



1150055522



T/UNICAMP F768c 1

Universidade Estadual de Campinas



UNICAMP

Instituto de Química

Dissertação de Mestrado

***COMPLEXO (η^6 -BENZENO)CROMOTRICARBONIL
OCLUÍDO EM ZEÓLITOS M'Y ($M' = H^+, Li^+, Na^+, Cs^+$)***

Autor: Ricardo Forner

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

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Heloise de Oliveira Pastore

Fevereiro / 2003

UNIDADE	---
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	F768c
V	EX
TOMBO DC/	65522
PROC.	6-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 24,00
DATA	02/09/03
Nº CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Reb. n.º 249333

F768c

Fornier, Ricardo

Complexo (η^6 -benzeno) cromotricarbonil ocluído em zeólitos M⁺Y (M⁺ = H⁺, Li⁺, Na⁺, Cs⁺) / Ricardo Fornier. -- Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Eduardo J. S. Vichi.

Co-orientador: Heloíse de Oliveira Pastore.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. (η^6 -benzeno)cromotricarbonil. 2. Zeólito Y.
3. Infravermelho. I. Vichi, Eduardo J. S. II. Pastore, Heloíse de Oliveira. III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

Dedico essa dissertação a toda minha família, especialmente aos meus pais Celso e Martha, que sempre fizeram de tudo para me ajudar.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, pelo seu infinito amor.
- Ao professor Eduardo Vichi, pela orientação, confiança, por sua amizade e consideração.
- À professora Heloíse de Oliveira Pastore, pela co-orientação, ajuda e interesse pelo meu trabalho.
- Ao professor José Salvador Barone, pelas análises elementares.
- Ao professor Edson Stein, pelo ótimo convívio.
- À Erica, pelas conversas e ajuda na obtenção dos espectros de infravermelho.
- Aos técnicos: Márcia, Raquel e Helena, pela ajuda nas análises.
- Aos amigos de laboratório Ernesto, Erika, Deuma, Hubert, Renato, Cléber, Cláudio, Zé Celso, Olga, Paula e Gabriela.
- Aos amigos Renato, Kléber, Gaúcho, Chico, João e Geraldo, por todos os bons momentos compartilhados.
- À FAPESP, pelo suporte financeiro.
- A todos que, de uma maneira ou de outra, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Este trabalho apresenta estudos sobre os efeitos estéricos e eletrônicos dos zeólitos faujasita $M'Y$, onde $M' = H^+, Li^+, Na^+, Cs^+$, na estrutura, comportamento térmico e reatividade do complexo $Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)$ ocluído.

As diversas formas alcalinas do zeólito Y foram preparadas por troca iônica no zeólito $Na_{56}Y$ e os estudos das interações, do comportamento térmico e da reatividade do complexo ocluído nos zeólitos $M'Y$ foram feitos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um sistema especialmente construído para essa finalidade.

O organometálico $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ ocluído nos zeólitos $M'Y$ ancora em diferentes sítios nas supercavidades dos zeólitos.

O tratamento térmico dos sistemas $\{[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]-M'Y\}$ gerados proporciona a total decomposição do complexo, gerando C_6H_6 , CO e Cr. Esta decomposição ocorre com velocidades maiores nos sítios de ancoramentos que possuem interações cátion-carbonila mais fracas.

A incorporação do organometálico a baixa, média e alta concentrações revelou que, para o NaY , os sítios de ancoramentos nas supercavidades são quase que igualmente favorecidos, enquanto que nos zeólitos LiY e HY , os sítios de menor estabilidade térmica possuem maior população em carregamentos médio e alto.

O $[Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ em NaY mostrou-se bem mais reativo do que o $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ ocluído no mesmo zeólito. A adição de trimetilfosfina ao sistema $\{[Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]-M'Y\}$ resultou na formação do complexo $[Mo(CO)_3(PMe_3)_3]$.

Inesperadamente, os resultados obtidos para a oclusão do complexo $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ nos zeólitos NaY e LiY parcialmente hidratados indicam que as interações cátion-carbonila são semelhantes ou até mais intensas que nos zeólitos desidratados termicamente.

Abstract

This work presents studies on the steric and electronic effects of faujasite zeolites M'Y where $M' = H^+, Li^+, Na^+, Cs^+$, on the structure, thermal behavior and reactivity of complex occluded $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$.

Various alkaline forms of zeolite Y were prepared by ion-exchange in the $Na_{56}Y$. Studies of the interactions, the thermal behavior and the reactivity of the complex inside the zeolite were done using FTIR spectroscopy in a system especially constructed for this purpose.

The occluded organometallic $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ in zeolites M'Y anchors in different sites inside the supercages of the zeolites.

The thermal treatment of the $\{Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-M'Y$ systems generated provides total decomposition of the complex producing C_6H_6 , CO e Cr. The decomposition is faster in the anchoring sites where the interactions cations-carbonyls are weaker.

The adsorption of low, medium and high loading of the organometallic in the zeolites reveals that, for the NaY, the anchoring sites in the supercages is almost equally favored, while that in the zeolites LiY and HY, the sites of lesser thermal stability is more populated in medium and high loading, compared to low loading.

Unexpectedly, the results obtained for the occlusion of the complex $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ in the zeolites NaY and LiY partially hydrated indicate that the cations-carbonyls interactions are similar or even more intense than in the thermally dehydrated zeolites.

The $[Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ complex inside NaY showed to be more reactive than $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ complex occluded in the same zeolite. The addition of trimethylphosphine to the $\{Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-M'Y$ system resulted in the $[Mo(CO)_3(PMe_3)_3]$ complex.

Dados Pessoais	<p>Rua Capitão João Xavier da Costa, 91 VI. Rossi, Jundiaí – SP – 13218-550 e-mail: rfomer@icm.unicamp.br Data de nascimento: 23/08/1974 Telefone: (11) 45263513</p>
Formação	<ul style="list-style-type: none">▪ Mestre em Química na sub área de inorgânica 2000–2003 Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.▪ Licenciado em Química 1996–2001 Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.▪ Bacharel em Química 1996–1999 Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.
Idiomas	<ul style="list-style-type: none">▪ Inglês Nível Intermediário.
Experiência em	<p>Espectroscopia no Infravermelho, Fluorescência de raios-X e difratometria de raios-X .</p> <p>Análise e interpretação de espectros de Infravermelho, oclusão de organometálicos em zeólitos e vidros porosos. Reações intrazeolíticas .</p>
Informática	<p>Windows, Word, Origin, Power Point, e Internet .</p>
Trabalhos Apresentados em congressos	<p>35th International Conference on Coordination Chemistry, The University of Heideberg, Germany - July 2002</p> <p>25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG - Maio de 2002</p> <p>24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG - Maio de 2001</p>

ÍNDICE

	página
1. Introdução.....	1
1. 1 Complexos de metal carbonila.....	1
1. 2 Metal carbonilas suportados em óxidos inorgânicos.....	3
1. 3 Zeólitos.....	5
1. 3. 1 Zeólitos ácidos.....	6
1. 3. 2 Usos dos zeólitos.....	7
1. 3. 3 Zeólitos faujasita.....	8
1. 4 Complexos de metal carbonila do grupo VI ocluídos em zeólitos.....	10
2. Objetivos.....	18
3. Parte experimental.....	19
3. 1 Troca dos cátions intrazeolíticos.....	19
3. 2 Descrição do sistema utilizado para o acompanhamento das interações, comportamento térmico e reatividade dos organometálicos ocluídos nos zeólitos M'Y.....	19
3. 3 Preparação do zeólito HY.....	20
3. 4 Pré-tratamento (desidratação) dos zeólitos NaY, LiY e CsY e impregnação com complexos de metal carbonila, trimetilfosfina e benzeno. Obtenção dos espectros de Infravermelho.....	21
3. 5 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho Longínquo.....	22
3. 6 Determinação da quantidade do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ por cavidade nos zeólitos M'Y ($\text{M}' = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$).....	22
3. 7 Preparação dos zeólitos NaY, LiY e CsY parcialmente hidratados.....	23
4. Resultados e discussão.....	24
4. 1 Troca iônica e caracterização dos zeólitos M'Y.....	24
4. 2 Oclusão de $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nos zeólitos M'Y desidratados.....	27
4. 2. 1 Determinação da quantidade do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ por	

	supercavidade.....	32
4. 2. 2	Prova da localização do organometálico nas supercavidades e da homogeneidade nos zeólitos M'Y (M' = H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , Cs ⁺).....	33
4. 2. 2. 1	Oclusão de [Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)] em zeólito NaY: Espectroscopia no infravermelho longínquo (FAR-IR).....	37
4. 2. 3	Sistema {Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)}-NaY.....	38
4. 2. 4	Sistema {Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)}-LiY.....	47
4. 2. 5	Sistema {Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)}-HY.....	52
4. 2. 6	Sistema {Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)}-CsY.....	57
4. 2. 7	Comparação sistemas {Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)}-M'Y.....	61
4. 2. 8	Preparação do organometálico [Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)] <i>in situ</i> em NaY.....	68
4. 2. 9	Reatividade dos organometálicos [Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)] e [Mo(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)] ocluídos no zeólito NaY. Adição de trimetilfosfina.....	71
4. 3	Encapsulamento de [Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)] em zeólito parcialmente hidratado.....	79
5.	Conclusão.....	87
6.	Referências bibliográficas.....	88

1. Introdução

1.1 Complexos de metal carbonila

O primeiro complexo de metal carbonila descoberto foi o tetracarbonilníquel, preparado por Ludwig Mond, Carl Langer e Friedrich Quinke em 1890.^{1, 2} Em 1930, Walter Hieber sintetizou uma grande variedade de compostos de metal carbonila e, desde então, a química destes organometálicos tornou-se um campo vasto e importante.^{1, 2}

O monóxido de carbono pode formar complexos com quase todos os metais de transição. Apesar de não ser considerado uma base de Lewis forte, o CO liga-se fortemente com metais que, geralmente, estão em baixo estado de oxidação. Estes complexos, quase sempre, obedecem à regra dos 18 elétrons.¹

A ligação nestes complexos pode ser entendida como uma combinação de dois componentes; uma ligação σ e uma ligação de retrodoação π .³ A ligação σ é formada pela sobreposição dos orbitais preenchidos de maior energia do CO (5σ) com orbitais vazios do metal, enquanto que a ligação π é originada pela sobreposição dos orbitais d preenchidos do metal com o orbital vazio de menor energia do CO (2π) (FIGURA 1). Os dois componentes da ligação OC-metal são sinérgicos; a doação π do metal transforma-o em um melhor aceptor σ e faz do grupo CO um melhor doador σ . Estes processos possuem conseqüências químicas importantes pois afetam a disponibilidade de orbitais no carbono e metal, estabelecem uma preferência para metais em baixos estados de oxidação e modificam a ligação e comportamento de outros ligantes presentes.³

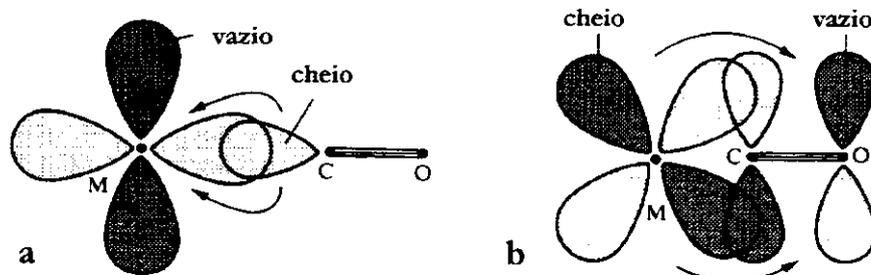


FIGURA 1. Sobreposição de orbitais na ligação metal carbonila; (a) ligação σ (CO para o metal) (B) retrodoação (metal para o carbono) (FIGURA retirada da referência 1).

