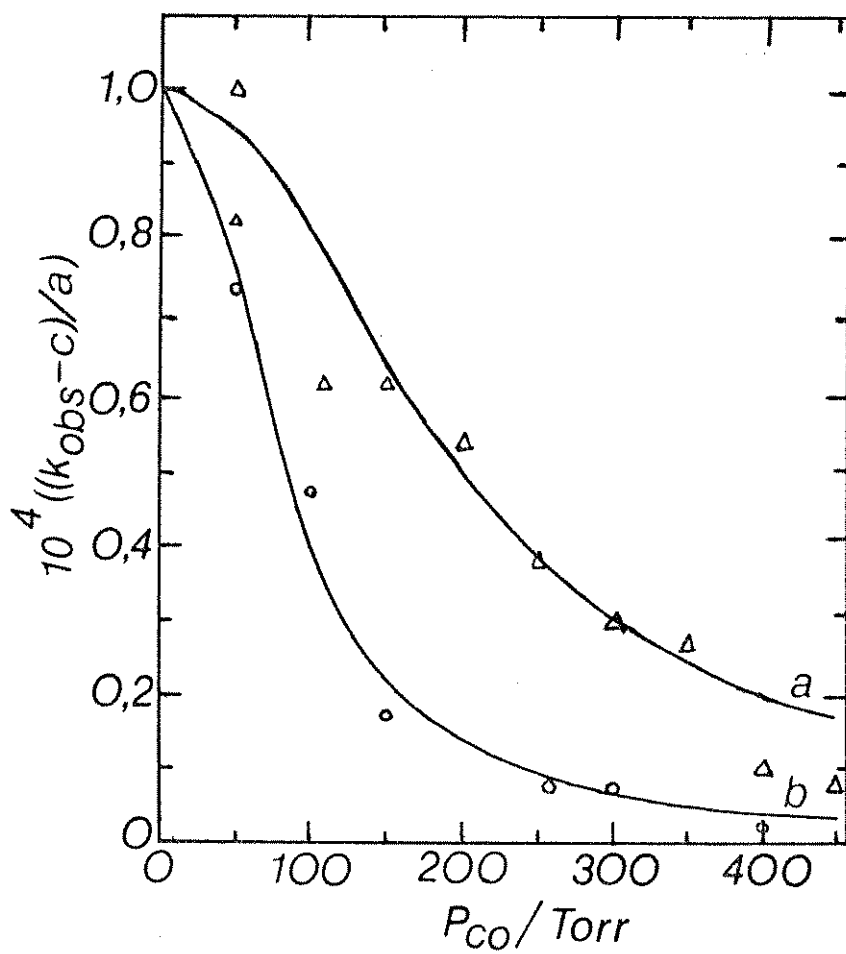


Figura 19: Influência da pressão de CO aplicada nas constantes de velocidade, a 65,8°C, para a. 1,2-1,6{Mo(CO)₆},48{PMe₃}-Na₅₆Y, e b. 1,2-1,6{Mo(CO)₆},28{PMe₃}-Na₅₆Y.

Tabela 5: Parâmetros de velocidade das reações de Mo(CO)_6 com PMe_3 e ^{13}CO em função da pressão aplicada.

Ligante	10^4 a/s^{-1}	10^5 b/Torr^{-2}	10^4 c/s^{-1}
PMe_3^a	$2,9 \pm 0,5$	$13,5 \pm 4,0$	1,42
PMe_3^b	$2,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$	1,88
^{13}CO	$4,9 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$	-

^a Duas moléculas de PMe_3 quimissorvidas por câmara reacional, ^b Duas moléculas de PMe_3 quimissorvidas e quatro moléculas de PMe_3 fisissorvidas por câmara reacional.

III.4. Dependência da concentração sob pressão de CO

As constantes de velocidade dependem da concentração de PMe_3 , sob 650 Torr de CO, de um modo diferente daquele observado no mesmo sistema na ausência de CO (Figura 15b).

No nível de subsaturação, quando a concentração de PMe_3 está abaixo de 2 PMe_3/α -cavidade, a velocidade de reação aumenta quase linearmente. Na faixa entre 2 e 4 PMe_3/α -cavidade, no nível de saturação, a velocidade de reação fica aproximadamente constante e em concentrações maiores de 4 PMe_3/α -cavidade, no regime de suprasaturação, observa-se novamente um aumento na velocidade quando a concentração aumenta até 6 PMe_3/α -cavidade.

Por outro lado, a variação da concentração de $\text{Mo(CO)}_6/\alpha$ -cavidade, sob 650 Torr de CO, mantendo a concentração de PMe_3 entre 2,1 e 2,5 PMe_3/α -cavidade, a $65,8^\circ\text{C}$, mostra um perfil diferente. Entre 0,04 e 1 $\text{Mo(CO)}_6/\alpha$ -cavidade observa-se um pequeno

aumento da velocidade da reação com o aumento da concentração. Além desse ponto, a velocidade aumenta mais rapidamente até o último ponto medido a $1,86 \text{ Mo(CO)}_6/\alpha\text{-cavidade}$ (Figura 14b).

III.5 Dependência da Temperatura

As constantes de velocidade na ausência de pressão adicionada de CO, na faixa de temperatura de $46,8$ até $84,2^\circ\text{C}$, no sistema $n\{\text{Mo(CO)}_6\}, m\{\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ se ajustam à equação de Eyring (Figura 20b) e fornecem os parâmetros de ativação apresentados na Tabela 6. Foram adicionados à Tabela 6, os valores de parâmetros de ativação para reações em fase gasosa e em solução¹⁶. Medidas de dependência da temperatura similares foram também feitos sob 100 Torr de CO, o ajuste à equação de Eyring é igualmente bom e fornece os parâmetros de ativação também listados na Tabela 6.

As mesmas medidas foram feitas para a reação nos sistemas $n\{\text{Mo(CO)}_6\}, m\{\text{PMe}_3\}\text{-M'}_{56}\text{Y}$, que forneceram os parâmetros de ativação encontrados na Tabela 6 e as curvas de Eyring na Figura 20a, c, d e e.

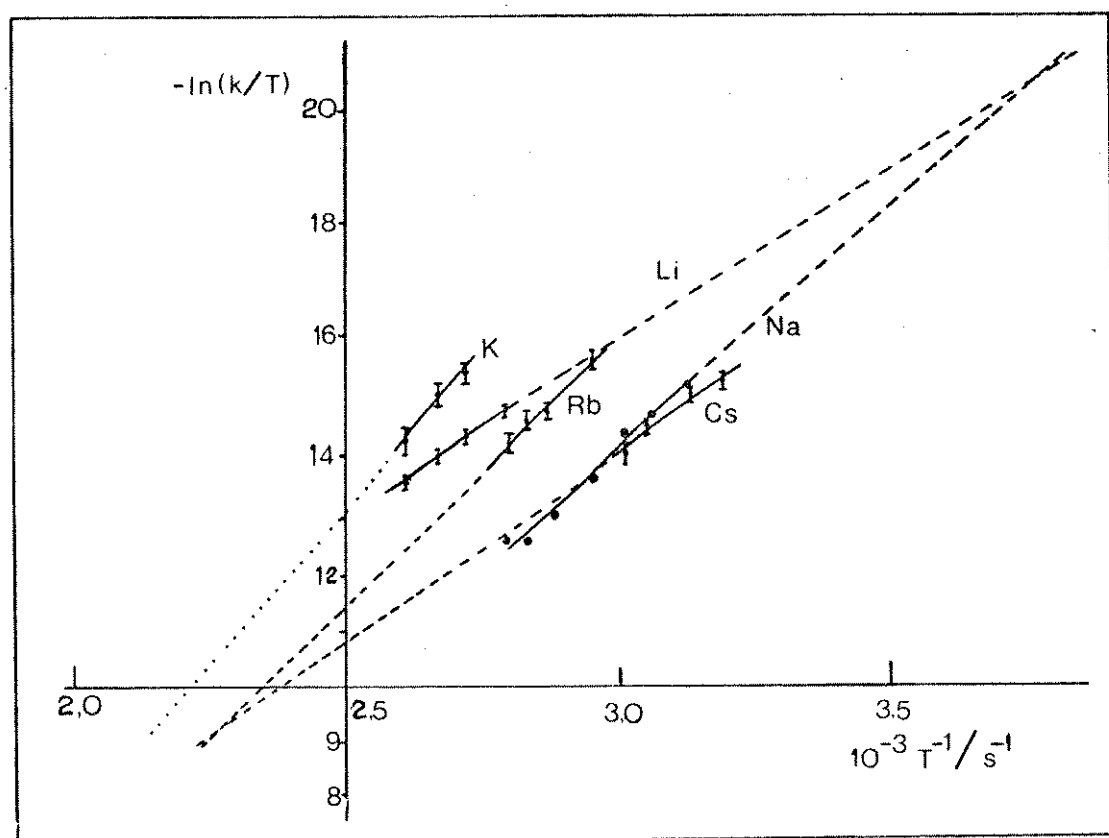


Figura 20: Gráficos de Eyring, $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ versus $1/T$, para as reações nos sistemas $M'_{56}Y$.

III.6. Reações com Monóxido de Carbono Isotopicamente Marcado, ^{13}CO .

As reações de $n\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, $1,1 \leq n \leq 1,4$, 0,14 a 0,18 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha$ -cavidade, monitoradas na frequência usual a $1976,4 \text{ cm}^{-1}$, sob uma variedade de pressões de ^{13}CO , levam claramente a $\{\text{Mo}(^{13}\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, sem evidência espectroscópica clara da formação

de intermediários isotopicamente mistos $\{\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}({}^{13}\text{CO})_p\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$,
 $p = 1-5$ (ver adiante).

O acompanhamento do decréscimo da banda em $1974,6\text{ cm}^{-1}$ devido a $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ leva a bons gráficos de primeira ordem e excelentes pontos isobésticos (Figura 21).

Tabela 6: Parâmetros de ativação para reações dissociativas de $\text{Mo}(\text{CO})_5$.

Ligante de Entrada	Meio	$\Delta H^\ddagger$ kJ mol^{-1}	$\Delta S^\ddagger$ $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
- ^a	Gasoso	157	38
${}^{14}\text{CO}$ ^b	Gasoso	126	-2
P-nBu_3 ^b	Decalina	133	28
${}^{13}\text{CO}$ ^c	Na_{56}Y	$65,27 \pm 9,20$	$-126,61 \pm 26,40$
PMe_3 ^d	Na_{56}Y	$114,48 \pm 7,32$	$-18,15 \pm 1,89$
PMe_3	Li_{56}Y	$49,43 \pm 5,6$	$-181,84 \pm 15,10$
	Na_{56}Y	$69,45 \pm 2,52$	$-106,82 \pm 7,35$
	K_{56}Y	$88,43 \pm 9,53$	$-85,55 \pm 25,39$
	Rb_{56}Y	$75,12 \pm 6,74$	$-104,99 \pm 18,91$
	Cs_{56}Y	$57,02 \pm 5,30$	$-143,61 \pm 16,42$

^aDissociação de CO irreversível induzida por pirólise a laser, em 670-760 K, referência 16a, ^breferência 16b, ^c $\text{P}({}^{13}\text{CO}) = 100\text{ Torr}$, ^d $\text{P}(\text{CO}) = 650\text{ Torr}$.

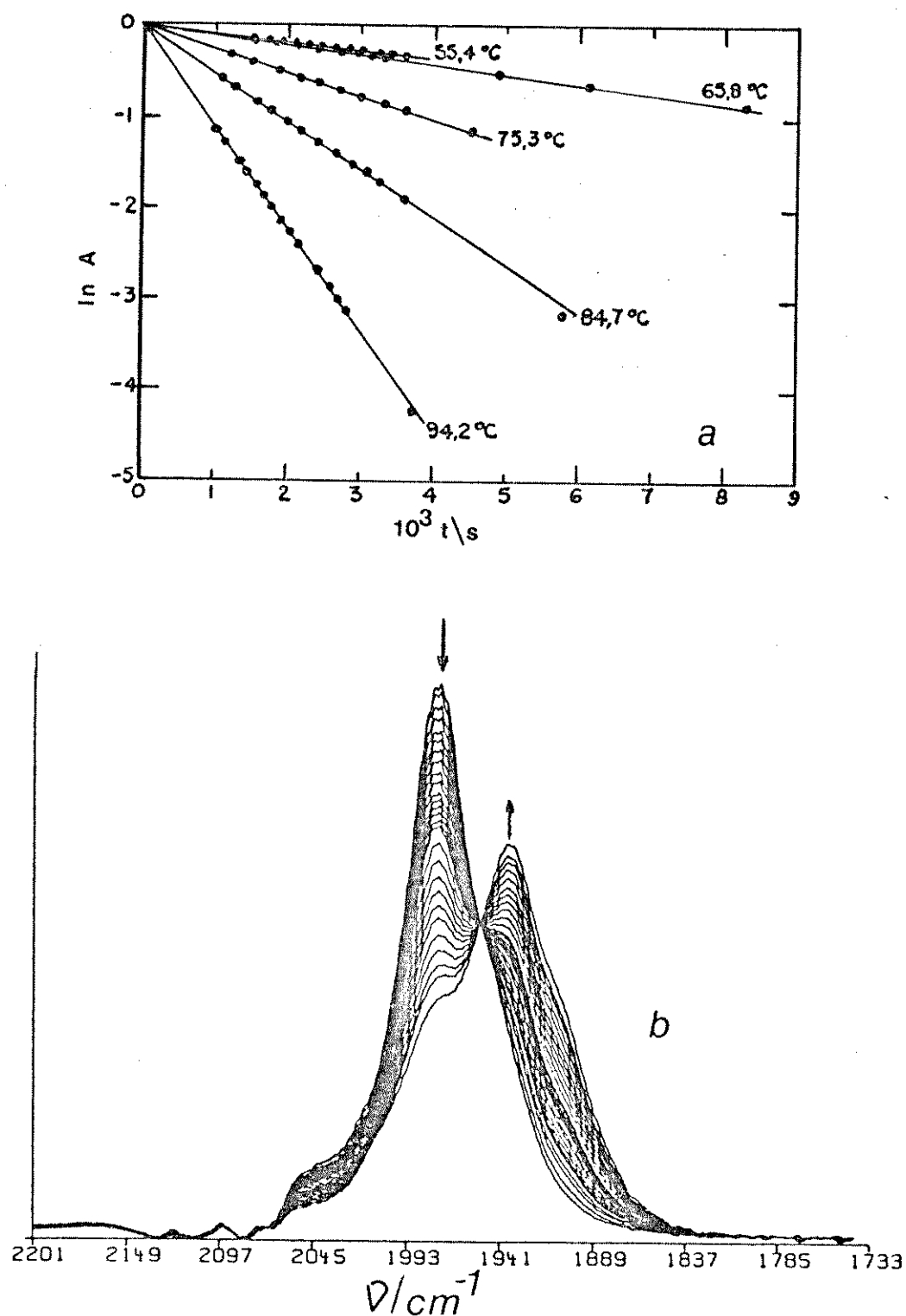


Figura 21: **a.** Gráficos de primeira ordem para reações no sistema 1,1-1,4{Mo(CO)₆},m{¹³CO}-Na₅₆Y, P(¹³CO) = 100 Torr, **b.** Perfis de MID-IR medidos em função do tempo durante a reação no sistema 1,1{Mo(CO)₆},m{¹³CO}-Na₅₆Y. $A = [(A_t - A_\infty)/(A_o - A_\infty)]$.

III.7. Dependência da Pressão de ^{13}CO

O mesmo comportamento inicial mostrado na substituição de CO em $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$, $\{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ foi também encontrado na troca isotópica por ^{13}CO (Figura 22). As reações foram conduzidas na faixa de 25 a 100 Torr, a $65,8^\circ\text{C}$, para o sistema $n\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, $1,1 \leq n \leq 1,4$. A troca isotópica mostra uma diminuição na velocidade da reação em toda a faixa de pressões medida; esse comportamento se ajusta à equação (1), e os parâmetros a, b e c estão na Tabela 5. Diferentemente do sistema PMe_3 , não há um patamar em altas pressões, isto é, o parâmetro c na equação (1) é zero.

III.8. Dependência da Temperatura na Troca Isotópica

As constantes de velocidade para a substituição por ^{13}CO em $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, na faixa de temperatura $55,4$ a $94,2^\circ\text{C}$, sob 100 Torr de ^{13}CO , se ajustam à equação de Eyring (Figura 23) e fornecem os parâmetros de ativação listados na Tabela 6.

III.9. Cinética de Substituição de CO por PMe_3 no Sistema $n\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$

Em vista da formação de $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}-$ e $\text{cis}-\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ sob pressão de CO, é importante estabelecer que sob 15 Torr de CO, a formação do produto bissubstituído é aproximadamente quinze vezes mais lenta a partir de $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ do que a partir de $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, enquanto, na ausência de CO, esta reação é cerca de seis vezes mais lenta.