A espectroscopia na região do Infravermelho é uma das técnicas mais empregadas na caracterização de complexos de metal carbonila porque o estiramento CO ocorre na região de $1700\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$, uma região praticamente livre de vibrações de outros ligantes. A intensidade da absorção é relativamente alta (grande momento de dipolo durante a vibração devido à polarização do CO ligado ao metal) e os estiramentos são muito sensíveis ao ambiente em que se encontra a molécula. Em complexos com mais de um CO, normalmente as carbonilas não vibram independentemente, mas vibram em conjunto, como se estivessem acopladas de uma maneira determinada pela simetria do fragmento $M(\text{CO})_n$. O número e a forma das bandas informam sobre a simetria molecular e a geometria, enquanto que as posições das bandas no espectro, que medem a frequência dos modos vibracionais, estão relacionadas às características da ligação.³

A frequência dos modos vibracionais da carbonila em complexos de metal carbonila depende, principalmente, do metal em questão e da natureza de outros ligantes. Por exemplo, um metal com forte caráter π -básico ou ligantes fortemente doadores, levarão a um aumento da retrodoação e conseqüente enfraquecimento da ligação CO. Isto deslocará as frequências para menores valores de energia.

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

Uma boa ilustração deste fenômeno é a interação do $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})]_2$ com AlR_3 ($\text{R} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{Et}$)⁴. O espectro no infravermelho do $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{Cp})]_2$ apresenta duas bandas de estiramento CO próximo a 2000 cm^{-1} , as quais são características dos estiramentos simétrico e assimétrico dos dois grupos CO terminais e uma única banda em 1800 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico dos dois grupos CO em ponte. A reação equimolar entre o carbonilmetal e AlR_3 leva à formação de uma espécie 1:1, que não possui centro de simetria, sendo que o espectro no infravermelho mostra, além das três bandas já mencionadas anteriormente, uma nova banda do grupo CO, o qual interagiu com o ácido de Lewis, AlR_3 . Entretanto, a interação do carbonilmetal com o ácido de Lewis em uma proporção de 1:2, leva à formação de um composto cujo espectro no

infravermelho mostra a presença de três bandas na região de estiramento CO, sendo uma destas localizada próximo a 1700 cm^{-1} , indicando a formação de uma espécie com centro de simetria, sendo que neste caso os dois grupos CO em ponte estão interagindo com o AlR_3 .

1.2 Metal carbonilas suportados em óxidos inorgânicos

Muitas pesquisas visando a ancoragem de compostos organometálicos em suportes inorgânicos estão sendo realizadas no meio acadêmico e industrial.^{5, 6} A química de carbonilos de metais de transição do grupo VI suportados na superfície de óxidos metálicos tem sido bastante explorada nos últimos anos devido, em grande parte, à possibilidade de gerar catalisadores de alta atividade em baixa temperatura.⁷

Os primeiros estudos de infravermelho realizados por Howe^{8, 9} mostraram que o $\text{Cr}(\text{CO})_6$ suportado em alumina sofre, em vácuo, completa descarbonilação acima de $10\text{ }^\circ\text{C}$ e produz partículas metálicas localizadas na superfície do suporte. O tratamento com CO a $45\text{ }^\circ\text{C}$ leva a uma restauração parcial das bandas do complexo $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Estudos realizados no sistema $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -alumina¹⁰ produziram evidências da presença de espécies subcarbonílicas, resultantes de processos de descarbonilação. Os resultados obtidos por um considerável número de pesquisadores^{8, 10} mostram que o comportamento de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ suportado em γ -alumina depende do grau de hidroxilação da superfície. Os resultados indicam que o $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gasoso adsorve fisicamente na superfície da alumina parcialmente desidroxilada (PDA) e hidroxilada (HA). O $\text{Mo}(\text{CO})_6$ inicialmente fisiossorvido em PDA difunde através da superfície até encontrar sítios ácidos de Al^{3+} , onde se liga quimicamente (quimiossorção) por um dos grupos CO. O complexo adsorvido perde CO reversivelmente, a 298 K, formando $\text{Mo}(\text{CO})_5$ adsorvido. A remoção do CO gasoso, formado no processo de dissociação, proporciona ao $\text{Mo}(\text{CO})_5$ a perda de mais dois ligantes, formando $\text{Mo}(\text{CO})_3$ adsorvido. Alternativamente, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ fisiossorvido em HA sofre ataque nucleofílico de grupos hidroxila da superfície, que resulta na labilização do CO em *cis*, e leva à formação de $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$, onde L é uma hidroxila da superfície. O $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$ formado perde mais ligantes formando espécies ainda menos carboniladas, em um processo aparentemente mais rápido que a descarbonilação em PDA. Os dados experimentais indicam que não há sítios Al^{3+}

expostos na superfície de HA. Todos os processos de descarbonilação observados em atmosfera de CO são reversíveis à temperatura ambiente, tanto em PDA quanto em HA. Adicionando CO₂ aos subcarbonilos ligados às hidroxilas da superfície de HA forma-se bicarbonato.

A adsorção do organometálico [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] em diversos óxidos foi estudada recentemente.^{11, 12, 13} O principal motivo da realização dessas investigações é o fato de que o [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] suportado pode ser cataliticamente ativo na polimerização de alquenos.^{11, 12, 13}

O estudo da adsorção do [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] em sílica indicou que os modos de adsorção são dependentes do caráter da superfície da sílica.¹⁴ Embora complexos organo-cromo suportados em diversos óxidos inorgânicos mostrem-se ativos na catálise de polimerização de alquenos, o [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] em sílica é cataliticamente inativo na presença de eteno. Segundo Yermakov e colaboradores,¹⁵ a explicação é que as interações entre o Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆) e a sílica não resultam na perda de ligantes carbonil e, portanto não geram sítios de cromo coordenativamente insaturados, os quais são requeridos para catálise em polimerização.

Hunter e colaboradores¹⁴ estudaram a adsorção do organometálico [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] em alumina utilizando espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS). O espectro apresentou bandas em 1980, 1905 e 1860 cm⁻¹, que foram atribuídas às moléculas adsorvidas devido às interações das hidroxilas da alumina com o ligante benzeno do complexo. A perda da simetria C_{3v} do [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)], e o conseqüente desdobramento dos modos vibracionais E, que originaram as duas bandas em menor número de onda, foram atribuídos à configuração das moléculas adsorvidas. A descarbonilação parcial e a perda de benzeno produzem espécies subcarbonílicas. Segundo os autores, o mecanismo de descarbonilação pode envolver uma ligação σ de um ligante CO do complexo com um sítio ácido de Lewis Al³⁺, enfraquecendo as ligações Cr-CO dos ligantes CO que não estão diretamente envolvidos na interação com a superfície. A evidência para isso é que as espécies subcarbonílicas mostraram-se ativas na polimerização de eteno.

1.3 Zeólitos

O termo “zeólito” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades particulares como troca iônica, e adsorção e dessorção de água. Esta última propriedade deu origem à palavra zeólito, a qual é derivada de duas palavras gregas, *zeo*: que ferve, e *lithos*: pedra.¹⁶

Os zeólitos são aluminossilicatos formados por esqueletos cristalinos compostos por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) unidos entre si através de átomos de oxigênio (FIGURA 2). Os tetraedros constituídos de silício e oxigênio são eletricamente neutros quando estão conectados entre si em uma rede tridimensional como a do quartzo, SiO_2 . A substituição do silício de valência IV por alumínio (III) no zeólito origina um desbalanceamento de carga. Para preservar a neutralidade global cada tetraedro AlO_4 necessita de uma carga positiva que é fornecida pelos cátions extra-estruturais que são mantidos dentro do zeólito por meio de forças eletrostáticas.¹⁷

Os tetraedros TO_4 podem ser ligados entre si compartilhando um, dois, três ou até quatro dos átomos de oxigênio das extremidades e, portanto, formar uma variedade de estruturas. Dois tetraedros ligados por um átomo de oxigênio são, geralmente, ilustrados por uma linha reta que representa um oxigênio em ponte unindo as duas unidades tetraédricas. Dessa maneira, seis tetraedros ligados são representados por um hexágono denominado anel de seis membros, 6MR (FIGURA 2).



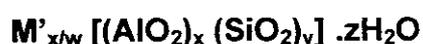
FIGURA 2: Tetraedros TO_4 e o anel de seis membros.

A estrutura dos zeólitos possui canais e cavidades de dimensões moleculares o que resulta em uma área superficial interna extremamente grande em relação à superfície externa. Esse tipo de estrutura permite a transferência de matéria entre o

espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Esta transferência é limitada pelo diâmetro dos canais do zeólito, sendo que apenas moléculas com dimensões compatíveis com os canais e cavidades podem entrar e sair do espaço intracristalino.¹⁶

Os zeólitos podem possuir poros extra grandes (diâmetro maior que 0,9 nm), poros grandes (diâmetro entre 0,6 e 0,9 nm), poros médios (diâmetro entre 0,5 e 0,6 nm) e poros pequenos (diâmetro entre 0,3 e 0,5 nm).¹⁶

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



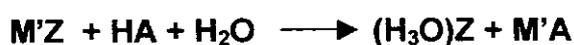
onde M' é um cátion de valência w , z é o número de moléculas de água e a soma de x e y é igual ao número de tetraedros TO_4 por cela unitária.¹⁶

A água presente nas cavidades dos zeólitos naturais e sintéticos desempenha um papel muito importante,^{18, 19} pois as propriedades de catálise e adsorção estão, em geral, intimamente relacionadas com o seu conteúdo nesses aluminossilicatos.

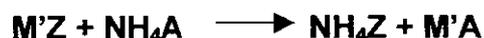
Uma das características mais importantes dos zeólitos é sua capacidade de troca total ou parcial dos cátions extra estruturais, geralmente Na^+ e K^+ , por outros cátions. A troca iônica proporciona mudanças importantes na acidez, capacidade de adsorção e estabilidade térmica.

1. 3. 1 Zeólitos ácidos

Os zeólitos sódicos e potássicos são inativos em reações de catálise ácida. Já os zeólitos ácidos, nos quais o cátion alcalino é substituído por H_3O^+ , apresentam uma grande atividade catalítica.^{19, 20} Segundo McDaniel e colaboradores²¹, os zeólitos ácidos podem ser preparados pelo método direto ou indireto. No método direto o zeólito ácido (HZ) é preparado por meio de troca iônica com uma solução ácida (HA) :



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



Normalmente, prefere-se o método indireto para a obtenção do zeólito ácido, pois a troca iônica em soluções ácidas pode levar à desaluminação e conseqüente perda da cristalinidade do material.¹⁶

1. 3. 2 Usos dos zeólitos

A) Agentes desidratantes

Os zeólitos possuem moléculas de água ocluídas que estão coordenadas aos cátions extra-estruturais. Quando são desidratados por meio de aquecimento sob vácuo, esses materiais podem ser utilizados como agente desidratantes.¹⁶

B) Trocadores iônicos

Os cátions extra-estruturais do zeólito podem ser trocados por outros cátions contidos em uma determinada solução. Dessa maneira, o zeólito NaA, que pode trocar cátions Na⁺ por Mg²⁺ e Ca²⁺, é empregado no amolecimento de água dura. O amolecimento da água era feito preferencialmente por fosfatos, como tripolifosfato de sódio (Na₅P₃O₁₀). Estes compostos têm sido substituídos por zeólitos, pois os fosfatos estimulam o crescimento de algas em águas.¹⁷

A troca iônica pode produzir modificações importantes na acidez de Lewis, capacidade de adsorção e estabilidade térmica. Por exemplo, trocando-se sódio por potássio no NaA a adsorção de O₂ diminui consideravelmente. Propano não é adsorvido em NaA mas o é em CaA.¹⁷

A capacidade de troca iônica também tem sido aproveitada na utilização de alguns zeólitos como suportes de fertilizantes, drogas medicinais e dejetos radioativos.¹⁶

c) *Catalisadores e suporte de catalisadores*

Os zeólitos utilizados como catalisadores apresentam várias propriedades importantes que não são encontradas em catalisadores amorfos tradicionais. A presença de cavidades nos zeólitos proporciona uma grande área superficial interna que pode acomodar mais moléculas do que uma massa equivalente de um catalisador amorfo. Os zeólitos são cristalinos e podem ser preparados com reprodutibilidade. Numerosos processos industriais de refinação, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitos. A substituição dos catalisadores convencionais em diversos processos é devido a uma melhor atividade catalítica e seletividade apresentadas pelos zeólitos. Estas propriedades estão relacionadas a uma maior acidez e à estrutura cristalina que possui poros e canais que selecionam geometricamente os reagentes, produtos e estados de transição.¹⁶

1. 3. 3 Zeólitos faujasita

Dentre os diferentes tipos de aluminossilicatos, os zeólitos do tipo faujasita (zeólitos X e Y) constituem os principais materiais porosos descritos na literatura.²²

Os zeólitos do tipo faujasita são aluminossilicatos cristalinos com uma cela unitária de fórmula $M'_n[(SiO_2)_{192-n}(AlO_2)_n].zH_2O$. A proporção entre silício e alumínio (Si/Al) de sua composição pode variar de 1 a 100 e os cátions extra-estruturais M'^+ compensam as cargas negativas geradas por AlO_4^- . Os cátions extra-estruturais do zeólito sintetizado podem ser trocados por cátions de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos ou próton sem modificação da estrutura zeolítica. Para obter, efetivamente, um material poroso é necessária a retirada das moléculas de água ocluídas nas cavidades do zeólito. A desidratação não altera a estrutura cristalina, apenas causa algumas mudanças na distribuição dos cátions extra-estruturais.^{23, 24, 25}

As redes de anéis de 4 e 6 membros são construídas por tetraedros de SiO_4 ou AlO_4 e são ligados por meio de pontes de oxigênio formando as sodalitas (FIGURA 3), unidades construtoras da estrutura do zeólito. Essas unidades então são ligadas

através dos duplos anéis de 6 membros (FIGURA 3). O arranjo espacial forma cavidades esféricas que são denominadas supercavidades ou cavidades α . A supercavidade possui 1,3 nm de diâmetro interno e pode ser acessada através de quatro janelas circulares com diâmetro de 0,75 nm (FIGURA 3).^{23, 24, 25}

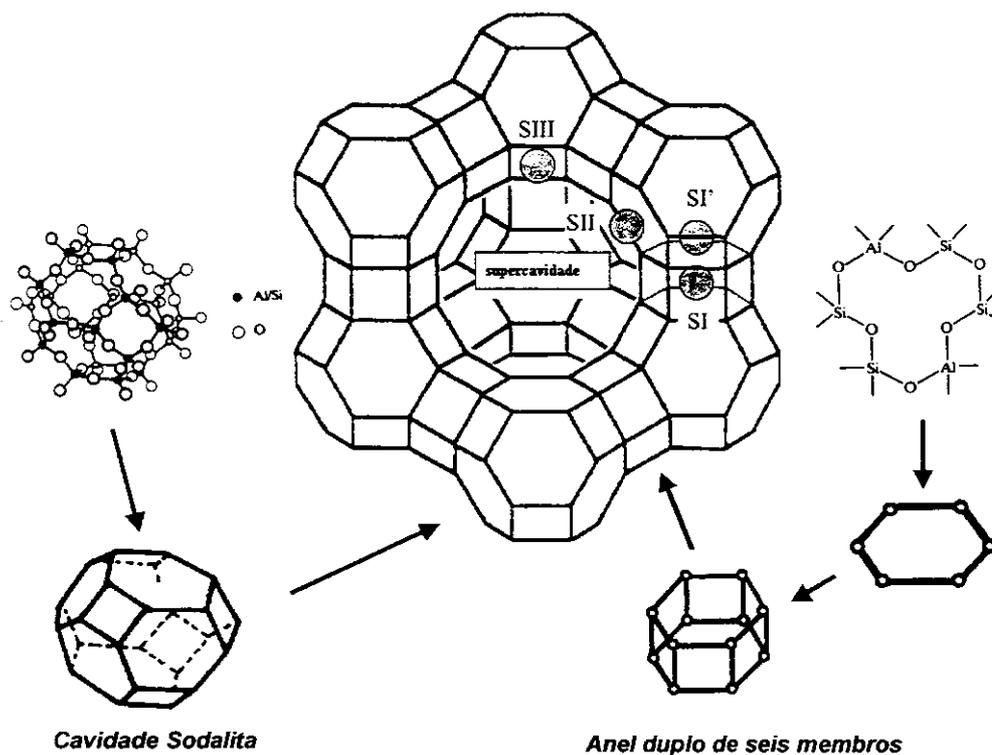


FIGURA 3: Unidades construtoras do Zeólito tipo faujasita (FIGURA adaptada da referência 26).

Além das supercavidades os zeólitos faujasita (X e Y) possuem as cavidades sodalitas ou cavidades β e os anéis duplos de seis membros. As cavidades sodalitas apresentam um diâmetro interno de 0,6 a 0,7 nm e estão conectadas às supercavidades por meio de aberturas de 0,22 nm de diâmetro (FIGURAS 3 e 4). Os anéis duplos de seis membros, aos quais as cavidades sodalitas estão acopladas, possuem diâmetro interno de cerca de 0,25 nm (FIGURAS 3 e 4).²⁷

Os cátions M' ocupam os sítios SI, SI', SII e SIII (FIGURA 3), de acordo com o número de cargas negativas do zeólito que devem ser compensadas. O sítio SI está localizado dentro do prisma hexagonal enquanto que o sítio SI' se encontra nas cavidades sodalita e ocupa o centro do anel de 6 membros que pertence à cavidade

sodalita e ao prisma hexagonal. Os sítios SII e SIII localizam-se, respectivamente, no centro dos anéis de 6 e 4 membros, dentro da supercavidade.

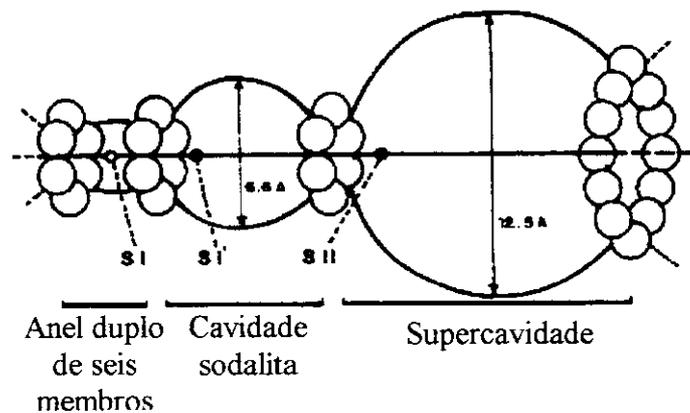


FIGURA 4. Cavidades do zeólito faujasita são vistas longitudinalmente com seus respectivos diâmetros internos (FIGURA adaptada da referência 16).

Os cátions extra-estruturais interagem principalmente de forma coulômbica com três e quatro átomos de oxigênio nos anéis de seis e quatro membros, respectivamente. Após a desidratação, os cátions dispostos no interior da supercavidade podem ser considerados coordenativamente insaturados. Enormes campos eletrostáticos estão associados a esses sítios catiônicos que podem efetivamente polarizar os convidados encapsulados e torná-los susceptíveis a reações.²⁸

1. 4 Complexos de metal carbonila do grupo VI ocluídos em zeólitos

As propriedades estruturais e das ligações em compostos de inclusão hospedeiro-convidado estão intimamente relacionadas com as compatibilidades espacial e topológica entre o hospedeiro e o convidado. Qualquer conhecimento adquirido neste campo é de importância fundamental para entender sistemas químicos que atuam, por exemplo, em catálise com seletividade de tamanho e forma, reconhecimento molecular, ou formação de aglomerados dentro de novos materiais sólidos. Para conhecer a dinâmica molecular e a reatividade de um convidado ocluído é necessário não apenas uma apreciação do acima descrito, mas também considerações sobre as interações

específicas, os efeitos conformacionais e cooperativos entre os reagentes convidados e o hospedeiro, estados de transição, intermediários e produtos.