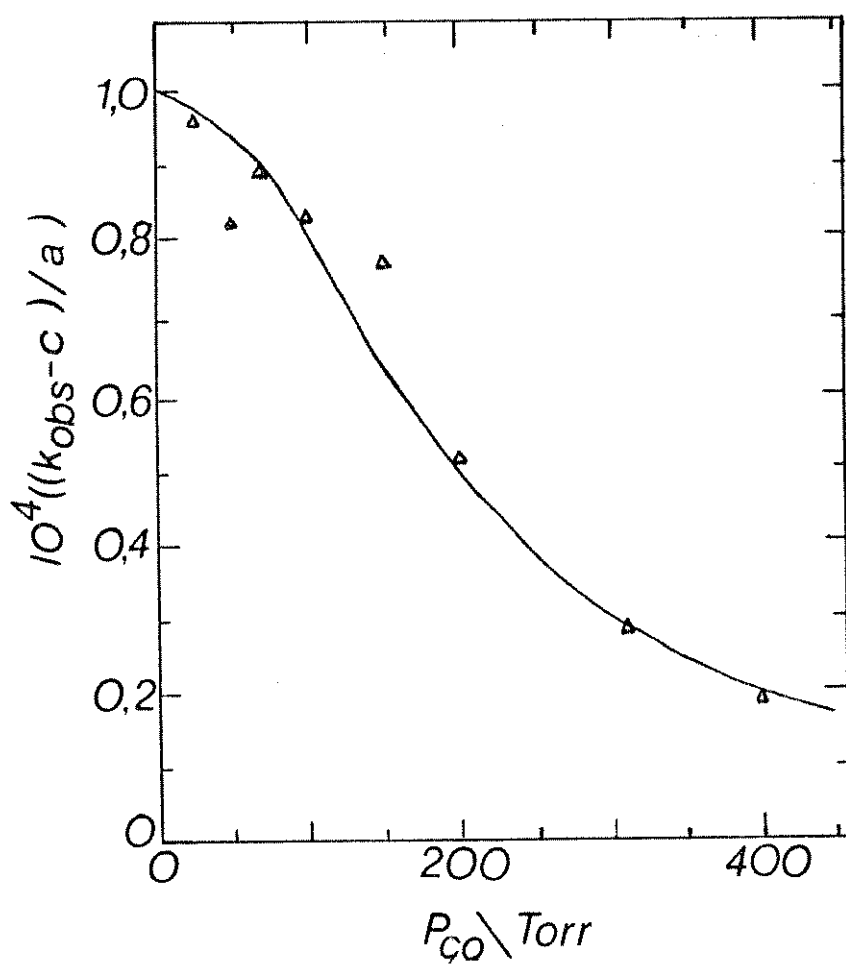


Figura 22: Influência da pressão de ^{13}CO nas constantes de velocidade observadas para a troca isotópica em $1,1-1,4\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, m\{^{13}\text{CO}\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$, $P(^{13}\text{CO}) = 100 \text{ Torr}$, a $65,8^\circ\text{C}$.

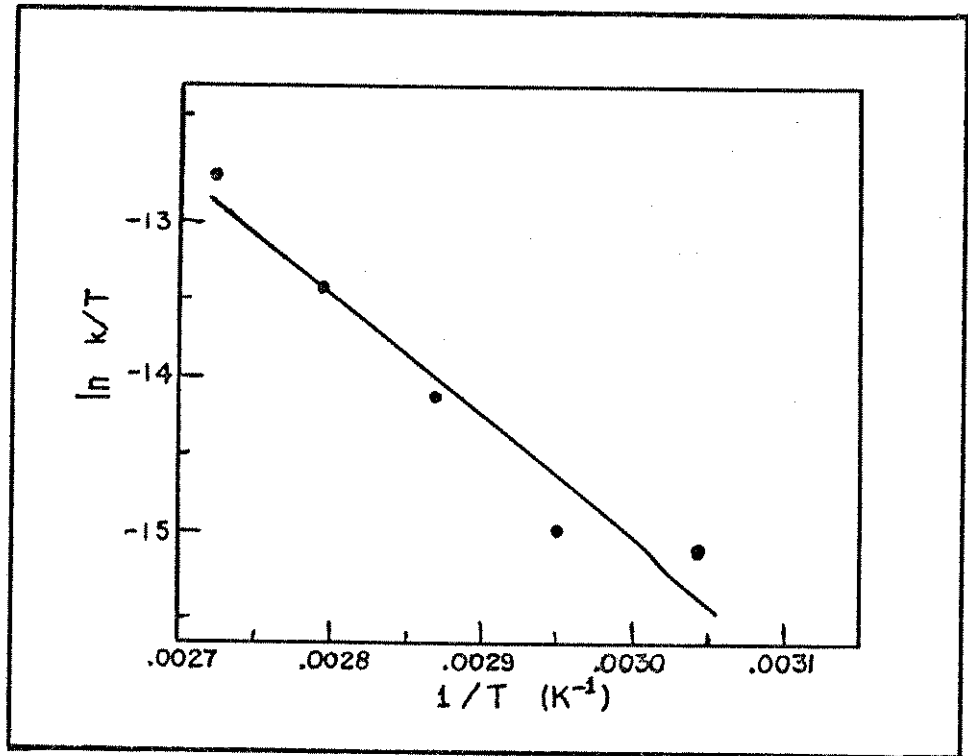


Figura 23: Gráfico de Eyring, $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ versus $1/T$ para as reações nos sistemas 1,1-1,4 $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$, $m\{^{13}\text{CO}\}$ - Na_{56}Y , $P(^{13}\text{CO}) = 100 \text{ Torr}$.

IV. Discussão

IV.1. Constantes de Velocidade e Parâmetros de Ativação na Ausência de Monóxido de Carbono Adicionado

O hexacarbonilmolibdênio(0) encapsulado no sistema de cavidades livres de 13Å do zeólito sódio-Y desidratado, $n\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, $n < 8$, sofre reações de substituição de CO na presença de trimetilfosfina, em $n\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, m\{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, ou na presença de monóxido de carbono isotopicamente marcado, em $n\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, m\{^{13}\text{CO}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, $m \geq 16$, para produzir os organometálicos intrazeolíticos *cis*-tetracarbonila-bis(trimetilfosfina)molibdênio(0) *cis*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ e ^{13}CO -hexacarbonilmolibdênio(0) isotopicamente marcado, $\{\text{Mo}(^{13}\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, respectivamente. Nenhum intermediário de reação tal como $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ foi detectado no sistema PMe_3 , tal como sugerido pelo ponto isobástico na Figura 12. Lembramos que o não-envolvimento do complexo $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3$ foi estabelecido pela impregnação direta desse organometálico em Na_{56}Y e a constatação de que esse composto reage muito mais lentamente com PMe_3 do que $\text{Mo}(\text{CO})_6$, nas mesmas condições experimentais.

Estas reações de substituição de CO ocorrem por processos de primeira ordem muito bem caracterizados (Figura 13), envolvendo o que consideramos uma organização supramolecular de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, PMe_3 ou ^{13}CO e cátions Na^+ extraestruturais, todos alojados juntos na supercavidade do zeólito Na_{56}Y (Figura 6).

As constantes de velocidade observadas nessas reações de primeira ordem, tem valores entre $8,31 \times 10^{-5}$ e $1,19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (PMe_3) e $9,10 \times 10^{-5}$ e $1,11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (^{13}CO) na faixa de

temperatura de 45 a 95°C. Gráficos de Eyring (Figuras 20b e 23) foram obtidos para ambos sistemas, fornecendo parâmetros de ativação para substituição de ^{13}CO e PMe_3 listados na Tabela 6.

O primeiro ponto a chamar a atenção nessas reações é o efeito de cooperatividade dos reagentes através da matriz zeolítica.

O hexacarbonilmolibdênio(0) perfeitamente ancorado nos sítios Na^+/II mostra um padrão diagnóstico de uma simetria C_{2v} ou mais baixa, no espectro MID-IR, que colapsa com a adição de PMe_3 . Os resultados de espectroscopia de absorção no FAR-IR do sistema no zeólito Na_{56}Y corrobora o modelo. Embora a oclusão e anelamento de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ não cause mudanças significativas, a sublimação de PMe_3 desloca as bandas dos sítios envolvidos, II e III, para menores e maiores números de onda, respectivamente (Figura 24). A atribuição correta das modificações envolvidas nestes deslocamentos é bastante complexa¹⁷, portanto nos concentraremos na observação de deslocamento dos sinais.

Apoiando essas conclusões, a ^{23}Na MAS-DOR-NMR também mostra o deslocamento do sinal correspondente aos cátions Na^+/II para campos mais baixos com o aumento da concentração de moléculas a serem ancoradas (4, 8 e 16 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /cela unitária) e principalmente com a sublimação de PMe_3 , mostrando que a interação ZONa...convidado é progressivamente mais fraca quanto maior o número de moléculas de convidado ocluídas nas cavidades. Vigné-Maeder¹⁸ e Ogino et al¹⁹ mostraram que os calores isostéricos de adsorção de metano, água e metanol diminuem com o aumento do número de moléculas por cela unitária. Essa nos parece ser outra manifestação do mesmo efeito: o calor isostérico de adsorção diminui com o aumento do número de convidados porque a interação dessas moléculas com a estrutura zeolítica diminui.

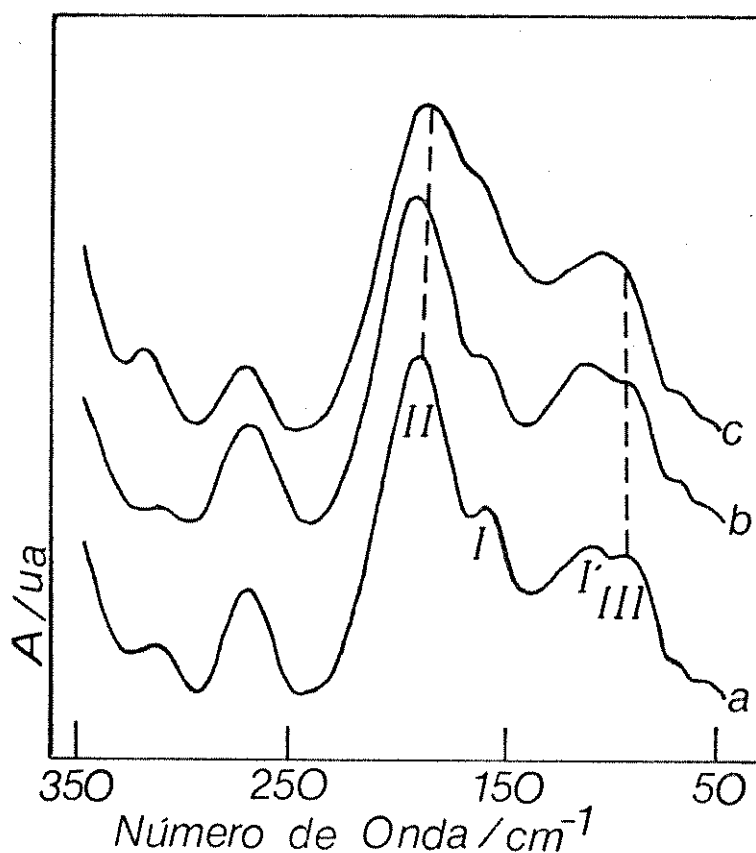


Figura 24: Espectros de FAR-IR de a. Na_{56}Y , b. $4 \{ \text{Mo}(\text{CO})_6 \} - \text{Na}_{56}\text{Y}$ recozido, e c. $4 \{ \text{Mo}(\text{CO})_6, 16 \{ \text{PMe}_3 \} - \text{Na}_{56}\text{Y}$.

Todavia, as provas mais sensíveis dos efeitos cooperativos na supercavidade do zeólito Na_{56}Y são as velocidades de reação obtidas para a faixa de concentrações possíveis de PMe_3 e $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

No caso da variação da concentração de PMe_3 , a Figura 15a mostra os valores de constantes de velocidade da reação para concentrações entre 0,57 e 6 PMe_3/α -cavidade. Até 4 PMe_3/α -cavidade, as constantes de velocidade de reação diminuem com o aumento da concentração de PMe_3 , indicando o desancoramento progressivo e a desativação do $\text{Mo}(\text{CO})_6$. A interação de PMe_3 com os íons Na^+/II que

não ancoram o Mo(CO)_6 enfraquece a interação do organometálico; esse efeito é transmitido cooperativamente através da estrutura do zeólito causando um reposicionamento de todos os convidados e uma redistribuição da energia entre todas as moléculas de convidados e o hospedeiro. Dessa forma, a capacidade de dissociação de CO das moléculas de Mo(CO)_6 diminui pela influência da presença e concentração de PMe_3 .

Em relação à câmara de reação, devemos lembrar que essa cavidade pode ocluir somente duas moléculas de PMe_3 quimicamente adsorvidas quando 1 Mo(CO)_6 está presente, e desse modo, a diminuição da velocidade de reação entre 2 e 4 PMe_3/α -cavidade é um reflexo da desativação causada pela interação de PMe_3 com Na^+/II em cavidades vazias adjacentes, o que vem suportar a idéia de cooperatividade assistida pela estrutura.

As outras duas moléculas de PMe_3 sublimadas interagem fracamente com o zeólito e são, conseqüentemente mais ativas para um processo associativo. Se esse fosse o processo escolhido pelo sistema, o produto da reação associativa seria $\{\text{Mo(CO)}_5\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ que, como discutido anteriormente, sofre a adição de mais uma molécula de PMe_3 com uma velocidade seis vezes menor do que o Mo(CO)_6 . Essas não foram as observações feitas; pois as reações quando $m > 32$, isto é, mais do que 4 PMe_3/α -cavidade, não são mais lentas e o produto da reação não é o complexo monossubstituído, mas o complexo bissubstituído, $\{\text{Mo(CO)}_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$. Claramente, essas duas moléculas de PMe_3 adicionais revertem a sequência de desativação e desancoramento promovida pelas primeiras quatro, favorecendo de algum modo o reancoramento e, conseqüentemente, ativa a molécula de organometálico para a reação dissociativa, formando o produto bissubstituído.

Bein^{8e}, Lunsford¹⁰ e Fitch^{20,21} reportaram a presença de PMe_3 , benzeno e piridina, fisicamente adsorvidas, nas janelas das supercavidades de zeólitos HY e NaY. No caso da PMe_3 e do benzeno, as moléculas são possivelmente alocadas nas janelas, somente quando os cátions extra-estruturais já contém moléculas adsorvidas. Contudo, os autores não descrevem que tipo de interação mantém essas moléculas nas janelas da supercavidade. No caso da piridina, as entradas das α -cavidades são o primeiro tipo de sítio ocupado, devido à interação do dipolo da molécula com a distribuição de carga na janela, distribuição essa associada ao arranjo de átomos de alumínio da estrutura.

Se a interação das moléculas de PMe_3 com a estrutura nas janelas da supercavidade foram da mesma natureza que a interação da piridina com o zeólito, então as janelas podem representar um ponto de concentração de densidade eletrônica da estrutura, quando existem moléculas de PMe_3 fisicamente adsorvidas. Isso torna os cátions Na^+ extra-estruturais mais ácidos, fortalecendo as interações ZONa...OC e ativando novamente o organometálico para a dissociação de CO. Dessa forma, a reação na presença de moléculas de PMe_3 fisicamente adsorvidas é acelerada produzindo ainda $\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$.

Quando a concentração de PMe_3 é mantida constante e a concentração de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ é variada, Figura 14a, observa-se que, abaixo de aproximadamente $0,5 \text{ Mo}(\text{CO})_6/\alpha\text{-cavidade}$, as velocidades de reação ficam essencialmente constantes. Isso indica que os efeitos cooperativos observados para PMe_3 não são importantes para $\text{Mo}(\text{CO})_6$ até que uma a cada duas cavidades esteja ocupada por uma molécula de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Além desse ponto, esse efeito começa a influenciar as constantes de velocidade que diminuem até que a concentração atinja $1 \text{ Mo}(\text{CO})_6/\alpha\text{-cavidade}$.

Em concentrações acima de 1 $\text{Mo(CO)}_6/\alpha$ -cavidade, cooperatividade de um tipo um tanto diferente ocorre entre convidados Mo(CO)_6 quando estas moléculas encontram-se na mesma cavidade, na faixa de concentração entre $8 < n \leq 16$, de 1 a 2 $\text{Mo(CO)}_6/\alpha$ -cavidade. Nessa situação, as velocidades de reação aumentam com o aumento da concentração de Mo(CO)_6 .

Devemos lembrar que a energia disponível durante o recozimento é suficiente para ancorar o convidado Mo(CO)_6 no seu sítio termodinamicamente preferido em 8 $\{\text{Mo(CO)}_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, sem qualquer sinal da competição com um processo de descarbonilação para produzir 8 $\{\text{Mo(CO)}_3(\text{OZ})_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$. Por outro lado, o acompanhamento da tentativa de recozimento de amostras 16 $\{\text{Mo(CO)}_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ por espectroscopia de absorção no MID-IR e o exame da amostra final por ^{23}Na MAS-NMR mostraram que estas amostras não podem ser recozidas, e o Mo(CO)_6 é descarbonilado até $\{\text{Mo(CO)}_3(\text{OZ})_3\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$.

Existe pouca diferença entre os espectros de ^{23}Na MAS-NMR de $n\{\text{Mo(CO)}_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, $n = 8$ ou 16, antes do recozimento. Assim sendo, não se pode explicar facilmente, para $n = 16$, a ativação aparente dos convidados Mo(CO)_6 para dissociação de CO em termos de efeitos cooperativos de desancoramento, usando raciocínio similar ao utilizado no caso de PMe_3 ou mesmo Mo(CO)_6 . Na verdade, espera-se efeito oposto. Por outro lado, duas moléculas de Mo(CO)_6 , mantidas dispostas ortogonalmente, próximas uma da outra favorecem interações intermoleculares entre o átomo de oxigênio de um ligante CO de uma das moléculas de Mo(CO)_6 com o átomo central de molibdênio da molécula de Mo(CO)_6 vizinha, ocupando a mesma cavidade. Essa situação está esquematizada na Figura 25. Assim, um "processo de ativação bimolecular" pode ser responsável pela maior tendência do sistema 16 $\{\text{Mo(CO)}_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ para dissociar CO quando comparado a 8 $\{\text{Mo(CO)}_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, a $65,8^\circ\text{C}$.