Os zeólitos possuem um arranjo regular de poros que estabelece sítios bem definidos para o ancoramento de organometálicos. As principais funções dos zeólitos, nesses casos, são:²³

- *Reduzir a mobilidade ou imobilizar completamente as espécies organometálicas.*
- *Atuar como peneiras e nanorreatores moleculares, ou seja, apenas moléculas de determinados tamanho e forma são capazes de acessar o interior desses materiais.*
- *Dar seletividade à reação por meio da orientação específica das moléculas dentro dos nanorreatores zeolíticos.*

Uma grande variedade de organometálicos tem sido ocluído em hospedeiros zeolíticos. A incorporação de vários materiais nas cavidades dos zeólitos tem sido realizada para modificar as propriedades dos convidados e do hospedeiro (zeólito). O principal objetivo, nestes casos, é investigar as interações entre o zeólito e os convidados encapsulados e a reatividade desses sistemas.²² Os primeiros estudos tinham como objetivo a produção de pequenos “clusters” metálicos dentro das cavidades dos zeólitos X e Y²⁹ que geralmente envolviam a descarbonilação de metal carbonilas ocluídos nas supercavidades.²² Por exemplo, o $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ por meio de tratamento térmico, pode sofrer descarbonilação formando partículas de ferro dispersas que ativam a redução de CO.³⁰ A decomposição de organometálicos intrazeolíticos por microondas também pode gerar “clusters” encapsulados.³¹

A química intrazeolítica dos carbonilos metálicos é bem descrita na literatura.^{8, 23, 32} Os compostos hexacarbonil do grupo VI, $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), ocluídos em zeólitos podem gerar nanoclusters de óxidos de tungstênio e molibdênio nas supercavidades.³³ As interações e reações intrazeolíticas entre $\text{M}(\text{CO})_6$ e alguns ligantes têm sido descritas na literatura por alguns autores.^{23, 34, 35}

Técnicas instrumentais como ressonância magnética nuclear (RMN)³⁶ de ^{23}Na , ^{13}C , e ^{31}P , espectroscopia no infravermelho,^{37, 38} experimentos de absorção de raios-X (EXAFS)³⁹ e análise elementar indicam que, para o zeólito Na_{56}Y , é possível ocluir no máximo duas moléculas de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ por supercavidade. Dados de simulações

moleculares (Monte Carlo) dão informações estruturais adicionais, por exemplo, o $M(\text{CO})_6$ ocluído em zeólito $M'_{56}Y$ ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), é localizado aos pares quando $M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+$, enquanto que para $M' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ as moléculas estão isoladas.⁴⁰

Os complexos $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) recém impregnados no zeólito $\text{Na}_{56}Y$ apresentam, no espectro de infravermelho, apenas uma banda (FIGURA 5) referente aos modos vibracionais ativos no infravermelho³⁵ (modo T_{1u}). Segundo Özkar e colaboradores,³⁵ o aquecimento entre 50-80 °C, denominado recozimento, proporciona o ancoramento do complexo no zeólito. Tal ancoramento pode ser entendido como interações de dois oxigênios de duas carbonilas *trans* do $M(\text{CO})_6$ com dois cátions extra-estruturais Na^+ das supercavidades (FIGURA 6).

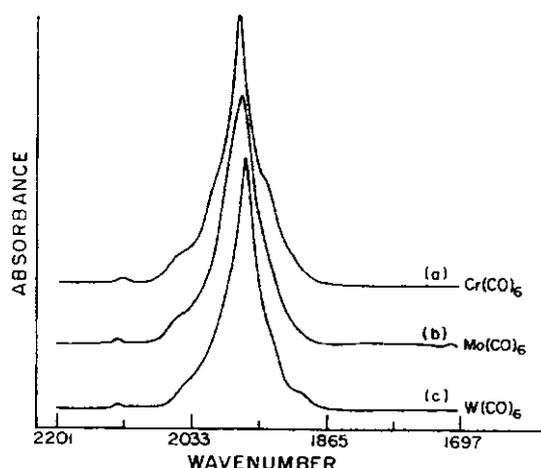


FIGURA 5. Espectros de infravermelho dos carbonilos $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) recém ocluídos em zeólito $\text{Na}_{56}Y$ (adaptado da referência 35).

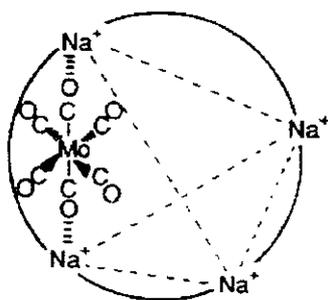


FIGURA 6. Sítio de ancoramento dos carbonilos $M(\text{CO})_6$ zeólito $\text{Na}_{56}Y$.

As interações entre as carbonilas e os cátions resultam em uma diminuição da simetria da molécula, de O_h para C_{2v} (ou menor),³⁵ por isso o espectro no infravermelho do complexo ocluído passa a apresentar 6 bandas, como mostrado na FIGURA 7.

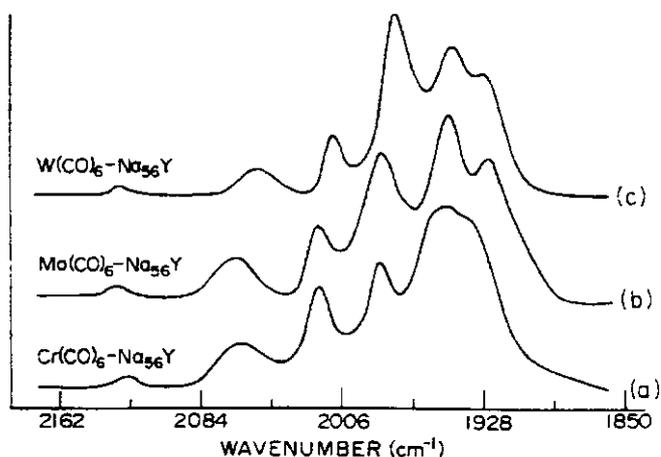


FIGURA 7. Espectros de infravermelho dos carbonilos $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ancorados em zeólito Na_{56}Y (adaptado da referência 35).

O aquecimento controlado entre 100-150 °C, sob vácuo, dos complexos $M(\text{CO})_6$ em zeólito $M'_{56}\text{Y}$ proporciona uma descarbonilação parcial, gerando a subcarbonila $M(\text{CO})_3$ ligada aos átomos de oxigênio da rede zeolítica, representada por $(\text{ZO})_3M(\text{CO})_3$.^{23, 35}

Özkzar e colaboradores³⁵ verificaram que apenas nos casos das subcarbonilas $(\text{ZO})_3M(\text{CO})_3$ formadas a partir dos sistemas $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Cs}_{56}\text{Y}$ e $\text{W}(\text{CO})_6\text{-Cs}_{56}\text{Y}$ se observavam espectros de infravermelho (FIGURA 8) com duas bandas referentes aos ν_{CO} . Nos demais casos, as subcarbonilas exibiram três bandas de ν_{CO} (FIGURA 8b). Para comprovar quimicamente a presença das espécies $(\text{ZO})_3M(\text{CO})_3$ os autores adicionaram a este sistema ligantes tridentados como 1,3, 5-cicloheptatrieno e benzeno e obtiveram, respectivamente, os produtos que $M(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-M}'_{56}\text{Y}$ e $M(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1, 3, 5 C}_7\text{H}_8)\text{-M}'_{56}\text{Y}$, que foram caracterizados por infravermelho.

A técnica RMN de ^{129}Xe permite a caracterização dessa reação de descarbonilação, pois quando o CO é removido do sistema $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Na}_{56}\text{Y}$ por meio de aquecimento, tem-se um aumento razoável de Xe adsorvido.⁴¹

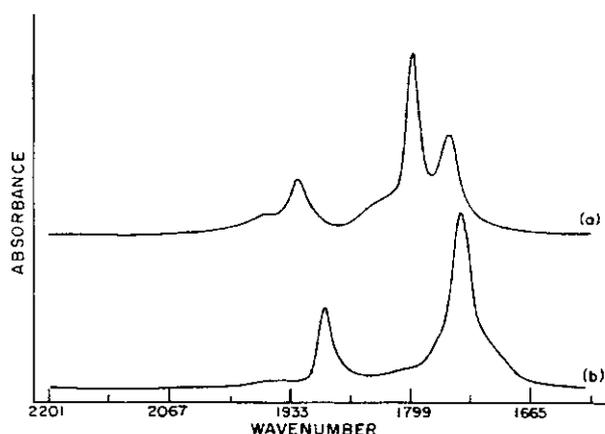


FIGURA 8. Espectros de infravermelho das subcarbonilas $(ZO)_3M(CO)_3$ nos zeólitos $M'Y$ onde (a) $M = Mo$, $M' = Li$ e (b) $M = W$, $M' = Cs$ (adaptados da referência 35).

As espécies $M(CO)_3$ foram estudadas por outras técnicas como EXAFS^{35, 42, 43} e RMN de ^{13}C .^{44, 45} As principais conclusões obtidas nesses e outros trabalhos similares^{46, 47, 48, 49, 50, 51} foram:

- A espécie subcarbonila ocluída no zeólito Y, descrita como $(ZO)_3M(CO)_3$, monomérica, é ancorada na superfície interna da supercavidade através de ligações entre o metal e oxigênios do zeólito com configuração fac (FIGURA 9).
- O comprimento da ligação metal-carbono é bem mais curta que a dos complexos que contém o fragmento $M(CO)_3$ como os complexos do tipo $M(CO)_3(\text{areno})$. O metal M possui deficiência de elétrons indicando que o fragmento $M(CO)_3$ é coordenado pelos átomos de oxigênio do zeólito.
- O efeito desta coordenação pode ser controlada variando-se os cátions do zeólito. A extensão da retrodoação $d \rightarrow \pi^*$ do metal M para os ligantes CO no fragmento $M(CO)_3$ aumenta com a basicidade do zeólito.

Pode-se obter metais dispersos em $Na_{56}Y$ submetendo a subcarbonila $(ZO)_3M(CO)_3$ a um tratamento térmico mais drástico.²⁸

A adsorção de $P(CH_3)_3$ em $\{Mo(CO)_6\}-Na_{56}Y$ promove o colapso parcial do desdobramento das seis bandas de ν_{CO} apresentadas no espectro de infravermelho do sistema $Mo(CO)_6-Na_{56}Y$. O espectro resultante (apenas uma banda) aproxima-se ao do $Mo(CO)_6$ em solução. Esse resultado indica que a $P(CH_3)_3$ exerce um efeito eletrônico direto sobre os cátions Na^+ da supercavidade que estão interagindo com o $Mo(CO)_6$.³⁷

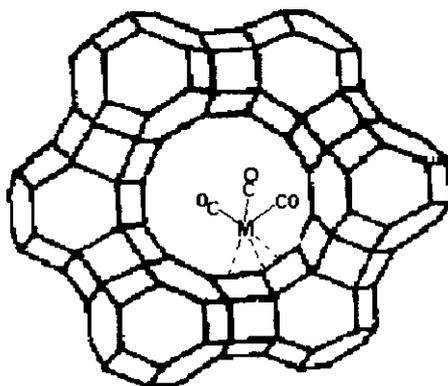
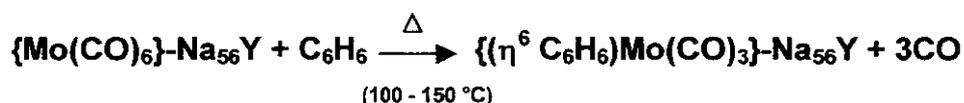


FIGURA 9. Estrutura da espécie subcarbonila $(ZO)_3M(CO)_3$ ocluída em $Na_{56}Y$ com configuração *fac*.

O aquecimento do sistema $\{P(CH_3)_3, Mo(CO)_6\}-Na_{56}Y$ na ausência de CO leva ao produto $\{cis-Mo(CO)_4 [P(CH_3)_3]_2\}-Na_{56}Y$.³⁷ A reação de substituição, com passo dissociativo, de CO por $P(CH_3)_3$ é retardada pelo aumento da pressão de CO e também pela alta concentração de $P(CH_3)_3$ e $Mo(CO)_6$ nas cavidades.³⁷ Essas reações ocorrem através de passos dissociativos de CO e, se o nucleófilo for forte, como $P(CH_3)_3$, também por passos associativos. A velocidade do passo dissociativo da reação intrazeolítica mencionada acima é, a $67^\circ C$, três ordens de grandeza maior do que a velocidade da mesma reação em solução. As probabilidades de passos associativos são bem maiores nos zeólitos do que em solução, mas esses passos não são muito afetados por diferentes concentrações de $P(CH_3)_3$ e $Mo(CO)_6$ e diferentes pressões de CO.^{37, 52}

A reação entre $Mo(CO)_6$ e C_6H_6 em zeólito $Na_{56}Y$ foi estudada por Brémard e colaboradores.²³ O aquecimento do organometálico e do benzeno ocluídos no $Na_{56}Y$ foi monitorado usando-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (DRIFTS). Após 0,5 h de tratamento térmico do sistema $\{2[Mo(CO)_6], 30(C_6H_6)\}-Na_{56}Y$, a $150^\circ C$, o conjunto de bandas de ν_{CO} sofre completa transformação enquanto que o conjunto de bandas referentes ao C_6H_6 não é afetado. As três novas bandas de ν_{CO} apresentadas no espectro da FIGURA 10 foram atribuídas ao produto $\{Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-Na_{56}Y$ e a sua formação pode ser explicada pela reação do C_6H_6 com a subcarbonila ancorada no $Na_{56}Y$ $((ZO)_3M(CO)_3)$.²³



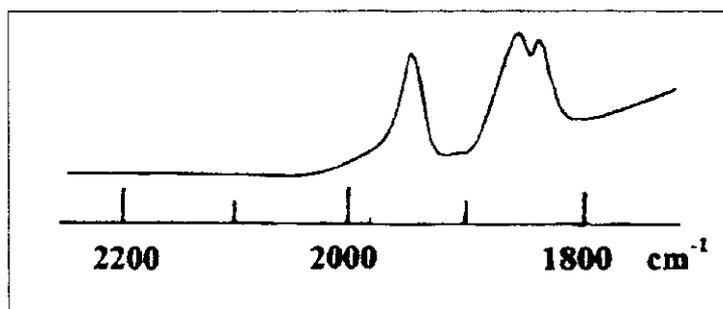
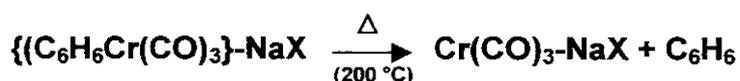


FIGURA 10. Espectro de infravermelho do produto $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)\}-\text{Na}_{56}\text{Y}$ obtido por Brémard e colaboradores.²³

Shirley e colaboradores⁵³ investigaram a decomposição de $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ suportado em NaX. Esse estudo foi realizado por DRIFTS e decomposição por temperatura programada (TPDE). Diferentemente da metodologia utilizada para o estudo do comportamento térmico do $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ³⁵ (aquecimento realizado após a adsorção do complexo no zeólito), neste trabalho as amostras do complexo adsorvido foram preparadas em temperaturas distintas. Os espectros de DRIFTS (FIGURA 11) indicaram que o organometálico adsorve em dois sítios diferentes no NaX. Nas amostras preparadas por volta de 200°C o $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ decompõe-se formando a espécie $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ancorada no zeólito e, em temperaturas maiores, ocorre a completa decomposição do complexo.



Recentemente Huang e colaboradores⁵⁴ estudaram a adsorção e comportamento térmico do $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ em zeólito NaY empregando como técnicas de caracterização FTIR e FT-Raman, utilizando pastilhas de KBr. As amostras foram preparadas através de uma mistura mecânica do zeólito NaY desidratado com o organometálico. O espectro de FTIR (FIGURA 12) do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ no zeólito apresentou três bandas principais que foram atribuídas ao complexo ocluído nas supercavidades do NaY e ancorado em um sítio específico. O aquecimento das amostras zeólito-complexo em um tubo Schlenk, sob fluxo de nitrogênio, resultou na formação de benzeno e cromo metálico. O tratamento térmico em recipiente fechado produziu a carbonilo $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

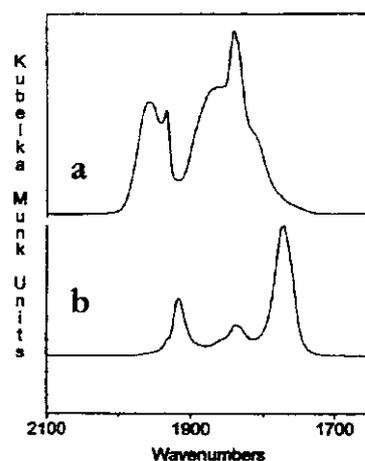


FIGURA 11. Espectros de DRIFTS do $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3 / \text{NaX}$, amostras preparadas a (a) 127 °C e (b) 200 °C (adaptados da referência 53).

O organometálico $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ pode ser regenerado a partir da subcarbonila $(\text{ZO})_3\text{M}(\text{CO})_3$ adicionando-se ao sistema C_6H_6 a uma temperatura de aproximadamente 130 °C.⁵³

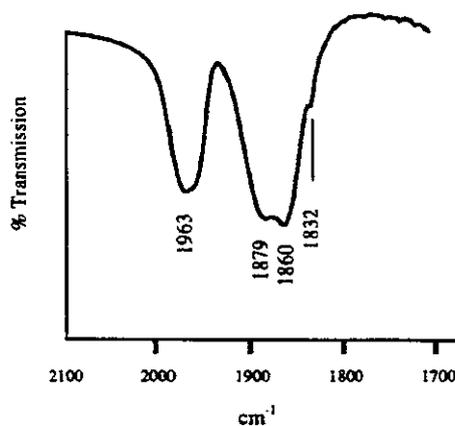


FIGURA 12. Espectro de DRIFTS do $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3 / \text{NaY}$, amostras preparadas a 100 °C (adaptados da referência 54).

Neste contexto, a incorporação de organometálicos dos mais variados metais de transição em zeólitos é de extrema relevância, e vem despertando cada vez mais interesse na comunidade científica, seja na investigação estrutural das moléculas encapsuladas ou na reatividade desses sistemas, incluindo estudos cinéticos.^{22, 37} Estes estudos fornecem resultados que levam a um maior entendimento dos efeitos, muitas vezes sutis, dos zeólitos sobre os complexos ocluídos e destes compostos sobre os zeólitos.

2. Objetivos

Tendo em vista os estudos já realizados e comentados na seção anterior, percebe-se que o comportamento do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e sua formação a partir de $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ e benzeno, foram bastante investigadas com relação à forma de tratamento e condições experimentais. Com relação aos efeitos das cavidades zeolíticas sobre o organometálico ancorado e à reatividade dos sistemas gerados, muito pouco foi investigado.

Assim, este trabalho teve como principal objetivo o estudo dos efeitos estéricos e eletrônicos dos zeólitos faujasita M'Y, onde $M' = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$, na estrutura, reatividade e comportamento térmico do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído.

3. Parte experimental

3.1 Troca dos cátions intrazeolíticos

O zeólito NaY comercial (Aldrich) foi suspenso em uma solução 0,10 mol/dm³ de NaCl e 0,01 mol/dm³ de NaOH (7g de zeólito/dm³ de solução), e deixado sob agitação magnética durante 24 h à temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi filtrada em funil de placa sinterizada. O sólido foi lavado com água desionizada até que o teste de cloreto na água de lavagem, com nitrato de prata, fosse negativo. Este procedimento foi repetido mais duas vezes e foi realizado para remover os defeitos Si-OH que possam ter permanecido da fabricação.

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

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

3.2 Descrição do sistema utilizado para o acompanhamento das interações, comportamento térmico e reatividade dos organometálicos ocluídos nos zeólitos M⁺Y

Utilizou-se um sistema projetado para o acompanhamento, por infravermelho (IV), das interações, comportamento térmico e reatividade dos organometálicos ocluídos nos zeólitos M⁺Y.

Este sistema consiste de uma bomba difusora, uma linha de vácuo e uma cela para o acompanhamento *in situ* no infravermelho. A cela (FIGURA 13) é composta por uma câmara de reação construída em uma única peça de aço inoxidável (A) com duas

janelas da NaCl refrigeradas a ar (B). Esta câmara está colocada dentro de um forno que permite aquecer a amostra na temperatura desejada. A câmara é ligada, através de uma flange metálica selada (F), a um tubo de vidro (C). O sistema foi construído para permitir o pré-tratamento (desidratação) da amostra no tubo de quartzo (D), com auxílio de um forno cilíndrico com temperatura programável, em temperaturas até 500°C. A parte de vidro da cela é ligada a uma câmara de sublimação (G) e possui uma saída para a linha de vácuo (H).

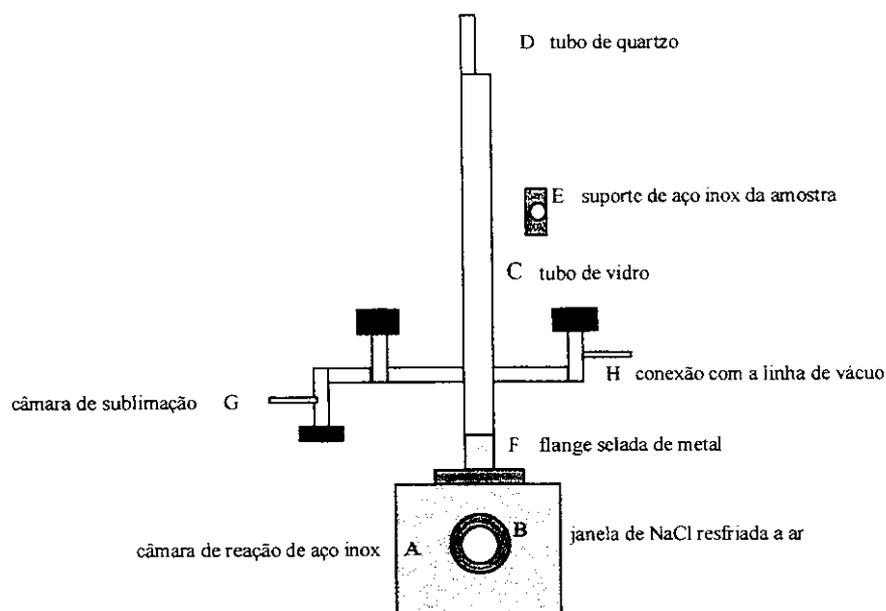


FIGURA 13. Cela de FTIR para carga de reagentes e tratamento térmico *in situ*

3. 3 Preparação do zeólito HY

O zeólito H₅₆Y, denominado HY, foi obtido a partir do tratamento térmico da pastilha (com massa aproximada de 0,013g) do zeólito (NH₄)₅₆Y comercial (Aldrich). O aquecimento deste zeólito resulta em liberação de NH₃ e na formação do zeólito ácido (HY). O tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, foi realizado na cela de FTIR (FIGURA 13) de acordo com o seguinte programa: aquecimento de 25 a 100 °C em 1h, 3h a 100 °C, 100 a 410 °C em 4h e 1h a 410 °C. A pastilha, então, foi calcinada em atmosfera de O₂ (~ 600 Torr) a 410 °C por 40 min e, em seguida, a cela foi evacuada nesta temperatura por mais 1 h. A obtenção do zeólito HY após o tratamento térmico foi confirmada pela visualização das bandas de ν_{OH} situadas em 3646 e 3549 cm⁻¹.