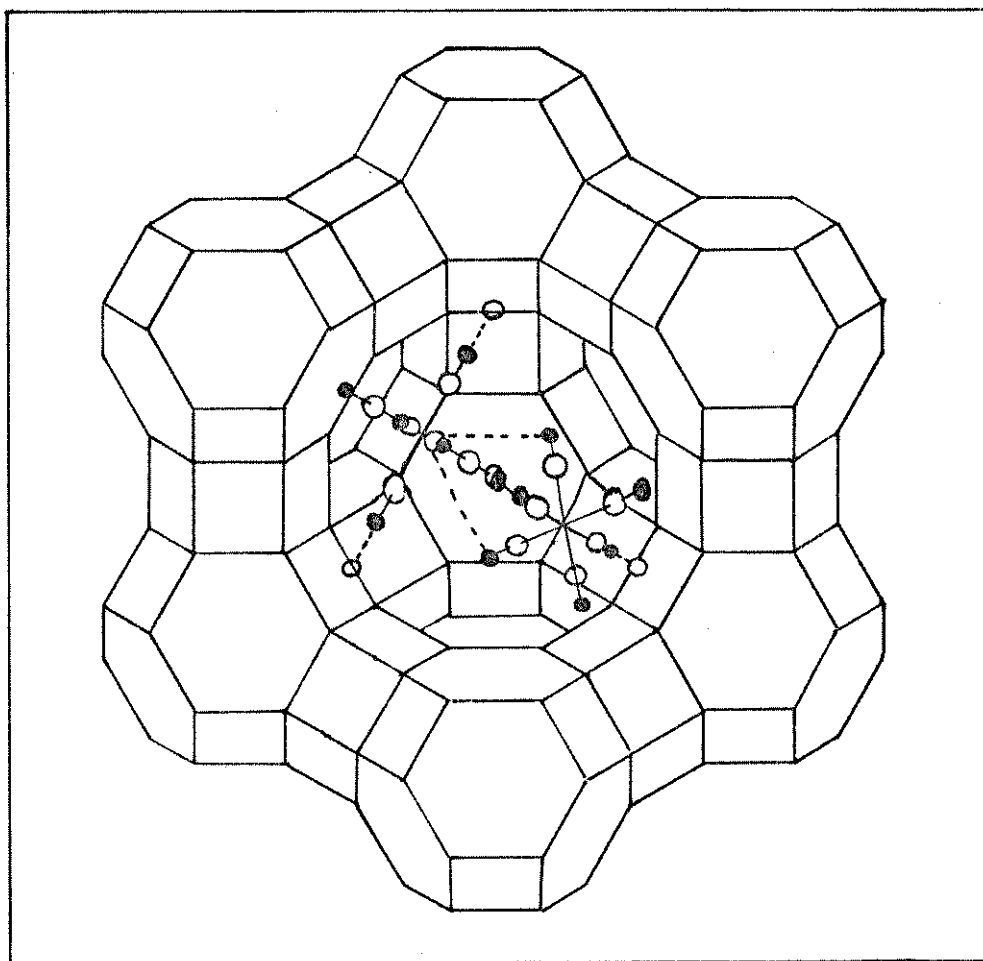


Figura 25: Representação gráfica da interação de duas unidades $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ancoradas ortogonalmente na α -cavidade: $16 \{\text{Mo}(\text{CO})_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$.

Além desse mecanismo bimolecular, deve-se considerar também que na faixa de concentração de $8 < n \leq 16$, isto é, de 1 a 2 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ / α -cavidade, começa a haver ocupação dos íons Na^+ / II que eram utilizados anteriormente para ancorar PMe_3 . Dessa forma, concentrações crescentes de PMe_3 serão fisicamente adsorvidas, em lugar de quimissorvidas nas cavidades e, como discutido

anteriormente, essas moléculas são mais ativas em mecanismos associativos.

Esses dois efeitos, ativação bimolecular e aumento do número de moléculas de PMe_3 mais ativas, são provavelmente os responsáveis pelo aumento da velocidade de reação quando $8 < n \leq 16$ (Figura 14a).

Esse modelo da espécie quasi-dímero encapsulada na α -cavidade, ajuda a entender uma série de efeitos fascinantes que foram observados para amostras de $n\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, quando n varia de 8 a 16:

1. A impossibilidade de obter-se amostras de $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ perfeitamente ancorado e ativado,
2. A maior velocidade de substituição de CO por PMe_3 nessa faixa de concentração,
3. A maior velocidade da descarbonilação térmica para formar $n\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{OZ})_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$,
4. A produção, na descarbonilação térmica total, de átomos isolados de Mo, 8 $\text{Mo}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, quando $n = 8$ e dímeros Mo_2 , 8 $\text{Mo}_2-\text{Na}_{56}\text{Y}$, em $n = 16^1$.

Os valores de $\Delta H^\ddagger$ obtidos para a dissociação de CO são de 60 e 90 kJ mol^{-1} menores do que aqueles encontrados para reações similares em solução e fase gasosa, respectivamente (Tabela 6). Essa diminuição nos valores de $\Delta H^\ddagger$ para o que descrevemos como reações dissociativas de substituição intrazeolítica, tem sua origem, provavelmente, no ancoramento muito mais forte do estado de transição $\{\text{Mo}(\text{CO})_5 \dots \text{CO}\}^\ddagger$ quando comparado com o ancoramento do

estado fundamental $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$. Lembramos que a presença de PMe_3 enfraquece a interação de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ com a estrutura zeolítica. A dissociação do primeiro ligante CO nessa situação aumenta a retrodoação no intermediário menos coordenado e, conseqüentemente, aumenta a densidade de carga negativa e a basicidade dos átomos de oxigênio dos ligantes carbonílicos. Isto não ocorre em solução porque os sítios de ancoramento, Na^+/II , não existem.

Esse efeito é também responsável pelos valores de $\Delta S^\ddagger$ atipicamente baixos, porque as moléculas $\text{Mo}(\text{CO})_6$, fracamente ancoradas no estado fundamental, transformam-se, através do processo dissociativo, em um intermediário fortemente ancorado, $\text{Mo}(\text{CO})_5$, transformação essa relacionada à maior retrodoação no intermediário. Uma explicação similar envolvendo o aumento da força de ligação no estado de transição foi oferecida para um valor de $\Delta S^\ddagger$ negativo, $-89 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, observado na reação de dissociação de CO em $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{P-nBu}_3)_3$, em decalina²².

É provável que o intermediário insaturado se ligue a um dos átomos de oxigênio na parede zeolítica (Figura 26). Esse intermediário deve estar em equilíbrio com aquele ligado somente a íons Na^+/II porque a interação com o átomo de oxigênio estabilizaria o intermediário e tornaria mais difícil a perda do segundo ligante CO, o que não foi observado.

A dissociação do segundo ligante CO abre um outro sítio de coordenação vazio, em geometria *cis* ao primeiro, nesse ponto o intermediário pode ligar-se à estrutura (Figura 26) e então adicionar os ligantes trimetilfosfina.

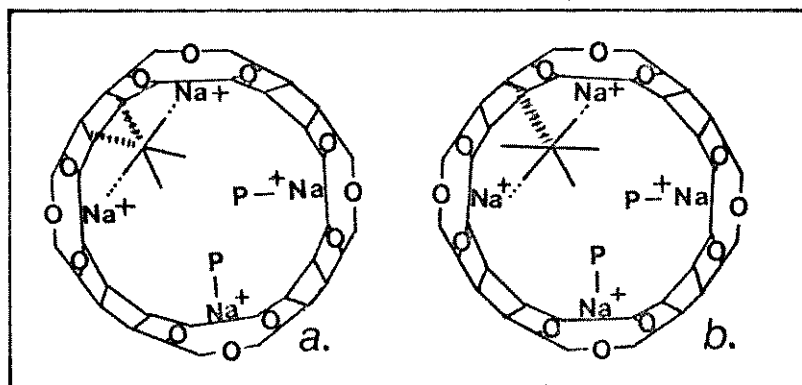
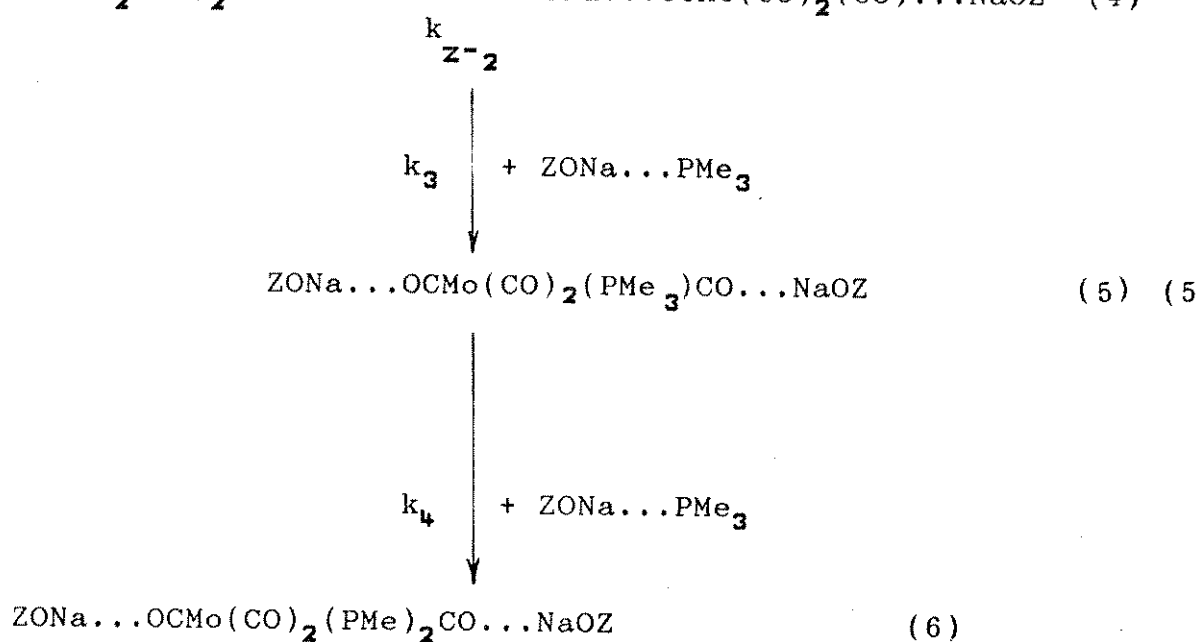
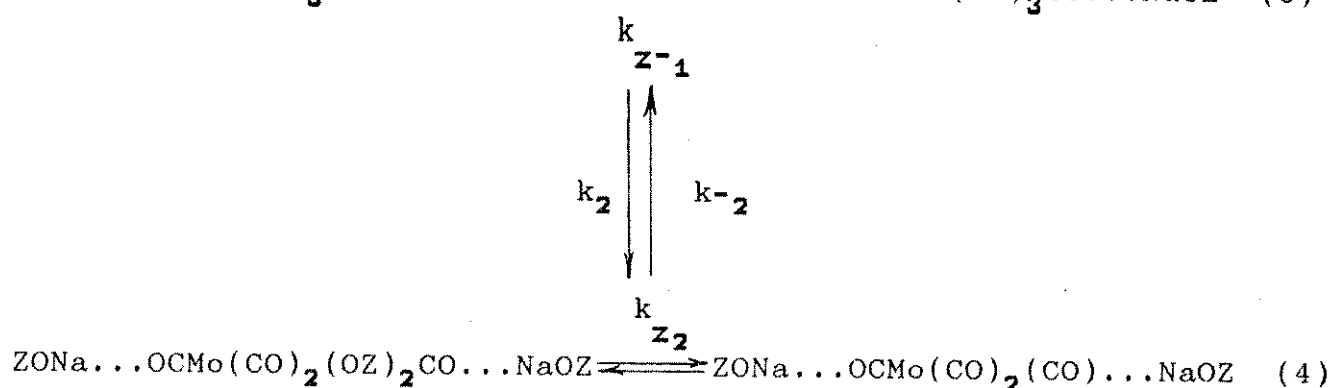
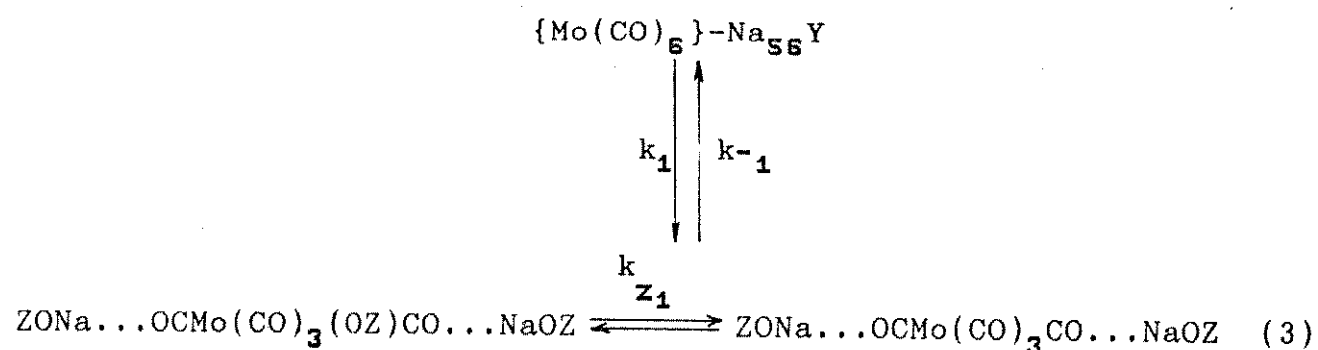
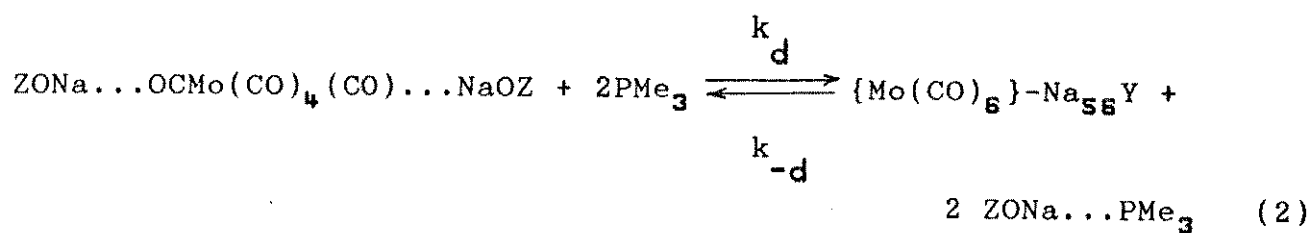


Figura 26: Esquematisação dos dois estados de transição propostos, formados a partir da dissociação de CO em $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, a. $\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{OZ})_2\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$, e b. $\{\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{OZ})\}\text{-Na}_{56}\text{Y}$.

IV.2. Modelo Cinético e Mecanismo de Reação na Ausência de Monóxido de Carbono Adicionado

A similaridade entre os valores de $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ para as reações de substituição intrazeolíticas de CO por PMe_3 ou ^{13}CO leva a conclusão de que os mecanismos devem também ser similares, isto é, as velocidades observadas devem ser controladas pelo passo envolvendo a perda dissociativa de CO em $\text{Mo}(\text{CO})_6$, assistida pelos cátions Na^+ , embora o balanço energético desse passo possa ser modificado pelos efeitos transmitidos através da estrutura zeolítica, causados pelos grupos inicialmente ancorados aos íons Na^+ extraestruturais acessíveis. No caso da PMe_3 , os dados cinéticos são consistentes com a sequência de reações (2) a (6).

Se assumirmos concentrações de estado estacionário para os intermediários, a constante de reação para esse processo dissociativo assistido pelo cátion, será dado pela equação (7).



$$k_{\text{obs}} = k_1 k_2 k_3 [\text{L}] / \{k_2 k_3 [\text{L}] + k_{-1} k_3 [\text{CO}] [\text{L}] + k_{-1} k_{-2} [\text{CO}]^2\} \quad (7)$$

Na equação 7, k_1 é a constante de velocidade do passo mais lento e portanto representa a maior contribuição ao valor de $\Delta H^\ddagger$. O termo $k_2 k_3 / k_{-1} k_{-2}$ provavelmente contribui menos para o valor de $\Delta H^\ddagger$ por causa da grande labilidade de $\text{ZONa...OCMo(CO)}_3\text{CO...NaOZ}$, que pode ser inferida da labilidade de Mo(CO)_5 observada na fase gasosa e por causa das mudanças favoráveis na força de ligações que acompanham a reação inversa da reação (3), e reações (4) e (5). Se a reação (5) for reversível, então, desde que não há acumulação de $\text{ZONa...OCMo(CO)}_2(\text{PMe}_3)(\text{CO})\text{...NaOZ}$, k_4 tem que ser muito maior do que k_3 e não aparece na equação de velocidade. Todas as reações podem ser consideradas reações intramoleculares onde todas as espécies na α -cavidade podem ser consideradas um único arranjo molecular.

Os resultados para as velocidades de troca de ^{13}CO no $\{\text{Mo(CO)}_6\}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ podem também ser tratadas pelo mesmo modelo. A formação direta e essencialmente limpa de $\{\text{Mo}(^{13}\text{CO})_6\}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ pareceria, a primeira vista, envolver a presença da espécie $\text{ZONa...OCMo(CO)}_2(\text{CO})\text{...NaOZ}$ que sofre troca completa com ^{13}CO antes da adição de ^{13}CO para formar $\text{ZONa...O}^{13}\text{CMo}(^{13}\text{CO})_3^{13}\text{CO...NaOZ}$ e $\text{ZONa...O}^{13}\text{CMo}(^{13}\text{CO})_4^{13}\text{CO...NaOZ}$.

Por outro lado, se $\text{ZONa...OCMo(CO)}_2\text{CO...NaOZ}$ adicionar ^{13}CO antes de sofrer troca completa por ^{13}CO , então produtos isotopicamente mistos seriam observados. Como verificamos, a formação de produtos isotopicamente mistos pode ser considerada como não existente se somente as bandas correspondentes aos modos ν_{co} assimétricos do $\{\text{Mo(CO)}_6\}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ e $\{\text{Mo}(^{13}\text{CO})_6\}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ forem seguidas. Como será demonstrado na próxima seção, esse não é o caso na prática.

O fato do valor de $\Delta H^\ddagger$ dessa reação ser muito similar ao encontrado para a reação com PMe_3 , é consistente com o modelo

proposto, da maior contribuição ao valor de $\Delta H^\ddagger$ ser a reação (3). A diferença entre os valores de k_{obs} para reações com ^{13}CO e PMe_3 deve esperar a discussão de como k_{obs} depende da pressão de ^{13}CO , na troca isotópica.