3. 4 Pré-tratamento (desidratação) dos zeólitos NaY, LiY e CsY e impregnação com complexos de metal carbonila, trimetilfosfina e benzeno. Obtenção dos espectros no Infravermelho.

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

Após o pré-tratamento da amostra a cela foi acoplada ao equipamento de infravermelho e carregada com a quantidade desejada dos reagentes pela abertura controlada da válvula da câmara de sublimação (FIGURA 13). Para o carregamento da pastilha com o [Cr(CO)₃(η^6 -C₆H₆)] foi necessário, sob vácuo dinâmico, um leve aquecimento do organometálico. O tempo de sublimação para obter um espectro de FTIR com 1-1,5 unidade de absorvância na região do estiramento ν_{CO} foi de aproximadamente 25 min. A impregnação do zeólito M'Y com trimetilfosfina foi realizada por meio do aquecimento do aduto [Agl.PMe₃]₄ (Strem) colocado na câmara de sublimação. Tratamentos térmicos posteriores, sob vácuo dinâmico ou estático, foram realizados no forno cilíndrico com auxílio de um controlador de temperatura programável.

Os espectros no infravermelho foram obtidos no equipamento FTIR BOMEM MICHELSON com resolução de 2 cm⁻¹ 16 varreduras. Na maioria dos espectros apresentados foi subtraído o espectro do zeólito pré-tratado. Deste modo, pode-se melhor visualizar as bandas e picos correspondentes às interações convidado-hospedeiro.

Os organometálicos M(CO)₆ (M = Cr e Mo) foram adquiridos da Alfa Products. O complexo [Cr(CO)₃(η^6 -C₆H₆)] foi adquirido da Strem Chemicals.

3. 5 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho Longínquo

Os espectros de absorção na região do infravermelho longínquo foram obtidos em um espectrofotômetro Bomem D-8, com fonte de mercúrio, após 256 varreduras e com 2 cm^{-1} de resolução. As medidas foram efetuadas em uma cela de infravermelho construída para tratamentos térmicos sob vácuo e análises de infravermelho *in situ* (FIGURA 14).

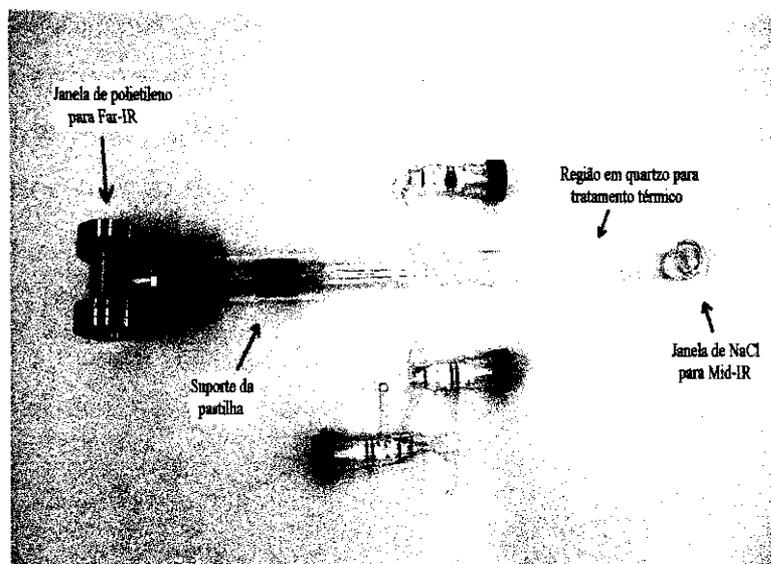


FIGURA 14. Cela para análises de infravermelho no longínquo.

3. 6 Determinação da quantidade do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ por cavidade nos zeólitos M'Y ($\text{M}' = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$)

A quantidade do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, denominada carregamento, por cavidade nos zeólitos M'Y foi determinada por fluorescência de raios-X em um equipamento Spectrace – modelo 5100, utilizando-se como amostras as pastilhas de zeólito-complexo tratadas termicamente. A calibração do equipamento para determinação de cromo foi feita a partir de cinco amostras de zeólito com quantidades diferentes e conhecidas do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$.

3.7 Preparação dos zeólitos NaY, LiY e CsY parcialmente hidratados

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

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

4. Resultados e discussão

4.1 Troca iônica e caracterização dos zeólitos M'Y

O zeólito Y possui duas redes de cavidades tridimensionais contendo os cátions balanceadores de carga. As sodalitas e os prismas hexagonais formam uma rede de cavidades pequenas e com pouca água, já as supercavidades formam uma rede de cavidades com maiores dimensões que são altamente hidratadas. Essas duas redes de cavidades exibem diferentes propriedades termodinâmicas de troca iônica.⁵⁵

Segundo Sherry e colaboradores,⁵⁵ a seletividade para troca iônica nas supercavidades do zeólito Y apresenta a ordem: Cs > Rb > K > Na > Li, ou seja a seletividade termodinâmica do zeólito para os metais alcalinos diminui à medida que a entalpia de hidratação do cátion aumenta.

Segundo Yang e colaboradores,⁵⁶ na substituição de Na⁺ por Li⁺ no zeólito Y, o número de cátions Na⁺ não trocados é aproximadamente igual ao número de cátions nos prismas hexagonais e nas cavidades sodalitas.

Embora de forma um pouco controversa, a ocupação dos sítios SI e SI' pelo Cs⁺ é bem discutida na literatura. Estes sítios localizam-se, respectivamente, nas cavidades sodalita e no duplo anel de seis membros (FIGURA 3).

Segundo Barrer e colaboradores,⁵⁷ a troca iônica incompleta de Na⁺ por Cs⁺ no NaY pode ser atribuída à inabilidade desses cátions entrarem no duplo anel de seis membros. Lai e colaboradores⁵⁸ demonstraram que a maior parte dos íons Cs⁺ ocupam sítios nas supercavidades e que, após o tratamento térmico a 450 °C, cerca de 10% dos cátions Cs⁺ migram para sítios menos acessíveis, sítios SI' e SI.

Estudos de infravermelho no longínquo realizados por Godber e colaboradores⁵⁹ revelaram que, em relação aos sítios SI' e SI, a ocupação dos sítios SI' é a preferida. Tal preferência pode ser explicada pelo acesso restrito do Cs⁺ ao anel de seis membros de 0,22 nm de diâmetro. Para ocupar os sítios SI' nas cavidades sodalitas, o cátion Cs⁺ deve passar por um anel de seis membros, contudo, este anel está diretamente conectado às supercavidades, local em que ocorre troca iônica sem restrições. No caso da troca iônica no sítio SI, o cátion deve passar primeiramente por um anel de seis

membros da cavidade sodalita e, em seguida, deve passar por mais um anel. Malek e colaboradores⁶⁰ não observaram o cátion Cs^+ nos sítios SII, mas apenas nos sítios SII, SIII e SI'.

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

TABELA 1. Dados das trocas iônicas realizadas no zeólito NaY

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

As análises elementares de Si, Al e Na indicaram que a troca iônica feita no zeólito NaY comercial foi eficiente, resultando em um zeólito com cela unitária $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

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

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

O zeólito HY preparado a partir do tratamento térmico do NH_4Y comercial foi caracterizado por FTIR pela visualização das bandas de ν_{OH} situadas em 3645 e 3550

cm^{-1} (FIGURA 15), características dos grupos ácidos OH. Dados de difração de neutrons obtidos por outros grupos,^{61, 62} indicam que essas bandas correspondem a uma média de quatro sítios ácidos de Brønsted da supercavidade, e três sítios ácidos de Brønsted das cavidades sodalitas.

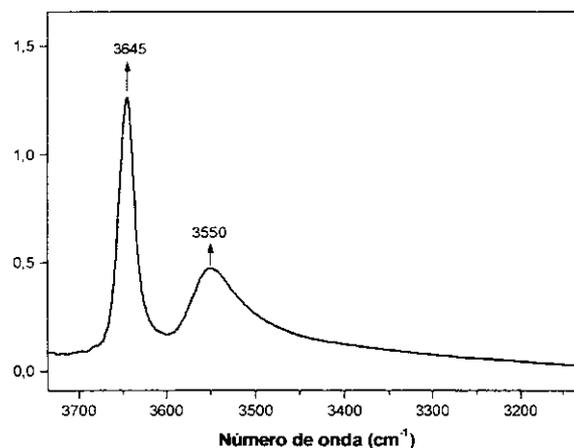
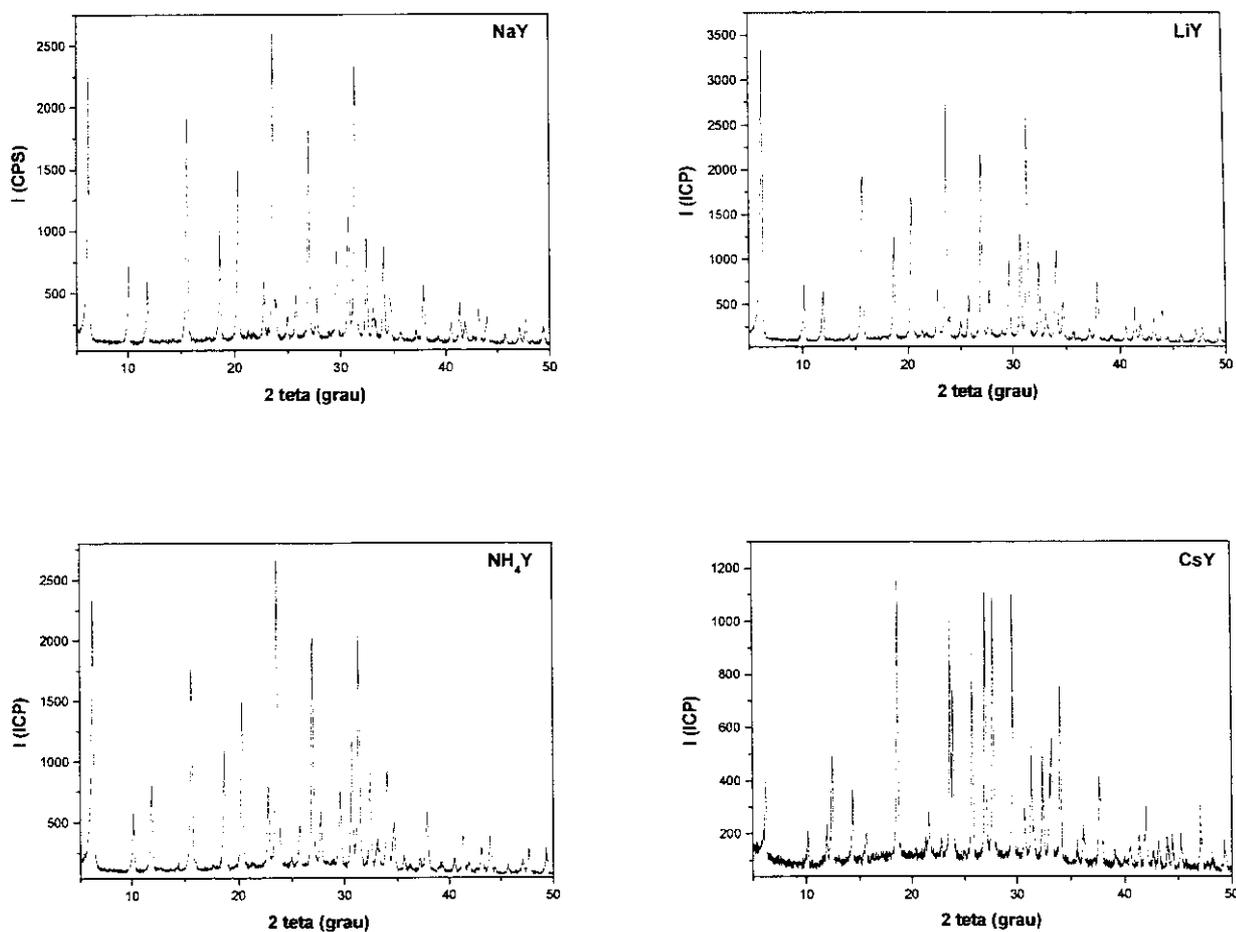


FIGURA 15. Espectro de FTIR, na região dos ν_{OH} , do zeólito HY desidratado.