IV.3. Formação de Espécies Mistas $\{\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}(^{13}\text{CO})_p\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, na Reação de Troca Isotópica por ^{13}CO em $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$

A determinação da possibilidade de formação de espécies isotópicas mistas nesse sistema é uma questão central na elucidação dos detalhes do mecanismo íntimo da reação intrazeolítica de $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$. Sob condições normais em um experimento cinético, tem-se uma razão "efetiva" $^{12}\text{CO} : ^{13}\text{CO}$ de aproximadamente $1:10^3$ (1 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /7 α -cavidades, $P(^{13}\text{CO}) = 50$ Torr, $V = 0,75$ l, assumindo que todo CO em $\text{Mo}(\text{CO})_6$ está disponível após a reação). Assim, a detecção de qualquer espécie mista, $\{\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}(^{13}\text{CO})_p\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, $p = 1-5$, especialmente na região espectral dos modos assimétricos ν_{co} e $\nu_{^{13}\text{co}}$, está fadada ao fracasso.

Para otimizar as chances de encontrar espécies isotópicas mistas, o experimento deve ser feito em condições de altas concentrações (1 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ / α -cavidade, $P(^{13}\text{CO}) = 50$ Torr, $V = 0,75$ l) onde a razão $\text{CO} : ^{13}\text{CO}$ é aproximadamente $1:10^2$, e observado em uma região espectral que minimize a sobreposição de bandas, isto é, na região dos modos simétricos ν_{co} e $\nu_{^{13}\text{co}}$, em aproximadamente 2100 cm^{-1} .

Considere-se o progresso da banda ν_{co} em cerca de 2100 cm^{-1} na reação de troca isotópica em $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ (Figura 27a). Ao final da reação o espectro se transforma em outro com uma banda $\nu_{^{13}\text{co}}$ em 2073 cm^{-1} , a região de $\{\text{Mo}(^{13}\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, com um ombro em

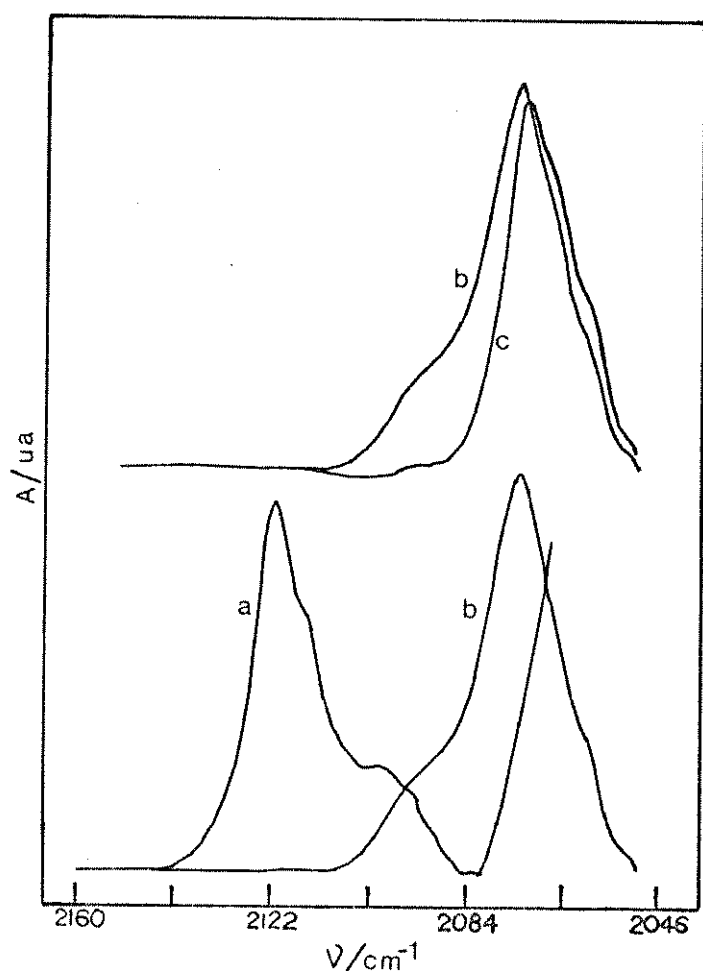
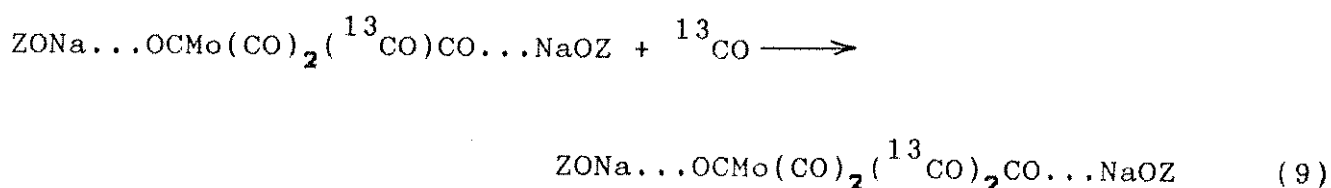
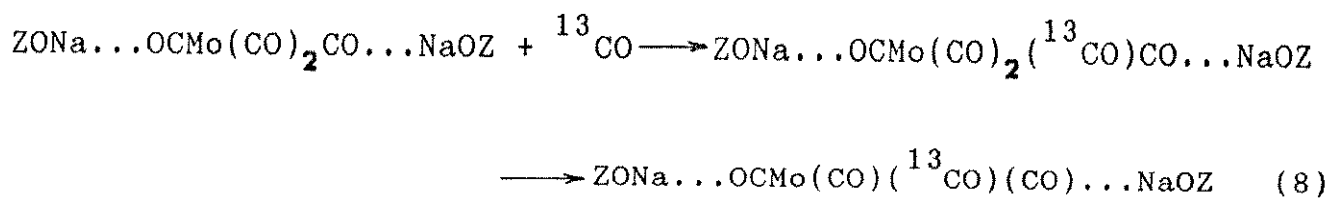


Figura 27: Espectros de MID-IR na região de estiramento simétrico ν_{CO} de $8\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}_m\{^{13}\text{CO}\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, sob 50 Torr de ^{13}CO , a. $8\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, b. $n\{\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}(^{13}\text{CO})_p\}-\text{Na}_{56}\text{Y} + n'\{\text{Mo}(^{13}\text{CO})\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, e c. $8\{\text{Mo}(^{13}\text{CO})_6\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, obtido após a renovação da atmosfera da cela.

número de onda mais alto, cerca de 2094 cm^{-1} (Figura 27b). Se a cela for evacuada e adicionamos uma nova atmosfera de ^{13}CO , a banda principal desloca-se para o vermelho (2067 cm^{-1}). Simultaneamente, a intensidade do ombro em número de onda mais alto diminui até quase zero (Figura 27c).

Esse experimento em alta concentração fornece prova inequívoca da formação de espécies mistas $\{\text{Mo}(\text{CO})_{6-p}({}^{13}\text{CO})_p\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$ na reação de troca por ${}^{13}\text{CO}$ em $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$. Os isotopômeros são somente observados em razões $\text{CO} : {}^{13}\text{CO}$ de 1:100, em um experimento normal a concentração dessas espécies é muito baixa.

A implicação desse resultado é que a espécie lábil $\text{ZNa}...\text{OCMo}(\text{CO})_2\text{CO}...\text{NaOZ}$ coordena ${}^{13}\text{CO}$ antes de sofrer troca completa por ${}^{13}\text{CO}$ para gerar produtos isotopicamente mistos, em uma série de reações como (8) e (9).



IV.4. Outras Alquilfosfinas

As menores velocidades e o rendimento muito baixo do produto $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$, quando $\text{L} = \text{PEt}_3$ e $\text{P}(\text{OMe})_3$ pode ser devido à dificuldades encontradas nas reações (5) e (6). A alquilfosfina tem que se dissociar do zeólito, $\text{ZNa}...\text{PR}_3$, e então se colocar com o átomo de fósforo na direção do molibdênio para que a reação com $\text{Mo}(\text{CO})_4$ seja possível. Isto pode ser mais difícil por causa do impedimento gerado pelos grupos ligados ao fósforo ou por causa de uma maior basicidade da fosfina em comparação com PMe_3 .

Nessas reações a espécie $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$ não fica ancorada aos íons Na^+/II , nesse caso k_3 seria maior e a velocidade total da transformação diminuiria, o que não foi observado. Desde que o único produto carbonílico formado, em baixa concentração, é $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$, muitos dos eventos que seguem as reações (3) e (4) levam a outro produto não definido ou sequer observado. Dado ao fato de ser um produto sem bandas ativas na espectroscopia de absorção no infravermelho médio, pode-se especular que esse co-produto é provavelmente uma espécie totalmente descarbonilada. O fato de que o produto é $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$ e não $\text{cis-}\{\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$, mostra que a reação (6) é impossível, enquanto a reação (5) é somente muito difícil.

Naturalmente, sendo os ligantes do átomo de fósforo mais volumosos, a geometria *cis* fica muito impedida, assim, a reação do intermediário $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$ com CO gerado na reação alternativa e desconhecida da espécie $\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$ (mencionada acima) explica a formação de $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}\}-\text{Na}_{55}\text{Y}$ nesses casos.

IV.5. Estudos da Dependência de Pressão

IV.5.1. Dependências de Concentração sob CO

Nessas condições de reação, tanto a concentração de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ como a de PMe_3 influencia as velocidades de reação de um modo completamente diferente daquele observado nos mesmos sistemas na ausência de CO.

Para a trimetilfosfina, Figura 15b, o aumento da concentração de 1 a 2 PMe_3/α -cavidade, no regime de subsaturação, aumenta a velocidade de reação, o que suporta fortemente a idéia de

que o passo dissociativo é quase completamente suprimido sob 650 Torr de CO. Esse efeito também concorda com os valores muito diferentes de $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ sob estas novas condições (Tabela 6).

Entre 2 e 4 PMe_3/α -cavidade, as velocidades de reação ficam aproximadamente constantes. Com relação à câmara de reação propriamente dita, a α -cavidade onde 1 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ está ancorado, a capacidade para oclusão de PMe_3 fica constante enquanto a concentração total aumenta nessa faixa. Desta forma, não causa surpresa que as velocidades de reação fiquem constantes.

Quando a concentração é aumentada novamente, ao nível de suprasaturação, novamente as velocidades de reação aumentam. A presença dessas moléculas de PMe_3 fisicamente adsorvidas aumenta a velocidade do mecanismo com fortes características associativas. Ainda, a concentração de PMe_3 na câmara de reação aumentou de 2, ao nível de saturação, para 2 mais 4 ao nível de suprasaturação. Essa diferença de concentração, natureza e reatividade das moléculas de PMe_3 favorecem o aumento observado na velocidade da reação.

Devemos ressaltar que o produto da reação sob 650 Torr de CO é, principalmente $\{\text{Mo}(\text{CO})_5\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$, com baixo rendimento de $\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$. Isso indica que realmente o mecanismo dissociativo, gerando o complexo bissubstituído, é quase totalmente suprimido quando a reação é feita sob CO.

A concentração de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ também afeta a velocidade de reação (Figura 14b); entre 0,03 e 1 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha$ -cavidade, o gráfico mostra um leve aumento nas velocidades de reação. Após esse ponto, quando $n > 8$, do mesmo modo como observado para o mesmo sistema na ausência de CO, as velocidades aumentam mais rapidamente. Deve-se ressaltar que esse aumento é menor do que o observado na ausência da atmosfera de CO. Acreditamos que as duas causas propostas para as

o aumento da velocidade da reação na ausência de CO ainda se aplicam nessas novas condições, isto é, o aumento da concentração de Mo(CO)_6 obriga a ocupação progressiva de sítios Na^+/II que deveriam ancorar PMe_3 , e assim, os ligantes que eram anteriormente quimissorvidos tornam-se mais reativos, por que agora são simplesmente fisicamente adsorvidos, e aceleram a reação.

A dissociação bimolecular de CO, que acreditamos ser o fator preponderante no aumento da velocidade desse sistema na ausência de CO, é ainda importante, entretanto, sob 650 Torr de CO, esse efeito é parcialmente revertido por que a reação inversa da dissociação de CO, k_{-1} na equação (3), torna menos efetiva a assistência bimolecular à dissociação.

IV.5.2. Efeito da Variação da Pressão de CO nas Velocidades de Reação

As velocidades das reações com PMe_3 sob CO e ^{13}CO diminuem progressivamente quando a pressão de CO é aumentada. Os dados ajustam-se bem à equação (1) onde a, b e c são constantes.

Na equação (1), o parâmetro a determina a velocidade de reação quando não há CO adicionado na câmara reacional: é o estado inicial de desancoramento. A sequência $a_{^{13}\text{CO}} > a_{\text{PMe}_3}$ (quimi + fisissorvidas) $\cong a_{\text{PMe}_3}$ (quimissorvidas) indica, como será discutido adiante, que o desancoramento provocado pelo ^{13}CO é menor do que aquele provocado pelas moléculas de PMe_3 . Isto é previsto, uma vez que a interação do ^{13}CO com os cátions Na^+ ou estrutura, não provocam modificação no espectro MID-IR dessa molécula. O fato do termo a ser o mesmo para qualquer concentração de PMe_3 mostra que as moléculas de PMe_3 fisicamente adsorvidas não provocam a desativação

do sistema.

O aspecto que mais chama a atenção nesse dados é a diminuição da velocidade da reação de troca por ^{13}CO em pressões mais altas. Isso não se deve à reações tais como as reações inversas de (3) e (4) porque a concentração de ^{13}CO está em grande excesso em relação ao CO. Essa observação pode ser atribuída à diminuição da habilidade de ancoramento dos íons Na^+ aos quais o estado de transição $\{\text{Mo}(\text{CO})_5 \dots \text{CO}\}^\ddagger$ se ancora, um efeito similar aquele encontrado quando a concentração de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ou PMe_3 quimicamente adsorvida é aumentada. Esse efeito de desaceleração é melhor representado pelo parâmetro b.

Na presença de somente PMe_3 quimicamente adsorvida, sob CO, as reações de substituição com PMe_3 são retardadas mais efetivamente do que na reação de troca, como indicado pelo maior valor do parâmetro b no primeiro caso (Tabela 5). Isso indica que, no primeiro caso, a reação inversa das reações (3) e (4), k_{-1} e k_{-2} , são significantes, isto provavelmente associado ao processo de desancoramento por CO, operante também na reação de troca por ^{13}CO .

Quando moléculas de PMe_3 fisicamente adsorvidas estão presentes, em adição ao estado quimissorvido, o retardamento da velocidade causado pelo CO, é bastante reduzido. Isso pode ser atribuído a:

1. Uma redução da atividade e/ou concentração local de CO na câmara de reação.
2. A presença de quatro moléculas de PMe_3 adicionais na vizinhança da câmara reacional. Essas moléculas de ligante, estando fisicamente adsorvidas, seriam também mais ativas do que as

moléculas de PMe_3 quimissorvidas.

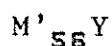
O efeito combinado é que as moléculas de PMe_3 competem melhor com CO pelo Mo(CO)_6 .

Quanto à natureza dos produtos da reação foi mencionado anteriormente que a concentração de $\{\text{Mo(CO)}_5\text{PMe}_3\}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ varia de 18 % sob 50 Torr de CO até 92 % quando a reação é feita sob 650 Torr de CO. O desancoramento causado pelas moléculas de PMe_3 é praticamente constante ao longo de toda faixa de pressão estudada, visto que a concentração dessas moléculas por cavidade, é também praticamente a mesma. Assim, somente o desancoramento causado pela interação do CO com os cátions Na^+ e/ou estrutura é também crescente, e serve para ativar as moléculas de PMe_3 para a reação associativa.

Outro aspecto intrigante desses dados é a existência do termo c para reações com PMe_3 mas não para a troca isotópica com ^{13}CO . O termo c parece não depender da pressão de CO, mas a faixa de pressão disponível para este tipo de arranjo experimental é limitada e pode ser que velocidades maiores fossem observadas em maiores pressões. A existência desse termo, todavia, representa um claro aumento da velocidade acima do que seria esperado por causa da desativação imposta pelos efeitos transmitidos, operantes na troca isotópica, e da reação inversa da dissociação, como observado nas reações de substituição. Isso sugere que as moléculas do ligante quimicamente adsorvidas são ativadas pela presença de CO embora essa ativação não pareça fazer com que as moléculas de PMe_3 quimissorvidas sejam tão reativas quanto aquelas fisicamente adsorvidas. O maior rendimento do produto monossustituído também indica a maior atividade da trimetilfosfina nessas condições, na presença de ligante física e quimicamente adsorvido, sob CO.

Finalmente, o efeito da concentração de PMe_3 sobre o valor de c foi investigado no estudo das velocidades sob 650 Torr de CO , quando a reação dissociativa é quase completamente inibida (Figura 15b). Quando há somente 1 PMe_3/α -cavidade, o ligante está quimicamente adsorvido em cada câmara de reação. Nessa situação, a velocidade de reação é bastante baixa. Porém, quando a concentração média de trimetilfosfina quimissorvida por α -cavidade é variada de 2 para 4, os valores de k_{obs} são cerca de três vezes maiores e essencialmente constantes. Isso está de acordo com o fato de que somente duas moléculas de PMe_3 estão presentes na câmara reacional em toda essa faixa de concentração média. Quando a concentração aumenta para 5 e 6 PMe_3/α -cavidade, isto é, quando o número de moléculas de PMe_3 fisicamente adsorvidas na vizinhança da câmara de reação aumenta de 0 para 2 e 4, as velocidades aumentam monotonicamente, novamente refletindo o maior número e atividade das moléculas de PMe_3 disponíveis para causar um aumento de velocidade.

IV.6. Outras Formas Catiônicas do Zeólito Y:



A Figura 20 mostra as retas obtidas a partir dos dados de velocidade de reação em várias temperaturas. Claramente, existe uma semelhança de natureza da reação entre dois grupos de formas catiônicas do zeólito Y: os Na_{56}Y e Li_{56}Y e os K_{56}Y , Rb_{56}Y e Cs_{56}Y .