A caracterização dos zeólitos M'Y obtidos também foi feita por difração de raios-X de pó (DRX). Os zeólitos são sólidos cristalinos que apresentam padrões de difração de raios-x característicos¹⁶ e que podem ser utilizados para identificar o zeólito e detectar a presença de outras formas cristalinas.

Os difratogramas dos zeólitos M'Y (FIGURA 16) submetidos à troca iônica apresentam os picos característicos da estrutura faujasita com a intensidade relativa esperada, tal como descrito na literatura.⁶³ É importante lembrar que a intensidade dos sinais abaixo de $2\theta = 10^\circ$ é fortemente influenciada pelo grau de hidratação das amostras. Deve-se salientar que a planaridade da linha base dos difratogramas indica que os procedimentos de troca iônica e de calcinação não danificaram a estrutura dos zeólitos.

FIGURA 16. Difratomogramas dos zeólitos NaY, LiY, NH₄Y e CsY.

4. 2 Oclusão de $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nos zeólitos M⁺Y desidratados

Como detalhado na introdução desta dissertação, o zeólito Y apresenta as cavidades duplo anel de seis membros ou prisma hexagonal, cavidades sodalitas e as supercavidades. Devido às dimensões do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, o mesmo pode apenas acessar as supercavidades de 1,3 nm de diâmetro interno, com janelas de entrada de 0,8 nm de diâmetro. A passagem do organometálico pela janela de 0,8 nm poderia ser dificultada, principalmente, pelo ângulo entre as carbonilas, nas quais o plano formado pelos átomos de oxigênio representa um triângulo equilátero. O diâmetro do círculo circunscrito neste triângulo é de aproximadamente 0,63 nm,⁶⁴ portanto,

menor que o diâmetro da janela de entrada da supercavidade (0,8 nm), permitindo o livre acesso do organometálico às supercavidades do zeólito.

As supercavidades possuem cátions extra estruturais nos sítios SII e SIII (FIGURA 3) com campos eletrostáticos intensos que podem efetivamente polarizar a molécula convidada. A distribuição dos cátions dos sítios SII nessa cavidade, e dos campos elétricos associados, apresentam um arranjo tetraédrico (FIGURA 17). Os sítios SIII possuem baixa população para os cátions Na^+ e Li^+ , e população um pouco maior para cátions maiores como Rb^+ e Cs^+ .⁶¹

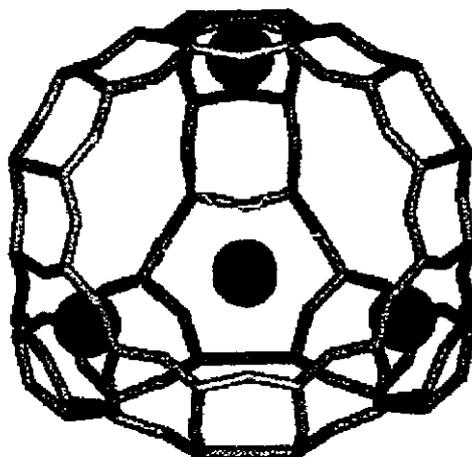


Figura 17. Cátions do sítio SII na supercavidade dispostos em um arranjo tetraédrico (adaptado da referência 65).

A natureza dos sítios de ancoramento do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em M_{56}Y ($\text{M} = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Rb^+ e Cs^+) foi estudada por Ozin, Brémard e colaboradores.^{23, 35} Entretanto, as relações entre as bandas de estiramentos ν_{CO} , registradas nos espectros de FTIR, e estes sítios não foram completamente investigadas. Esses autores não realizaram o tratamento térmico do complexo ocluído.

Brémard e colaboradores²³ estabeleceram, por meio de simulações moleculares, dois sítios de ancoramento para o complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em Na_{56}Y . O primeiro (sítio I' da TABELA 2) corresponde ao benzeno do complexo interagindo com um cátion Na^+ e cada uma das três carbonilas interagindo com cada um dos três Na^+ restantes na supercavidade. O segundo sítio (sítio II da TABELA 2) corresponde ao benzeno centrado na janela de 12 membros na entrada da supercavidade (os hidrogênios do

benzeno interagem com oxigênios da estrutura zeolítica). Neste caso, as carbonilas estão mais afastadas dos cátions do que as carbonilas do sítio I' (TABELA 2)

A diferença entre a população dos sítios depende do carregamento do organometálico. Segundo os autores, a baixo carregamento, as moléculas de $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ estão, em sua maioria, no sítio I'.

Segundo Özkar e colaboradores³⁵, os complexos do tipo $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (M = Cr, Mo e W) podem estar ancorados nas supercavidades do Na_{56}Y em dois modos distintos. Um dos modos, sítio III (TABELA 2), é formado pelas interações dos átomos de oxigênio das carbonilas com um cátion Na^+ da supercavidade. O outro modo, sítio IV (TABELA 2), é formado pela interação do cátion Na^+ com a densidade eletrônica π do benzeno. Como o espectro de FTIR apresentou um razoável deslocamento das frequências dos estiramentos ν_{CO} (cerca de 60 cm^{-1}) para menores números de onda em relação às respectivas frequências do complexo em solução, esses autores sugeriram que o ancoramento do organometálico dá-se preferencialmente do modo representado pelo sítio III.

A TABELA 2 reúne todos os tipos de interação hospedeiro-convidado propostos por Ozin, Brémard e colaboradores. A análise desta TABELA permite dividir os sítios de ancoramentos descritos na literatura em dois grupos que apresentam diferentes intensidades de interações das carbonilas do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ com os cátions extra-estruturais. O primeiro grupo é constituído pelos sítios que apresentam interações carbonilas-cátions mais fortes, sítios I e III. O segundo grupo é composto pelos sítios com interações carbonilas-cátions mais fracas, sítios II e IV.

Os espectros vibracionais de compostos organometálicos podem ser discutidos com base em diferentes aproximações de simetria. O conceito de simetria local tem sido amplamente empregado nestes casos.⁶⁶ Os espectros no infravermelho do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em tetracloreto de carbono ou diclorometano (FIGURA 18 a e b) apresentam duas bandas referentes aos estiramentos ν_{CO} , localizadas em 1980 e 1909 cm^{-1} e 1971 e 1892 cm^{-1} , respectivamente, correspondentes aos modos vibracionais simétrico (A_1) e não simétrico (E) do fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$ de simetria C_{3v} .⁶⁷

TABELA 2. Tipos de interações hospedeiro-convidado.

Sítio	Tipo de interação entre o $[M(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ e o zeólito Y ($M = Cr, Mo$ e W)	FIGURA
I'	Benzeno do complexo interagindo com um cátion M^{+} e cada uma das três carbonilas interagindo com cada um dos três M^{+} restantes, (proposto para o sistema $\{Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-NaY$ por Brémard e colaboradores ²³).	
I	Sítio I' adaptado para o sistema $\{Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-NaY$. Neste caso a interação simultânea do benzeno e carbonilas com os cátions é pouco provável devido às menores dimensões do complexo.	
II	Benzeno centrado na janela de 12 membros na entrada da supercavidade (proposto para o sistema $\{Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-NaY$ por Brémard e colaboradores ²³).	
III	Interações dos átomos de oxigênio das carbonilas com apenas um cátion M' da supercavidade do zeólito Y. (proposto para o sistema $\{M(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-M'Y$ ($M = Cr, Mo$ e W ; $M' = Li, Na, K, Rb$ e Cs) por Ozin e colaboradores ³⁵).	
IV	Interação do cátion M' do $M'Y$ com a densidade eletrônica π do benzeno. (proposto para o sistema $\{M(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-M'Y$ ($M = Cr, Mo$ e W ; $M' = Li, Na, K, Rb$ e Cs) por Ozin e colaboradores ³⁵).	

Para os zeólitos M'Y (M' = H⁺, Li⁺, Na⁺, Cs⁺) desidratados os espectros do [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] (FIGURA 18 c-f) apresentam pelo menos três bandas de ν_{CO} que foram atribuídas a dois principais grupos de sítios de ancoramento dentro das supercavidades. O deslocamento das bandas do complexo adsorvido nos zeólitos para menores números de onda, em relação aos diversos solventes e suportes descritos na TABELA 3, é resultado de uma forte interação hospedeiro-convidado.

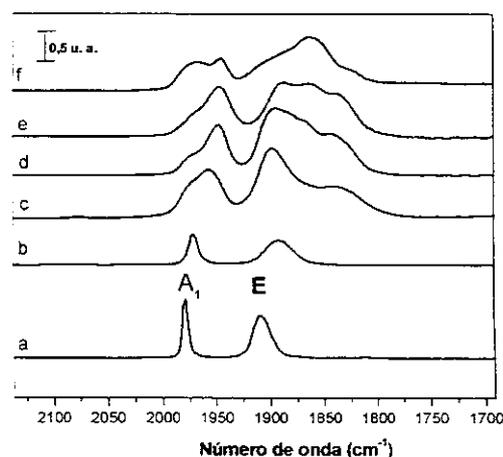


FIGURA 18. Espectros de FTIR do [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] em (a) CCl₄, (b) CCl₂H₂, (c) HY, (d) LiY, (e) NaY e (f) CsY.

TABELA 3. Estiramento ν_{CO} do Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆) em diversos solventes e suportes

Solvente ou suporte	ν _{CO} do [Cr(CO) ₃ (η ⁶ -C ₆ H ₆)] (cm ⁻¹)
Diclorometano	1971, 1892
Tetracloreto de carbono	1980, 1909
Argônio ⁶⁸	1990, 1923
Alumina ¹⁴	1980, 1905
NaA	1966, 1896, 1853
HY	1956, 1898, 1832
LiY	1948, 1895, 1879, 1865, 1836
NaY	1946, 1887, 1860, 1834
CsY	1967, 1902, 1944, 1860, 1821
NaX ⁵³	1958, 1935, 1868, 1842

As discussões e interpretações dos espectros de FTIR apresentadas neste trabalho foram baseadas nos dois grupos ou pares de sítios, I, III e II, IV. Embora os sítios I e IV não pertençam ao mesmo grupo, pois as intensidades das interações carbonilas-cátions são diferentes, estes sítios possuem configurações parecidas. No sítio I, para o complexo [Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)] (que possui menores dimensões que

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]^{69}$), assume-se que as carbonilas estejam mais próximas dos cátions do que o benzeno. No caso do sítio IV, o benzeno está mais próximo do cátion do que as carbonilas.