As temperaturas isocinéticas, T_{iso} , obtidas do cruzamento das retas no gráfico da Figura 20 são 266,86 K ($-6,29^\circ\text{C}$) para Li_{56}Y e Na_{56}Y e 513,27 K ($240,12^\circ\text{C}$) para K_{56} , Rb_{56} e Cs_{56}Y . Isso demonstra que, no caso de Li_{56}Y e Na_{56}Y , as reações são controladas por entropia, enquanto no caso do outro grupo de zeólitos, as reações são entalpicamente controladas. Essas conclusões são previstas

porque, no caso dos zeólitos Rb_{56}Y e Cs_{56}Y , como veremos a seguir, os sítios $\text{M'}/\text{III}$ estão ocupados, portanto, o estado de transição não pode ser auxiliado pelos átomos de oxigênio estruturais, para o ancoramento. Desta forma, essas reações são entalpicamente controladas. Lembramos que o ancoramento do estado de transição, não exclusivamente aos cátions $\text{M'}/\text{II}$, mas também à estrutura, reduz a entropia no caso de Na_{56}Y e Li_{56}Y tornando-as favorecidas por este aspecto. É importante comentar que embora a curva $-\ln(k_{\text{obs}}/T)$ versus $1/T$, para a reação em K_{56}Y , desvie 8°C do cruzamento das curvas correspondentes para Rb_{56}Y e Cs_{56}Y , claramente, esta curva mostra tendências semelhantes às de Cs_{56}Y e Rb_{56}Y , e não às Li_{56}Y e Na_{56}Y .

A partir das T_{iso} , fizemos o gráfico isocinético $\Delta H^\ddagger$ versus $T_{\text{iso}} \Delta S^\ddagger$, Figura 28. A presença de duas retas também mostra que esses zeólitos podem ser divididos em dois grupos cujas energias livres de ativação são $(98,01 \pm 0,54) \text{ kJ mol}^{-1}$ e $(130,52 \pm 1,87) \text{ kJ mol}^{-1}$ para Li_{56}Y e Na_{56}Y e para K_{56}Y , Rb_{56}Y e Cs_{56}Y , respectivamente.

Essas observações concordam com, por exemplo, o tipo de produto formado, $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$ e $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3$ para Li_{56}Y e $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PMe}_3)_2$ para Na_{56}Y , enquanto para os demais zeólitos o produto é $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3$. Essa constatação causa surpresa porque as formas catiônicas são geralmente divididas em Classe A, abrangendo Li, Na e K e Classe B, incluindo Rb e Cs, de acordo com a presença ou não de cátions localizados nos sítios tipo III (Figura 29). Isso deveria também governar a natureza da reatividade dos compostos ancorados. Ainda, a natureza do produto formado para K_{56} , Rb_{56} e Cs_{56}Y é a mesma, independentemente do número de moléculas de PMe_3 na cavidade. Isso indica que a migração dessas moléculas intercavidades é livre.

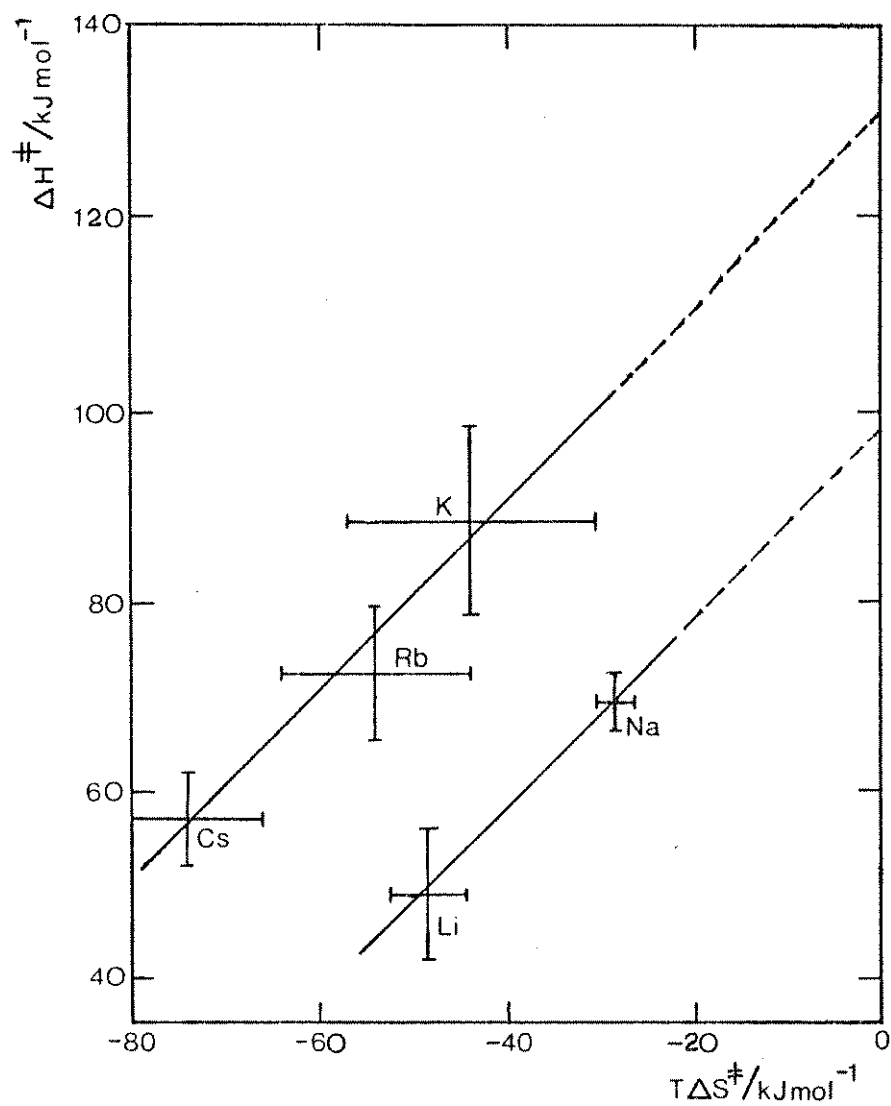


Figura 28: Gráfico isocinético para reações no sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, \{\text{PMe}_3\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$.

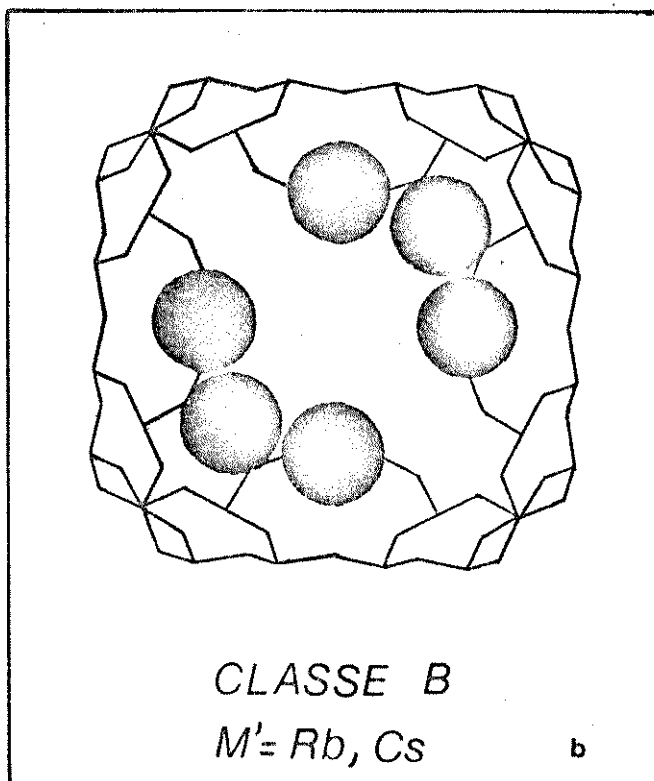
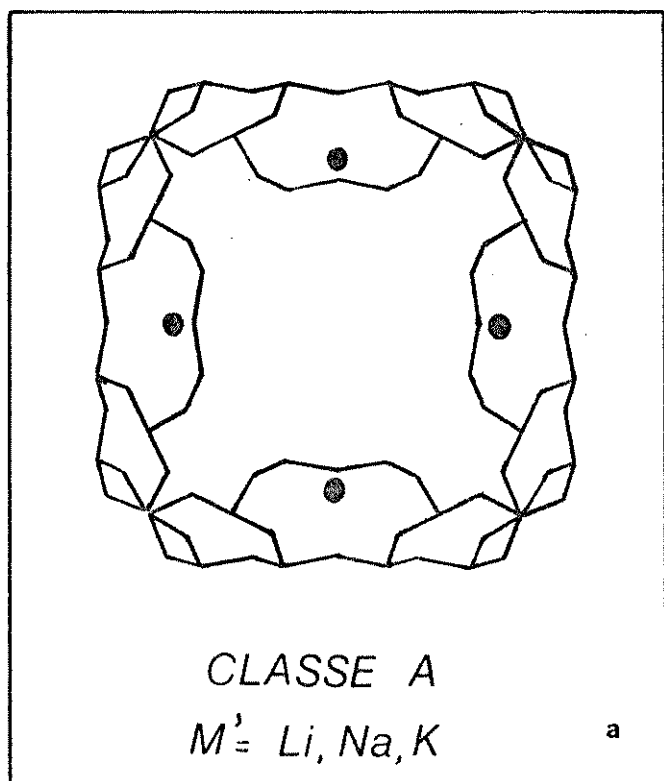


Figura 29: a. Cavidades classe A, $M' = \text{Li, Na e K}$, mostrando quatro sítios M'/II , b. cavidades classe B, $M' = \text{Rb e Cs}$ com quatro cátions M'/II e dois cátions M'/III .

A Figura 18 apresenta o comportamento da velocidade de reação quando a concentração de PMe_3 varia de 1 a 2 PMe_3/α -cavidade. Encontra-se no gráfico, para comparação, os dados para a reação em Na_{56}Y , sob 650 Torr de CO, cujo mecanismo tem características associativas pronunciadas. Observamos que, nos casos de Li_{56} , Na_{56} e K_{56}Y , a velocidade de reação diminui com a concentração de PMe_3 , seguindo a hipótese de desancoramento descrita anteriormente para Na_{56}Y . Já nos casos de Rb_{56}Y e Cs_{56}Y , as inclinações das retas indicam que as velocidades de reação aumentam com o aumento da concentração de PMe_3 , porém em menor intensidade do que no caso do sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}, \{\text{PMe}_3\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ sob CO. Embora, qualitativamente,

isto indique a operação de um mecanismo associativo, a inclinação das retas não nos permite afirmar esta hipótese. Preferimos, até que possamos realizar um estudo mais completo da reação nesses sistemas, dizer que a natureza ou extensão do fenômeno de cooperatividade encontrado em Na_{56}Y é diferente daquele operante em Rb_{56}Y e Cs_{56}Y .

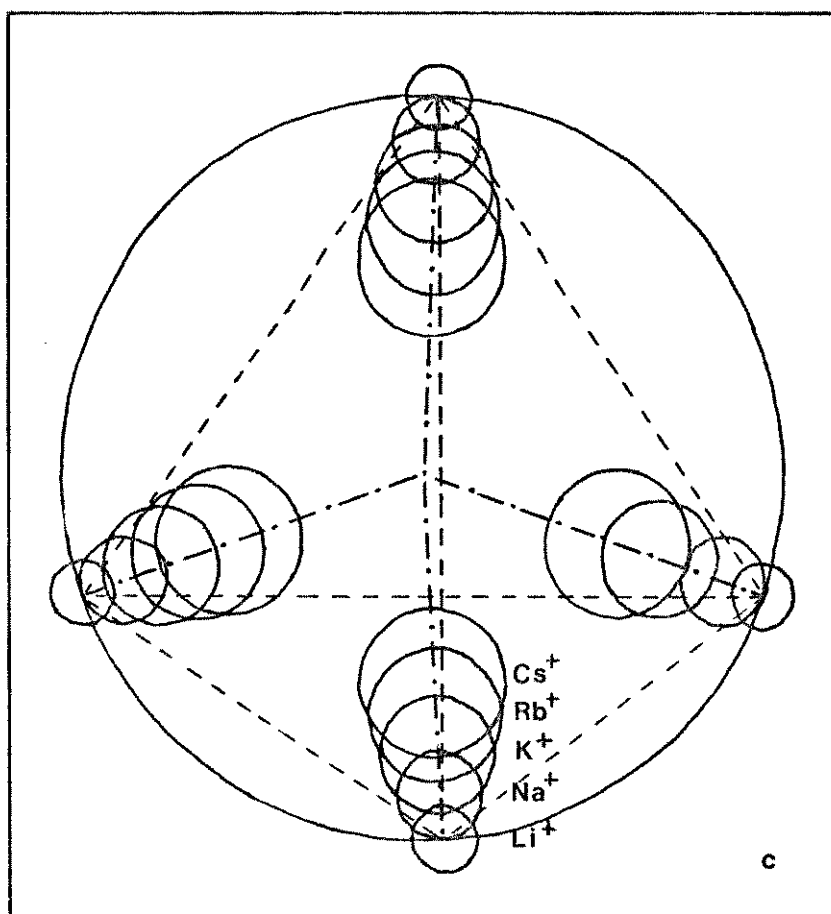


Figura 29c: Raio iônico dos cátions M' , nas cavidades dos zeólitos $\text{M}'_{56}\text{Y}$.

Finalmente, a inclinação dessas retas tem um paralelo com a inclinação das curvas encontradas no gráfico de calor isostérico de adsorção de CH_4 , Q_{isost} , versus concentração de adsorbato para os sistemas Li, Na, K, Rb e Cs-ZSM-5, estudados por Ogino et al¹⁹. Esse

autor atribuiu os resultados à impossibilidade espacial de adsorver moléculas quando a concentração de adsorbato é alta, isto é, haveria um bloqueamento dos canais desses zeólitos após uma certa concentração de adsorbato. Esses resultados, contudo, podem ser explicados com base na existência do mesmo tipo de efeito cooperativo demonstrado no presente trabalho, enquanto o inverso, isto é, diminuição da velocidade da reação por bloqueio das cavidades não ocorre. A formação do mesmo tipo de produto, em concentrações diferentes de ligante em Cs_{56}Y , o zeólito que deveria mostrar o efeito de bloqueamento pronunciado, mostra que a difusão é livre e portanto, não existe bloqueio espacial.

Os dados de $\Delta H^{\ddagger}$ e $\Delta S^{\ddagger}$ podem ser colocados em um gráfico versus por exemplo, raio iônico²³ (Figura 30) ou potencial eletrostático do cátion²³ (Figura 31) ou eletronegatividade de Sanderson²⁴ (Figura 32). Em todos os casos, as curvas obtidas tem a forma de V, onde o ponto de inflexão é o K_{56}Y .

Embora não seja a melhor correlação obtida, o gráfico $\Delta H^{\ddagger}(\Delta S^{\ddagger})$ versus eletronegatividade de Sanderson parece ter mais sentido do que os demais, porque esse parâmetro leva em consideração não somente as propriedades dos cátions propriamente ditos, mas também a modificação de características imposta pela matriz zeolítica, enquanto o raio iônico e potencial eletrostático são características dos cátions unicamente, medidas inclusive no estado gasoso, o que não guarda nenhuma relação com os estado em que se encontram no presente estudo.

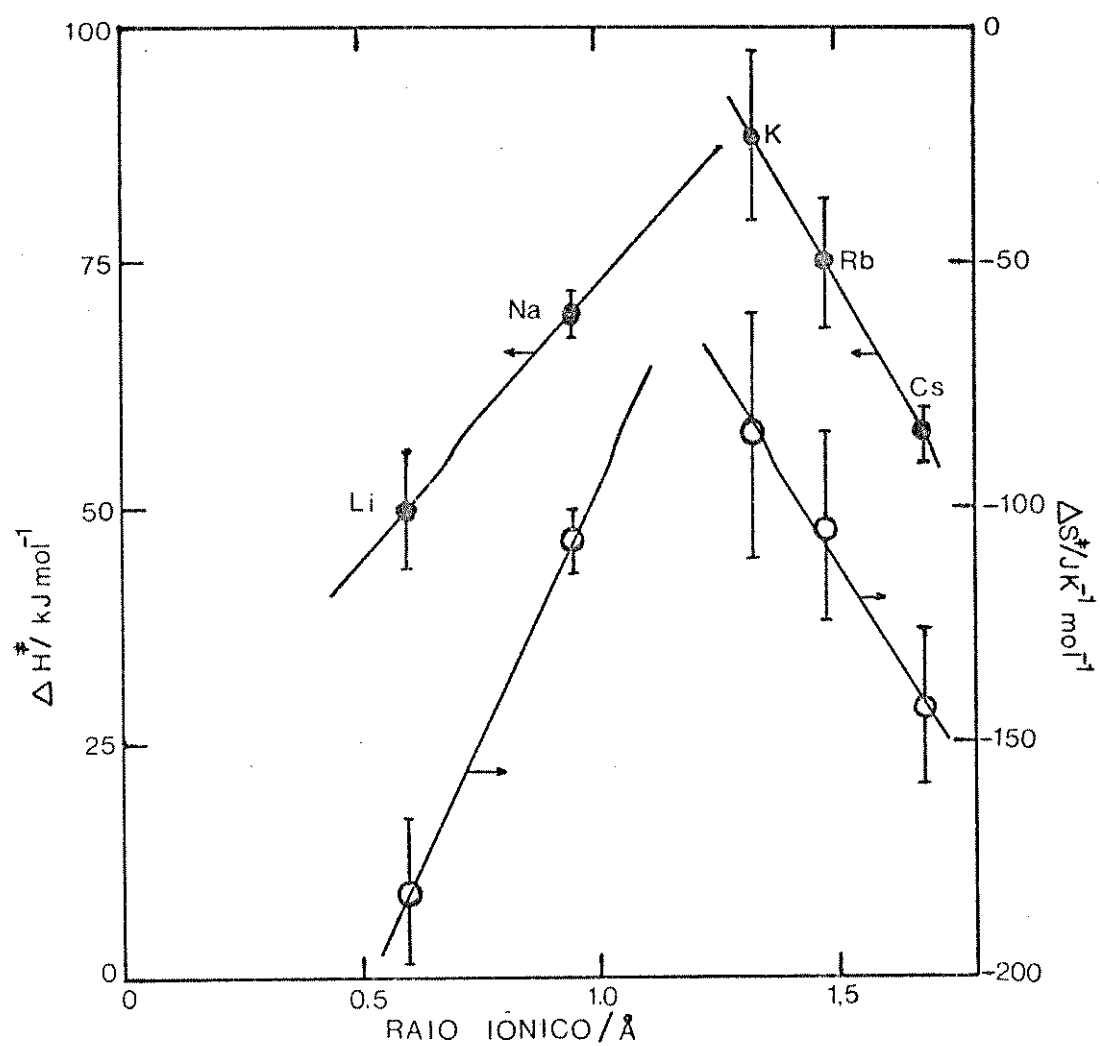


Figura 30: $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ versus raio iônico do cátion em $M'_{55}Y$.

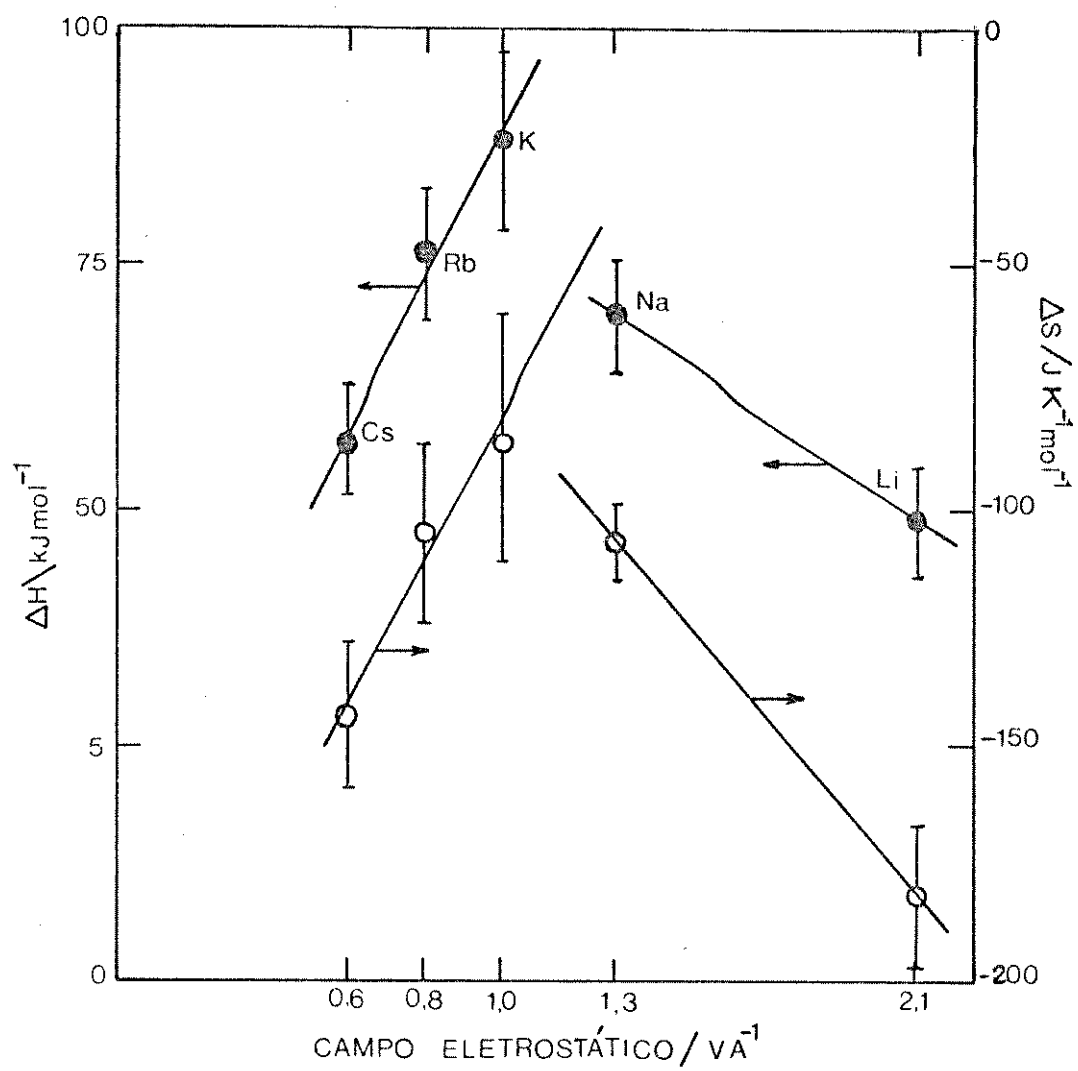


Figura 31: $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ versus potencial eletrostático do cátion em $\text{M}'_{56}\text{Y}$.

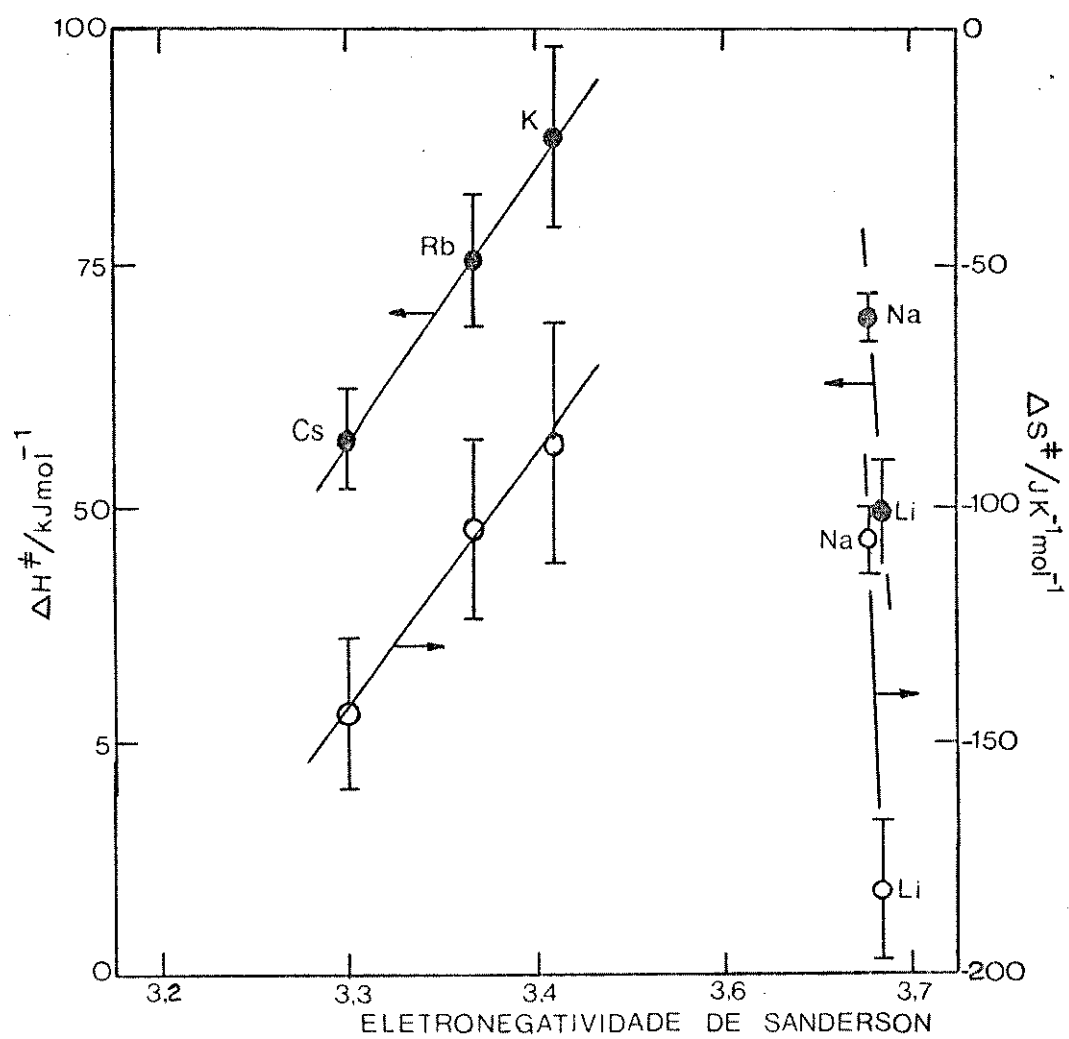


Figura 32: $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ versus eletronegatividade de Sanderson.

V. Resumo do Comportamento Cinético Intrazeolítico

Uma variedade de diferenças pronunciadas, e algumas similaridades, foram observadas em comparação com reações de Mo(CO)_6 em solução ou fase gasosa:

1. A dissociação de CO é o passo determinante da velocidade da reação e representa a maior contribuição aos valores de $\Delta H^\ddagger$, na ausência de pressões de CO relativamente altas.
2. Os parâmetros de ativação para essas reações refletem a estabilização do estado de transição através dos cátions de metais alcalinos extraestruturais da supercavidade, um efeito que diminui substancialmente os valores de $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$.
3. A variação dos parâmetros de ativação com variação de M' nos zeólitos é pronunciada, e reflete mudanças nas propriedades espaciais e eletrônicas da câmara de reação com a mudança de M'.
4. Efeito de estrutura generalizados e cooperativos da concentração de PMe_3 , CO e Mo(CO)_6 na capacidade de ativação da câmara de reação frente a Mo(CO)_6 são observados. Esse efeito provoca, principalmente, a diminuição da ativação em maiores concentrações.
5. Mesmo em maiores concentrações de PMe_3 e Mo(CO)_6 , um aumento da velocidade é observado e é provavelmente devido a uma combinação de efeitos: o estabelecimento de características associativas na reação e a ativação intermolecular de Mo(CO)_6 , com respeito à dissociação de CO.

VI. Conclusão

Esta investigação forneceu o primeiro estudo quantitativo da influência da superfície interna de uma estrutura hospedeira zeolítica na reatividade química do convidado encapsulado. No caso do zeólito Y, os resultados do estudo cinético da substituição de CO em $\text{Mo(CO)}_6\text{-M}'_{55}\text{Y}$ por PMe_3 e ^{13}CO revelou a natureza da α -cavidade como câmara de reação, ou um cavitato (zeolato) multidentado, rígido. Esse tipo de modelo auxilia na esquematização de experimentos e interpretação dos efeitos de concentração de convidados, de ancoramento aos cátions e de interação com a estrutura sobre os parâmetros de ativação e mecanismo de reação quando comparados às fases de solução e gasosa.

Experimentos quantitativos desse tipo são de grande valor no entendimento de detalhes de reações catalíticas com seletividade geométrica, da origem de fenômenos de inclusão hospedeiro-convidado e reconhecimento molecular, bem como a determinação dos parâmetros que controlam uma variedade de processos sintéticos e de auto-organização intrazeolíticos que são básicos na preparação de novos materiais sólidos microporosos, interessantes na sensorização química seletiva, eletrônica quântica, óptica não-linear, arquivamento de informação, fotossíntese artificial, para citar alguns.

VII. Literatura Citada

1. Toda a parte de comportamento espectroscópico de $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}-\text{M}'_{56}\text{Y}$ foi retirado de S.Ozkar, G.A.Ozin, K. Moller e T.Bein, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 9575.
2. S.Abdo, R.F.Howe, J. Phys. Chem. 1983, 87, 1713; Y.You-Sing, R.F.Howe, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1986, 82, 2887, Y.Okamoto, A.Maezawa, H.Kane, I.Mitsushima e T.Imanaka, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 1988, 84, 851.
3. L.H.Jones, R.S.McDowell e M.Goldblatt, Inorg. Chem. 1969, 8, 2349.
4. J.Godber e G.A.Ozin, J. Phys. Chem. 1989, 93, 878; C.Gil, D.Haddleton e G.A.Ozin, J. Phys. Chem. 1989, 43, 6710.
5. G.A.Ozin, J.Godber e M.D.Baker, J. Phys. Chem. 1989, 93, 2899.
6. a. A.Samoson, E.Lipmaa e A.Pines, Mol.Phys. 1988, 65, 1013.
b. B.F.Chmelka e A.Pines, Science 1989, 246, 71.
c. B.F.Chmelka, K.T.Mueller, A.Pines, J.Stebbins, Y.Wu e J.W. Zwanziger, Nature 1989, 339, 42.
d. K.T.Mueller, B.Q.Sun, G.C. Chingas, J.W. Zwanziger, T.Terao e A.Pines, J. Mag. Reson. 1990, 86, 470.
e. Y.Wu, B.F.Chmelka, A.Pines, M.E.Davies, P.J.Grobet e P.A.Jacobs, Nature, aceito para publicação.
7. R.A.Schoonheydt, D.Van Wouwe e H.Leeman, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1980, 76, 2519.
8. a. G.Rumplmayr e J.A.Lercher, Zeolites, 1990, 10, 283.

- b. P.-J.Chu, R.R.Carvajal e J.H.Lunsford, Chem. Phys. Lett. 1990, 175, 407.
 - c. J.H.Lunsford, P.N.Tutunjian, P.Chu, E.B.Yeh e D.J.Zalemski, J. Phys. Chem. 1989, 93, 2590.
 - d. J.H.Lunsford, W.P.Rothwell e W.Shen, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1540.
 - e. T.Bein, D.B.Chase, R.D.Farlee e G.D.Stucky, Stud. Surf. Sci. Catal. 1986, 28, 311.
-
9. C.Peuker e D.Kunath, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 1981, 77, 2079; W.M.Butler, C.L.Angel, W.McAllister e W.M.Risen, J. Phys. Chem. 1977, 81, 2061.
-
10. D.J.Zalemski, P.Chu, P.N.Tutunjian e J.H.Lunsford, Langmuir 1989, 5, 1026.
-
11. A.Zechina, S.Bordiga, E.E.Platero e C.O.Areán, J. Catal. 1990, 125, 568.
-
12. a. R.D.Bertrand, F.B.Ogilvie e J.G.Verkaide, J. Am. Chem. Soc. 1976, 92, 1908.
b. R.Matthieu, M.Lenzi e R.Poilblanc, Inorg. Chem. 1970, 9, 2030.
-
13. D.J.Darensbourg e R.L.Kump, Inorg. Chem. 1978, 17, 2680.
-
14. R.Poilblanc e M.Bigorgne, Bull. Soc. Chim. Fr. 1961, 1301.
2030.
-
15. D.B.Beach e W.L.Jolly, Inorg. Chem. 1986, 25, 875.
-
16. a. K.E.Lewis, D.M.Golden e G.P.Smith, J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 3905.

- b. J.A.S.Howell e P.M.Burkinshaw, Chem. Rev. 1983, 83, 557.
17. M.D.Baker, G.A.Ozin e J.Godber, Catal. Rev.-Sci. Eng. 1985, 27, 591.
18. F.Vigné-Maeder e A.Auroux, J. Phys. Chem. 1990, 94, 316.
19. T.Yamazaki, I.Watanubi, S.Ozawa e Y.Ogino, Langmuir 1988, 4, 433.
20. R.Goyal, A.N.Fitch e H.Jobic, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 1152.
21. A.N.Fitch, H.Jobic e A.Renouprez, J. Phys. Chem. 1986, 90, 1311.
22. S.K.Malik e A.J.Pöe, Inorg. Chem. 1979, 18, 1241.
23. J.W.Ward, J. Catal. 1968, 10, 34.
24. W.J.Mortier, J. Catal. 1978, 55, 138.

Apêndice 1

Ressonância de Spin Eletrônico

A absorção ressonante de energia de microondas por um sistema de elétrons com momento magnético estático externo, é um processo bem conhecido que é a base da técnica de ESR^{1,2}. Classicamente o fenômeno é descrito por um dipolo estático μ que, ao ser colocado em um campo magnético estático H_0 , sofre um torque que tentará alinhar μ à H_0 . Isso provoca alteração do ângulo θ representado na Figura 1. Nesta situação, a energia do sistema dipolo-campo é:

$$E = \mu \cdot H_0 = \mu H_0 \cos \theta \quad (1)$$

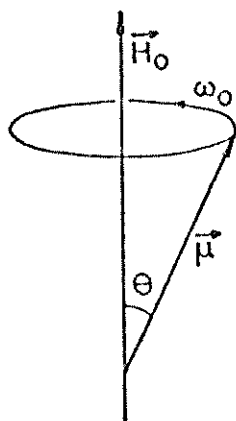


Figura 1: Precessão de um dipolo magnético ao redor de um campo magnético H_0 .

A ação do torque variará o momento angular l , do sistema considerado que passará a precessionar em torno de H_0 com uma frequência angular ω_0 ($= \gamma H_0$), frequência de Larmor.

Durante a precessão, os componentes do vetor l em um

sistema de eixos perpendiculares a H_0 terão valores oscilatórios de forma que, se um campo magnético H_1 oscilante e perpendicular a H_0 é aplicado, o dipolo magnético absorverá energia, provocando variações no ângulo θ (Figura 1). Essa absorção será máxima quando a frequência de oscilação de H_1 coincidir com a frequência de precessão do dipolo. Esta é a condição de ressonância.

No caso simples, onde não há interação do spin do elétron com o do núcleo, a energia do sistema spin-campo magnético fica:

$$E = -g\beta H_0 S \quad (2)$$

onde g = fator g de Landé

β = magneton de Bohr

Nos sólidos os elétrons desemparelhados, causadores da ressonância, sofrem interação com outros elétrons e com o núcleo. Na presença de um campo magnético, estas interações, que contribuem para a energia total do íon, podem ser descritas pela hamiltoniana geral:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_{l-s} + \mathcal{H}_{s-s} + \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_n \quad (3)$$

onde:

$\mathcal{H}_0$ = energia cinética e potencial do átomo livre ($\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$).

$\mathcal{H}_{cr}$ = energia potencial eletrostática devida ao campo cristalino ($\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

$\mathcal{H}_{l-s}$ = energia de interação spin-órbita ($10^3 - 10^2 \text{ cm}^{-1}$).

$\mathcal{H}_{s-s}$ = energia de interação spin-spin ($\approx 0,3 \text{ cm}^{-1}$).

$\mathcal{H}_Z$ = energia Zeeman ($1 - 0,3 \text{ cm}^{-1}$).

$\mathcal{H}_{hf}$ = energia de interação entre dipolos magnéticos eletrônico e nuclear ($10^{-1} - 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

$\mathcal{H}_Q$ = energia do acoplamento entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear e a carga eletrônica ($\approx 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$).

$\mathcal{H}_n$ = energia Zeeman nuclear, de interação do núcleo com o campo magnético externo ($g_I \beta_I H \approx 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

No experimento de ESR a energia da radiação incidente é da ordem de ordem de $0,3 \text{ cm}^{-1}$, portanto, os termos desta hamiltoniana que são considerados nesta espectroscopia são $\mathcal{H}_{s-s}$, $\mathcal{H}_Z$ e $\mathcal{H}_{hf}$.

Os metalossilicatos preparados constituem-se de átomos metálicos (Fe^{+3} e Cr^{+3}) dispersos em uma matriz de sílica, portanto a interação spin-spin é desprezível. Nestes casos, a interação hiperfina não existe (Fe^{+3} , $I=0$) ou é desprezível (Cr^{+3} , 9,55% ^{53}Cr , $I=3/2$). Entretanto estes íons estão localizados em sítios onde o campo elétrico local é significativo e apresenta distorções da simetria cúbica. Deste modo, a hamiltoniana para esses sistemas é:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{cr} + \mathcal{H}_Z \quad (4)$$

onde:

$$\mathcal{H}_Z = g_{ij} \beta_H S_i \quad (5)$$

$\mathcal{H}_Z$ = hamiltoniana do termo Zeeman

β = magneton de Bohr

g_{ij} = tensor do fator giroscópico

H_i = vetor campo magnético estático

S_i = vetor do spin eletrônico

e,

$$\mathcal{H}_{cr} = B_4(O_4^0 + 5O_4^4) + D[S_z^2 - (S/3)(S + 1)] + E(S_x^2 - S_y^2)$$

O primeiro termo refere-se à simetria cúbica, B_4 é uma constante que depende da parte radial do íon e O_4^0 e O_4^4 são operadores de Stevens³. O segundo termo envolve a distorção axial e o último termo, a distorção rômbrica. As constantes D e E são parâmetros de distorção.

Os íons Fe^{+3} e Cr^{+3} são respectivamente, $3d^5$ e $3d^3$. Como estes são subníveis incompletos e externos sofrem grande influência do campo cristalino imposto pelos ligantes, assim, a hamiltoniana expressa em (4) descreve adequadamente estes sistemas.

Se D e E são desprezíveis, esperaríamos ressonâncias com g isotrópico e valores próximos de 2. Nestes casos as distorções não são desprezíveis, são comparáveis aos termos Zeeman. A aplicação da teoria do campo ligante mostra que a energia de Zeeman vai remover a degenerescência dos termos do estado fundamental 2T_2 (Fe^{+3}) e 4A_2 (Cr^{+3}). A aplicação do hamiltoniano às funções de onda destes íons fornece valores de g e espaçamentos entre níveis de energia dependentes da razão D/E , para o campo magnético paralelo às direções x , y e z .

Para o caso do Fe^{+3} , a aplicação do hamiltoniano leva a três dubletos enquanto no caso de Cr^{+3} gera dois dubletos. Esses

são conhecidos como dubletes de Kramer e representados por DK na Figura 2.

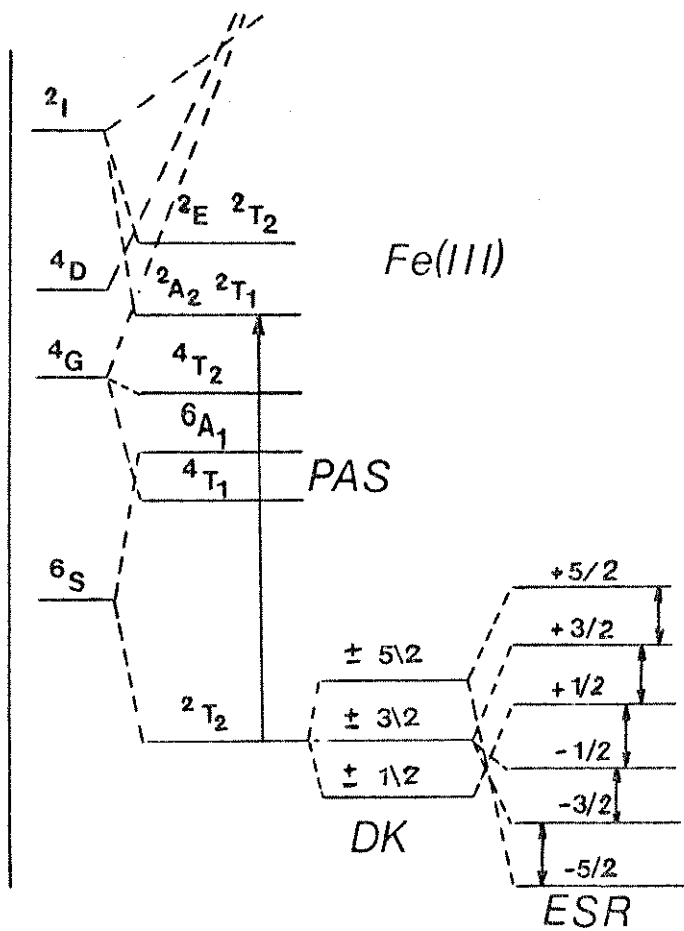


Figura 2a. Desdobramento do termo $2T_2$ do Fe(III) por influência do campo cristalino e da interação Zeeman.

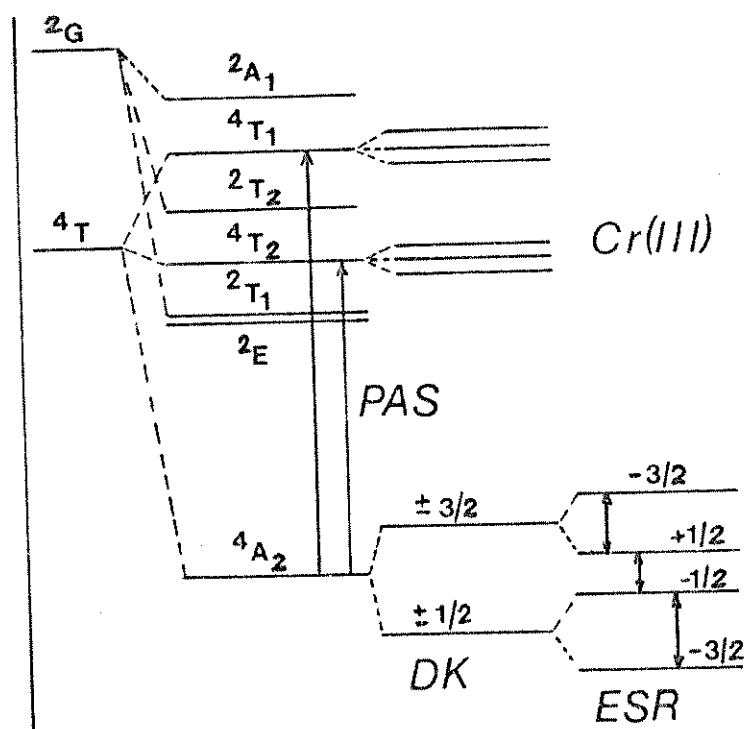


Figura 2b. Desdobramento do termo 4A_2 do $Cr(III)$ por influência do campo cristalino e da interação Zeeman.

Apêndice 2

Espectroscopia Fotoacústica

O efeito fotoacústico consiste na produção de ondas de pressão em uma célula fechada após a absorção de radiação modulada por uma amostra colocada na célula. As ondas de pressão originam-se do calor gerado na amostra devido a processos de desexcitação não-radiativos que se seguem à absorção da radiação. Em um experimento rotineiro de fotoacústica, a amostra é colocada em uma pequena câmara com ar e então exposta à luz modulada (radiação). O resultado de seu aquecimento periódico causa a oscilação de pressão do gás na célula, na frequência de modulação. Essa oscilação é detectada por um microfone acoplado à célula⁴.

Esta técnica pode ser utilizada para medidas na faixa do UV/visível e infravermelho próximo em um aparelho comercial, e para medidas de propriedades térmicas dos materiais, um aparelho construído no Laboratório de Fotoacústica do Instituto de Física foi utilizado.

Medidas de Absorção Óptica

De maneira à obter informações sobre as propriedades térmicas do material, difusividade térmica e tempos de relaxação, foram feitos estudo de dependência da intensidade do sinal com a frequência de modulação⁵. A amostra, depois de calcinada contém dois centros absorvedores, Cr^{+3} e Cr^{+6} , que absorvem em comprimentos de onda distintos, por isso, é possível separar suas contribuições. Isto se dá porque esses centros tem tempos diferentes para absorver e gerar calor e, portanto contribuir ao sinal. Os experimentos destinados a determinar as diferentes contribuições são chamados separação dos espectros na fase, MS ϕ . O esquema experimental de

medida encontra-se na Figura 3. Incide-se luz monocromática na amostra e, para cada comprimento de onda, dois amplificadores detectam o sinal em fase e em quadratura. A amostra fica colocada em uma célula fotoacústica adequada e as medidas são feitas com frequência de modulação fixa.

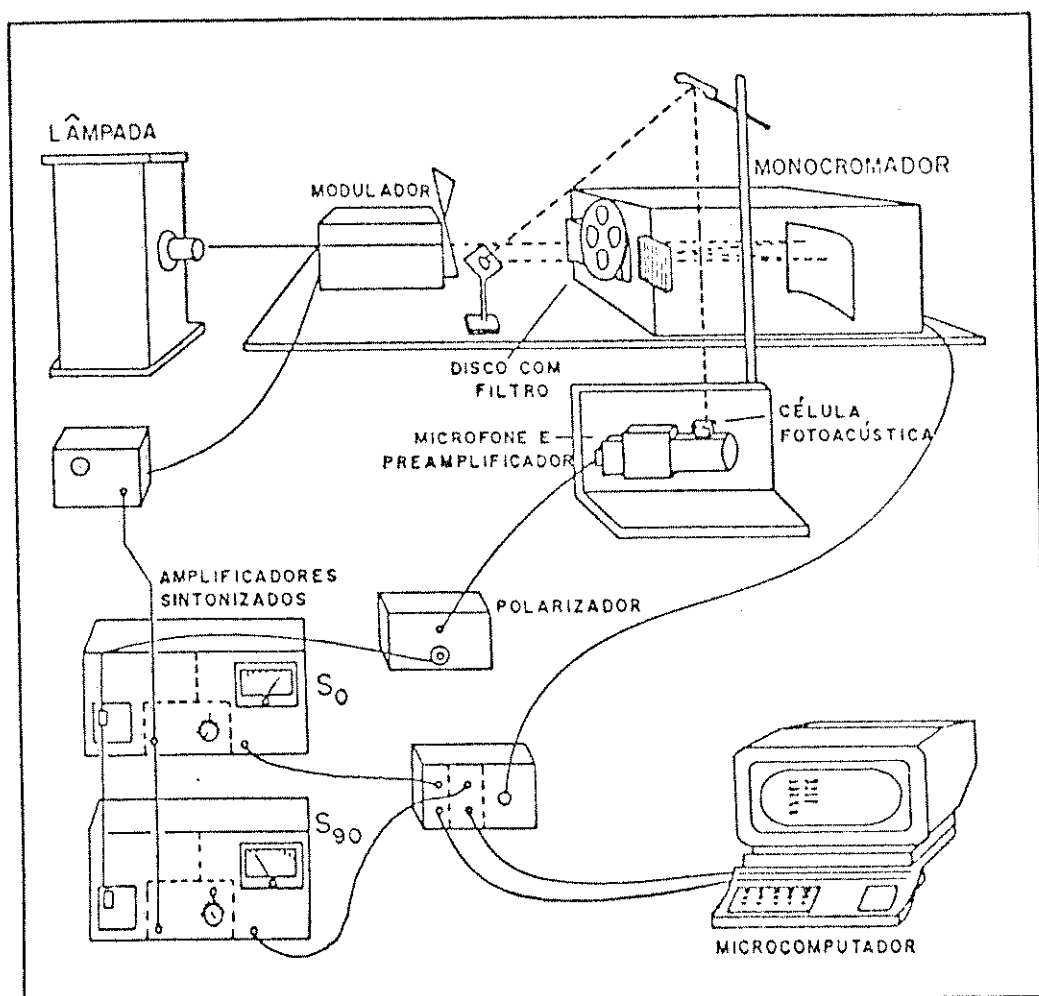


Figura 3: Esquema experimental utilizado para as medidas de separação na fase.

O sinal fotoacústico é a composição vetorial das contribuições dos dois centros absorvedores, A e B:

$$S(\lambda) = S_A(\lambda) + S_B(\lambda) \quad (7)$$

e pode ser escrito a partir de suas componentes S_o (em fase) e S_{90} (em quadratura):

$$S(\lambda) = S_o(\lambda)_i + S_{90}(\lambda)_j \quad (8)$$

como ilustrado no diagrama da Figura 4a.

A amplitude é dada por:

$$S(\lambda) = [S_o^2(\lambda) + S_{90}^2(\lambda)]^{1/2} \quad (9)$$

e a fase por

$$\varphi(\lambda) = \arctan[S_{90}(\lambda)/S_o(\lambda)] \quad (10)$$

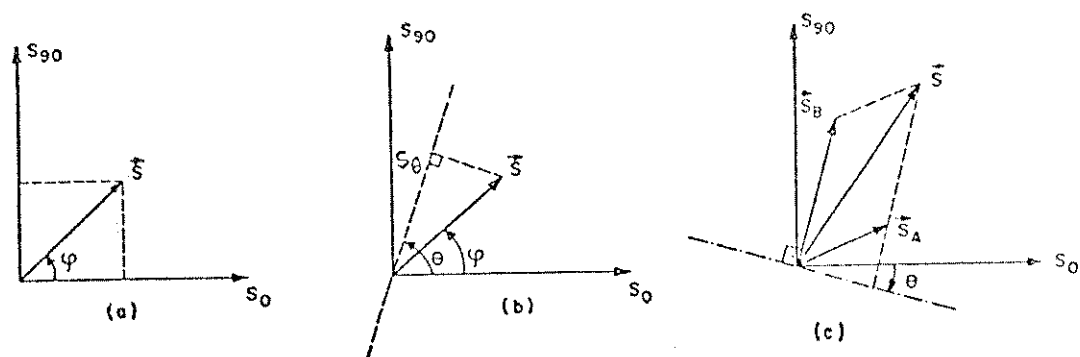


Figura 4: a. Diagrama de fasores representando o sinal fotoacústico, b. projeção do sinal fotoacústico no ângulo de fase θ , c. projeção do sinal fotoacústico resultante de duas contribuições, S_A e S_B .

Valores de $S_o(\lambda)$ e de $S_{90}(\lambda)$ obtidos para uma determinada frequência de modulação ficam acumulados em um microcomputador. Pode-se então fazer projeções do espectro total para um ângulo de fase θ com base na representação do vetor S mostrado na Figura 4 b,

ou seja:

$$S_{\theta}(\lambda) = S_0(\lambda) \cos \theta + S_{90}(\lambda) \sin \theta \quad (11)$$

Quando o ângulo de fase θ está a 90° do ângulo de fase de uma das contribuições, por exemplo S_B , a projeção do sinal resultante é igual à projeção da outra contribuição, como mostrado na Figura 4 c.

Deste modo, para vários ângulos θ teremos os espectros $S_{\theta}(\lambda)$, procura-se então um ângulo θ' para o qual o pico de um dos centros tenha intensidade zero. A fase na região daquele pico será:

$$\theta = \theta' + 90^\circ \quad (12)$$

conforme ilustrado na figura 4 c, escolhe-se o sinal de modo que $S(\lambda) > 0$. O mesmo pode ser feito para o outro centro absorvedor e desta forma obtemos os espectros separados das duas contribuições.

Medidas de Difusividade Térmica e Tempos de Relaxação e de Difusão Térmica

1. Determinação do mecanismo de geração do sinal fotoacústico

A intensidade e a fase do sinal fotoacústico dependem da frequência de modulação. Expressões diferentes dessas dependências são obtidas a partir da equação de difusão do calor em função das propriedades térmicas e ópticas das amostras e, conseqüentemente, do mecanismo gerador do sinal. Há três mecanismos que essencialmente podem contribuir ao sinal fotoacústico, esquematizados na Figura 5.

1. Difusão Térmica: ocorre desde os pontos de geração do calor até a superfície da amostra onde aquece uma pequena camada do gás que

funciona então como um pistão vibratório, cujas expansões e contrações serão detectadas pelo microfone (Figura 5a)⁴.

2. Fenômenos Termoelásticos: advém da expansão térmica nos diferentes pontos da amostra devido ao aumento da temperatura e são dependentes do coeficiente de dilatação térmica e da velocidade do som no material. Como o aquecimento é periódico a amostra como um todo se expande e se contrai, na frequência de modulação. Deste modo, a própria superfície da amostra funciona como um pistão vibratório. É o mecanismo conhecido como *expansão térmica*⁶ (Figura 5b) e é importante em frequências de modulação altas. Como o aquecimento é heterogêneo, a presença de gradientes de temperatura faz com que a expansão seja diferente para diferentes planos da amostra. Se as bordas da mesma estiverem presas, uma flexão da superfície ocorrerá na direção do gradiente, periodicamente, originando a contribuição designada *flexão termoelástica* (Figura 5c)⁷.

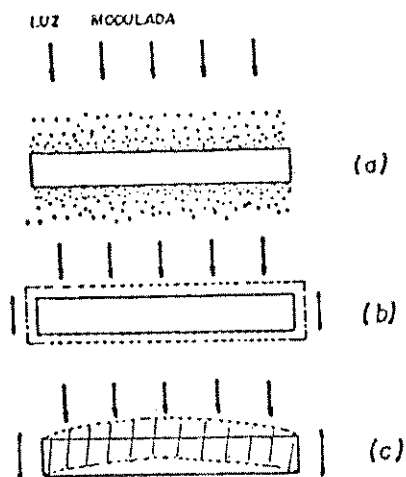


Figura 5: Esquema dos mecanismos de geração do sinal fotoacústico, a. difusão térmica, b. expansão térmica, e c. flexão termoelástica.

Diferentes expressões da intensidade e da fase do sinal em função da frequência de modulação são obtidas para cada um dos mecanismos de geração do sinal.

2. Medida da difusividade térmica

O método utilizado para a medida de difusividade térmica é o de dois feixes⁸. A Figura 6 mostra o esquema de montagem do equipamento. A célula fotoacústica é fechada de um lado por uma janela de quartzo, o lado de incidência frontal, e o outro lado é fechado pela própria amostra, o lado de incidência traseira. O feixe original de luz pode ser separado em dois e, com o auxílio de barreiras removíveis pode-se selecionar o tipo de incidência.

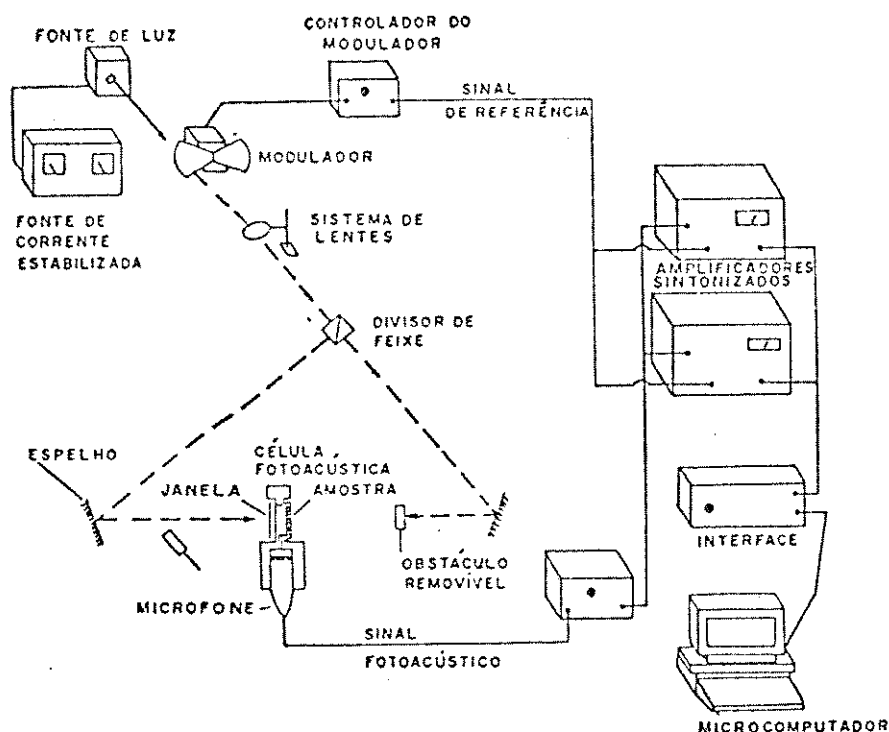


Figura 6: Montagem experimental para as medidas de difusividade térmica.

Na incidência frontal, a luz atinge diretamente a interface amostra-célula, enquanto na incidência traseira a luz atinge a amostra na face que está fora da célula (Figura 7). As dimensões que o calor deve percorrer até a geração do sinal são diferentes e, portanto, a intensidade e a fase deste serão diferentes em cada exposição.

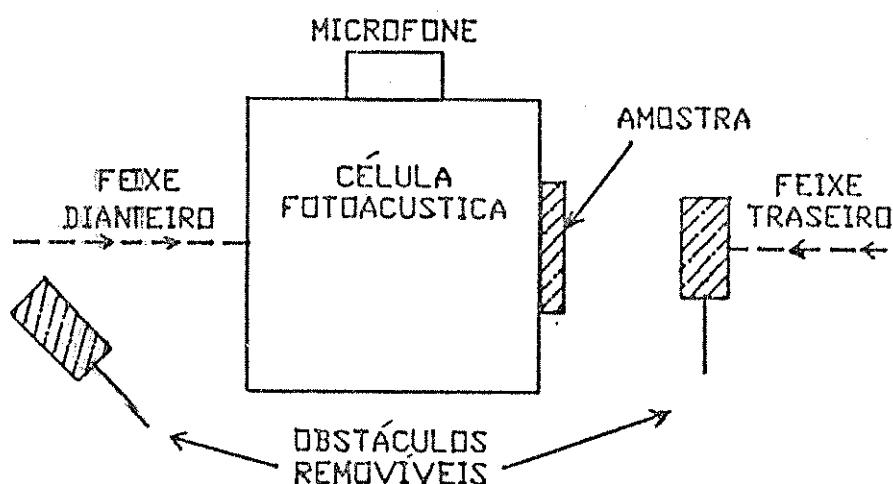


Figura 7: Arranjo experimental da cela utilizada no método dos dois feixes.

Utiliza-se os dados de evolução da intensidade do sinal gerado por incidência traseira, S com a frequência de modulação f , para identificar qual dos três mecanismos é preponderante na geração do sinal fotoacústico.

Para uma amostra termicamente grossa e opaca como o cromossilicato, uma dependência $S \propto f^{-1}$ indica preponderância da flexão termoelástica. Nesse caso, a expressão da fase φ do sinal frontal em função de f é:

$$\varphi = \varphi_0 + \arctan(\alpha^{-1} f^{-1/2}) \quad (13)$$

e $\alpha = l(\pi/\alpha)^{1/2}$

onde l = espessura da amostra

α = difusividade térmica

Um ajuste dos dados experimentais à essa curva fornece φ_0 e α .

Se a dependência for do tipo $S \propto \exp(-\alpha f^{1/2})$, o mecanismo é a difusão térmica e nesse caso, é possível obter α pela medida da diferença entre as fases φ_f e φ_t , sinal obtido com incidência frontal e traseira, respectivamente, para a mesma frequência f ⁹:

$$\tan \Delta\varphi = \tanh(l\alpha_s) \tan(l\alpha_s) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \text{onde } \Delta\varphi &= \varphi_f - \varphi_t \\ \alpha_s &= (\pi f / \alpha)^{1/2} \end{aligned}$$

No caso estudado, observamos a dependência do sinal obtido com incidência traseira na forma $S \propto f^{-1}$, o mecanismo é o de expansão termoelástica. Foram feitas quatro séries de medidas variando a frequência de modulação da radiação incidente. Obtivemos os valores de difusividade térmica a partir dos gráficos na Figura 8

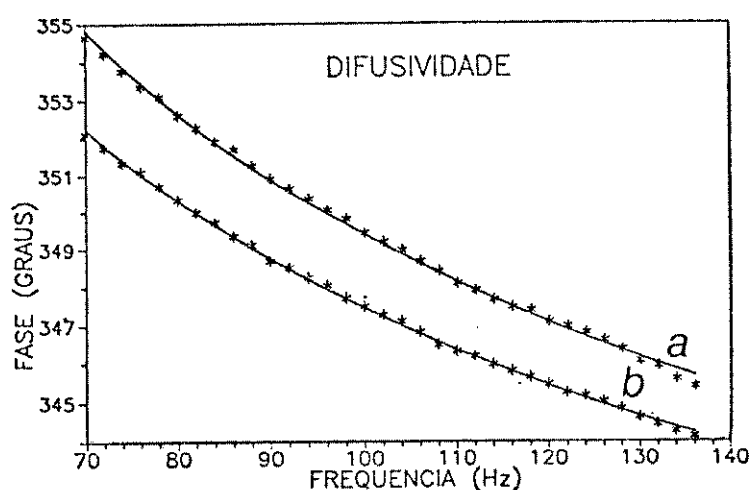


Figura 8: Ajuste dos dados experimentais às equações para determinação da difusividade térmica, a. amostra bruta, b. amostra calcinada.

3. Medidas dos tempos de relaxação não-radiativa e tempo de difusão térmica

Diversos centros absorvedores no mesmo material apresentam tempos característicos que interferem no sinal fotoacústico observado. Depois da absorção de luz, o tempo que o centro absorvedor leva para gerar calor é finito e é representado por τ . Esse tempo de relaxação não-radiativo é característico do centro absorvedor na amostra. Gerado o calor, este vai difundir-se pela amostra podendo ou não atingir a superfície e contribuir ao sinal fotoacústico. Também característico do centro absorvedor no material é o tempo de difusão térmica, τ_β , dentro do comprimento de absorção óptica β . Estes parâmetros podem ser medidos mesmo no caso de dois centros absorvedores na amostra, o cromossilicato calcinado é um bom exemplo.

O experimento utiliza o mesmo arranjo da separação dos espectros na fase, utilizando-se apenas um dos amplificadores seletivos e fixando o comprimento de onda na banda de um dos centros absorvedores. Os mesmos dados de variação de fase do sinal obtido com frequência de modulação da radiação incidente podem ajustar-se à:

$$\varphi = -\pi/2 - \arctan(f \tau) - \arctan [(2f\tau_\beta)^{1/2} - 1]^{-1} \quad (15)$$

no caso da expansão térmica, ou

$$\varphi = 3\pi/4 + \arctan(f \tau) - \arctan [1 + (2f \tau_\beta)]^{-1/2} \quad (16)$$

se a contribuição preponderante no decaimento não-radiativo é a difusão térmica¹⁰.

Literatura Citada nos Apendices

1. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
2. A. Abragam e B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford Press, Londres, 1970.
3. B. Bleaney e K. W. H. Stevens, Rep. Prog. Phys., 1953, 16, 108.
4. A. Rosencwaig e A. Gersho, J. Appl. Phys., 1976, 47, 64.
5. C. L. Cesar, H. Vargas, J. Pelzl e L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys., 1984, 55, 3460.
6. F. A. McDonald e G. C. Wetsel, Jr., J. Appl. Phys., 1978, 49, 2313.
7. G. Rousset, F. Lepoutre e L. Bertrand, J. Appl. Phys., 1983, 54, 2383.
8. O. Pessoa, Jr., C. L. Cesar, N. A. Patel, H. Vargas, C. C. Ghizoni e L. C. M. Miranda, J. Appl. Phys., 1986, 59, 1316.
9. Z. Yasa, N. M. Amer, *Topical Meeting on Photoacoustic Spectroscopy*, Ames, WA5, 1979.
10. A. Mandelis, *Photoacoustic and Thermal Waves Phenomena in Semiconductors*, Amsterdam, 1979.

Apêndice 3

Constantes de Velocidade Observadas

Velocidade de substituição de CO por PMe_3 em $(\text{Mo}(\text{CO})_6)-\text{Na}_{56}\text{Y}$

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,18 - 0,25/\alpha\text{-cavidade}$

$\text{PMe}_3 = 2,0 - 4,0/\alpha\text{-cavidade}$

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
46,8	$8,311 \times 10^{-5}$
54,4	$1,406 \times 10^{-4}$
59,2	$1,996 \times 10^{-4}$
65,8	$3,707 \times 10^{-4}$
74,3	$7,683 \times 10^{-4}$
80,0	$1,149 \times 10^{-3}$
84,7	$1,195 \times 10^{-3}$

Velocidade de substituição de CO em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6), m(\text{PMe}_3) \cdot \text{Na}_{56}\text{Y}$,
a $65,8^{\circ}\text{C}$

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,15 - 0,16/\alpha\text{-cavidade}$

$\text{PMe}_3 = 3,2 - 3,5/\alpha\text{-cavidade}$

$P_{\text{co}}/\text{Torr}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
50	3,55
100	2,79
150,1	1,91
250,8	1,64
300,1	1,64
400,1	1,48
500,1	1,59
520,6	1,67
600,1	1,58
650,1	1,47

Concentração: $\text{Mo(CO)}_6 = 0,15 - 0,16/\alpha\text{-cavidade}$
 $\text{PMe}_3 = 5,8 - 6,0/\alpha\text{-cavidade}$

$P_{\text{CO}}/\text{Torr}$	$k_{\text{obs}}/10^{-1} \text{ s}^{-1}$
50	4,32
100,7	3,39
150,0	3,39
200,0	3,19
250,4	2,80
300,7	2,60
350,0	2,53
400,2	2,13
450,3	1,90
500,1	2,06
550,1	1,98
600,1	2,34
650,0	2,44

Velocidade de substituição de CO em $n(\text{Mo(CO)}_6)_m(\text{PMe}_3)_{6-m}\text{-Na}_{55}\text{Y}$
sob 650 Torr de CO, dependência da temperatura

Concentração: $\text{Mo(CO)}_6 = 0,08 - 0,10/\alpha\text{-cavidade}$
 $\text{PMe}_3 = 5,5 - 6,0/\alpha\text{-cavidade}$

$T/^\circ\text{C}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
54,4	1,40
65,8	5,33
74,3	11,2

Velocidade de troca isotópica em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6)_m(\text{PMe}_3)_n\text{-Na}_5\text{S}_6\text{Y}$
Dependência de Temperatura

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,14 - 0,18/\alpha\text{-cavidade}$
 $P_{\text{co}} = 100\text{Torr}$

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
54,4	0,9099
65,8	3,9630
75,3	2,5544
84,7	5,2856
94,2	11,198

Velocidade de troca isotópica em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6)_m(\text{PMe}_3)_n\text{-Na}_5\text{S}_6\text{Y}$
a $65,8^{\circ}\text{C}$, Dependência da Pressão Aplicada

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,14 - 0,18/\alpha\text{-cavidade}$

$P_{\text{co}}/\text{Torr}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
25	4,61
50	3,91
70	4,26
100	3,96
150	3,67
200	2,47
308	1,40
400	0,93
500	0,57

Velocidade de substituição de CO em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6)_m(\text{PMe}_3)_n \cdot \text{Na}_{56}\text{Y}$
 Efeito da concentração de PMe_3 , a $65,8^\circ\text{C}$

1. Na ausência de CO

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,15 - 0,20/\alpha\text{-cavidade}$

$\text{PMe}_3/\alpha\text{-cavidade}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
0,57	5,27
1,50	5,19
1,70	4,34
2,06	3,99
2,70	4,08
4,00	2,82
4,90	3,92
6,20	4,29

2. Na presença de 650 Torr de CO

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,15 - 0,20/\alpha\text{-cavidade}$

$\text{PMe}_3/\alpha\text{-cavidade}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
1,00	0,95
2,26	1,47
3,55	1,66
4,00	1,69
5,20	2,27
5,80	2,74
6,2	3,32

Velocidade de substituição de CO em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6)$, $m(\text{PMe}_3) - \text{Na}_{58}\text{Y}$
 Efeito da concentração de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, a $55,8^\circ\text{C}$

1. Na ausência de CO

Concentração: $\text{PMe}_3 = 2,0 - 3,0/\alpha\text{-cavidade}$

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha\text{-cavidade}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
0,04	3,93
0,18	4,33
0,40	3,65
0,71	2,47
0,97	1,16
1,4	26,01

2. Na presença de 650 Torr de CO

Concentração: $\text{PMe}_3 = 2,0 - 3,0/\alpha\text{-cavidade}$

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha\text{-cavidade}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4} \text{ s}^{-1}$
0,03	1,21
0,10	1,40
0,48	1,10
0,65	1,48
0,77	1,33
1,00	1,76
1,86	3,55

Velocidade de substituição de CO em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6)_m(\text{PMe}_3)_n\text{-Li}_{56}\text{Y}$

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,7 - 0,8/\alpha\text{-cavidade}$

$\text{PMe}_3 = 2,0 - 2,3/\alpha\text{-cavidade}$

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
84,7	1,55
94,2	2,21
100,8	3,00
110,3	4,87

Dependência da concentração de PMe_3 , a $100,8^{\circ}\text{C}$

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha\text{-cav.}$	$\text{PMe}_3/\alpha\text{-cav.}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
0,79	1,07	4,65
0,73	2,00	3,00

Velocidade de substituição de CO em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6)_m(\text{PMe}_3)_n\text{-K}_{56}\text{Y}$

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,88 - 1,04/\alpha\text{-cavidade}$

$\text{PMe}_3 = 4,3 - 5,3/\alpha\text{-cavidade}$

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
94,2	0,76
100,8	1,10
110,3	2,50

Dependência da concentração de PMe_3 , a $110,3^{\circ}\text{C}$

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha\text{-cav.}$	$\text{PMe}_3/\alpha\text{-cav.}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
1,78	1,4	5,16
1,79	2,3	4,24

Velocidade de substituição de CO em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6)$, $m(\text{PMe}_3)\text{-Rb}_5\text{Y}$

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 1,16 - 1,42/\alpha\text{-cavidade}$
 $\text{PMe}_3 = 3,2 - 4,0/\alpha\text{-cavidade}$

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
65,8	0,57
75,3	1,45
80,0	1,77
84,7	2,42

Dependência da concentração de PMe_3 , a $84,5^{\circ}\text{C}$

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha\text{-cav.}$	$\text{PMe}_3/\alpha\text{-cav.}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
1,73	1,04	1,83
1,70	2,60	1,92

Velocidade de substituição de CO em $n(\text{Mo}(\text{CO})_6)$, $m(\text{PMe}_3)\text{-Cs}_5\text{Y}$

Concentração: $\text{Mo}(\text{CO})_6 = 0,50 - 0,53/\alpha\text{-cavidade}$
 $\text{PMe}_3 = 2,3 - 3,7/\alpha\text{-cavidade}$

$T/^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
40,2	0,75
46,8	0,94
54,4	1,73
59,2	2,58

Dependência da concentração de PMe_3 , a $54,4^{\circ}\text{C}$

$\text{Mo}(\text{CO})_6/\alpha\text{-cav.}$	$\text{PMe}_3/\alpha\text{-cav.}$	$k_{\text{obs}}/10^{-4}\text{s}^{-1}$
0,53	0,93	1,40
0,51	2,3	1,73