As proposições dos sítios de ancoramento discutidas foram feitas, principalmente, com base nas posições e perfis das bandas de CO relativas aos estiramentos assimétricos (E) do fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e seu comportamento frente ao tratamento térmico. As bandas localizadas em menores número de onda foram atribuídas aos sítios que possuem maior interação carbonila-cátion (sítios I e III), e as bandas localizadas em maiores números de onda foram relacionadas aos sítios de menor interação carbonila-cátion (sítios II e IV).

4. 2. 1 Determinação da quantidade do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ por supercavidade

As análises de fluorescência de raios-x realizadas nas amostras submetidas a tratamentos térmicos revelaram que, dependendo do carregamento (quantidade), pode-se ter cerca de 0,2 a 1 molécula de organometálico por supercavidade. A TABELA 4 mostra essas informações. Os carregamentos baixo, médio e alto foram definidos arbitrariamente considerando-se as intensidades das bandas ν_{CO} apresentados nos espectros das amostras. Segundo simulações moleculares computacionais realizadas por Brémard e colaboradores²³ é possível ocluir até cerca de duas moléculas de $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ por cavidade em Na_{56}Y .

TABELA 4. Quantidade aproximada do complexo $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ por cavidade nos zeólitos M'Y

Carregamento	Intensidade da banda A_1 do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído (absorbância)	Quantidade de $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ por supercavidade (sc)
baixo	~ 0 – 0,5	~ 1 em cada 5 sc até 1 em cada 2 sc
médio	~ 0,5 – 1,0	~ 1 em cada 2 sc até 4 em cada 5 sc
alto	> 1,1	> 4 em cada 5 sc

O resultado dado pela fluorescência de raios-X representa uma média da quantidade de organometálico nas supercavidades. A quantidade de complexo por cavidade mostrada na TABELA acima tem validade apenas se considerarmos uma

distribuição homogênea do convidado no zeólito. Geralmente, assume-se que os convidados ocluídos nas cavidades dos zeólitos desidratados estão homogeneamente distribuídos.⁷⁰

4. 2. 2 Prova da localização do organometálico nas supercavidades e da homogeneidade nos zeólitos M'Y (M' = H⁺, Li⁺, Na⁺, Cs⁺).

O zeólito HY desidratado exibe claramente, no espectro de FTIR (FIGURA 19), duas bandas correspondentes aos estiramentos ν_{OH} das supercavidades e das cavidades sodalitas, em 3645 ($\nu_{OH\alpha}$) e 3550 cm^{-1} ($\nu_{OH\beta}$), respectivamente. Os hidrogênios localizados nas supercavidades são muito ácidos, já os hidrogênios das cavidades sodalita são menos ácidos, porém, são suficientemente móveis para interagir com moléculas adsorvidas nas supercavidades.⁷¹

O espectro (b) da FIGURA 19 foi obtido após a oclusão do complexo de metal carbonila (alto carregamento) no zeólito. Nota-se, claramente uma diminuição de intensidade da banda $\nu_{OH\alpha}$ (3645 cm^{-1}) em relação à banda $\nu_{OH\beta}$ (3550 cm^{-1}), indicando a existência de interações entre o convidado e os hidrogênios ácidos das supercavidades.

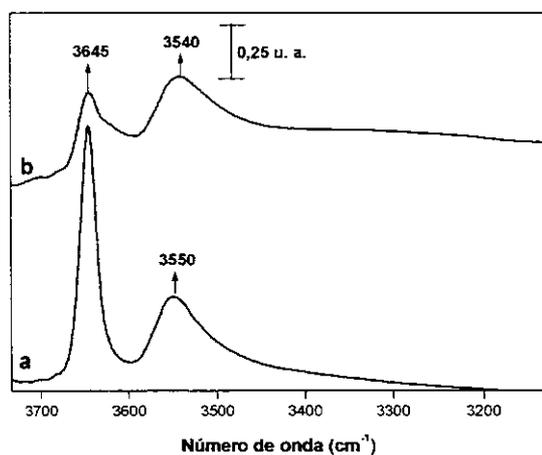


FIGURA 19. Espectros de FTIR do zeólito HY; (a) desidratado e (b) impregnado com o complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$.

Como esperado, a banda $\nu_{OH\beta}$ mostrou-se menos sensível que a $\nu_{OH\alpha}$ frente à adição do organometálico, pois seus grupos ácidos situam-se nas cavidades sodalitas que são menores que as supercavidades e não podem abrigar o convidado

[Cr(CO)₃(η⁶-C₆H₆)]. A banda $\nu_{\text{OH}\beta}$ parece manter, aproximadamente, a mesma intensidade observada antes da adição do complexo. O deslocamento desta banda revela que, apesar dos hidrogênios ácidos das cavidades sodalitas não interagirem diretamente com o organometálico ancorado na supercavidade, estes ainda são influenciados eletronicamente.

De acordo com dados na literatura,⁷¹ os prótons dos grupos ZOH (onde Z representa a rede zeolítica) podem receber densidade eletrônica de uma base, resultando no enfraquecimento da ligação OH. Esse enfraquecimento, após a adsorção de uma base, desloca a frequência do estiramento OH para menores números de onda. A extensão desse deslocamento depende da interação do próton com a base, da acidez do zeólito e da basicidade da base.

Dois experimentos que ilustram as afirmações descritas no parágrafo acima foram realizados. A FIGURA 20 apresenta o espectro de FTIR na região dos estiramentos ν_{OH} do zeólito HY impregnado com benzeno. A FIGURA 21 exibe o espectro do HY carregado com o organometálico [Cr(CO)₆].

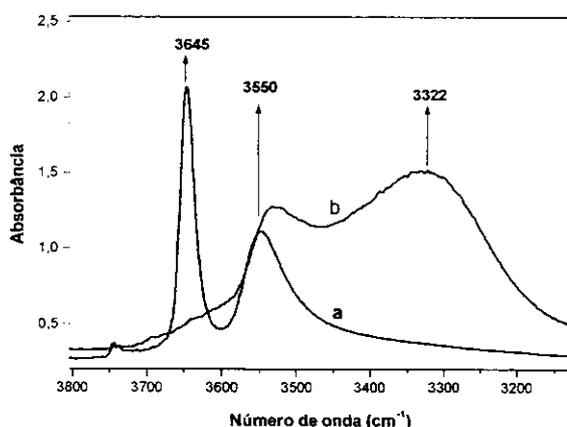


FIGURA 20. Espectro de FTIR do zeólito HY; (a) desidratado e (b) impregnado com C₆H₆.

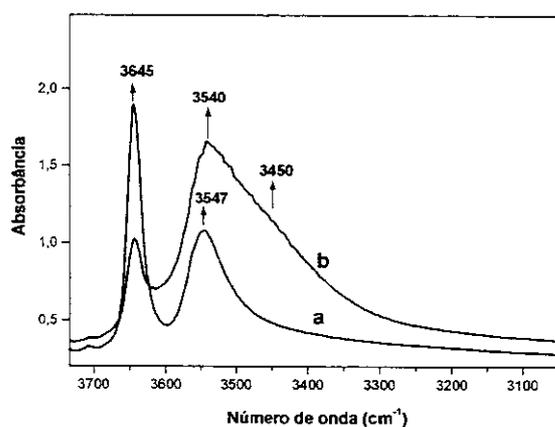


FIGURA 21. Espectro de FTIR do zeólito HY; (a) desidratado e (b) impregnado com [Cr(CO)₆].

Observa-se para os dois sistemas, {(C₆H₆)-HY} e {Cr(CO)₆}-HY, apresentados nas FIGURAS 20 e 21, deslocamentos das bandas $\nu_{\text{OH}\alpha}$. No {(C₆H₆)-HY} essa banda é deslocada cerca de 230 cm⁻¹ para menores números de onda, enquanto que no {Cr(CO)₆}-HY o deslocamento é em torno de 90 cm⁻¹ para menores números de onda. A

análise desses dados indica que, particularmente para o zeólito HY, o benzeno é uma base mais forte que as carbonilas do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, pois fornece maior densidade eletrônica para os grupos ZOH e, portanto, enfraquece mais a ligação OH.

No caso do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído no HY, o espectro (FIGURA 19) não exibe mudanças tão claras como nos sistemas abordados nas FIGURAS 20 e 21. Nota-se uma alteração da linha base em praticamente toda extensão do espectro apresentado. Tal alteração revela a ocorrência de interações das carbonilas e benzeno do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ com os grupos ZOH. Cabe relatar que, para esse complexo, a basicidade dos ligantes CO e benzeno devem ser diferentes dos compostos C_6H_6 e $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, mencionados acima. Por exemplo, o ligante benzeno do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ deve comportar-se como uma base mais fraca do que o benzeno livre, pois parte de sua densidade eletrônica encontra-se transferida para o metal.

O deslocamento da banda $\nu_{\text{OH}\alpha}$ em presença do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ confirma que o ancoramento desse convidado dá-se nas supercavidades do zeólito HY.

A FIGURA 22 mostra para o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M'Y}$, com carregamento de cerca de 1 complexo por cavidade, três possíveis tipos de distribuição do convidado.

O esquema (a) da FIGURA 22 representa uma distribuição uniforme do convidado nas supercavidades do zeólito. Em (b) tem-se uma distribuição não uniforme, neste caso o complexo teria uma interação muito forte com o zeólito, que impediria sua difusão através do cristal. As cavidades ocupadas seriam, então, aquelas mais próximas à superfície externa. O esquema (c) representa uma ocupação aleatória das supercavidades do zeólito.

O espectro de FTIR do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-HY}$ (FIGURA 19), com alto carregamento, pode fornecer algumas informações interessantes sobre a distribuição do organometálico no HY. É importante frisar que grupos ácidos OH, gerados pela decomposição dos cátions NH_4^+ , estão distribuídos uniformemente no zeólito.⁷⁰

A oclusão do organometálico no HY proporciona uma perda de cerca de 70 % da intensidade da banda em 3645 cm^{-1} , sugerindo que os tipos de distribuição mais prováveis sejam (a) ou (c). A distribuição representada por (b) foi descartada pois

possui mais cavidades vazias e, deste modo, a diminuição na intensidade da banda ν_{OHd} não deveria ser tão acentuada. Durante o recozimento do sistema a 80 °C acredita-se que ocorra uma maior difusão do convidado pelas cavidades tornando a distribuição mais parecida com o esquema (a). Entretanto, após o recozimento não foram observadas mudanças significativas na região dos ν_{OHd} no espectro de FTIR. Cabe relatar que experimentos de tentativa de saturação do HY com o organometálico mostraram que as cavidades são saturadas sem que exista o consumo total das hidroxilas.

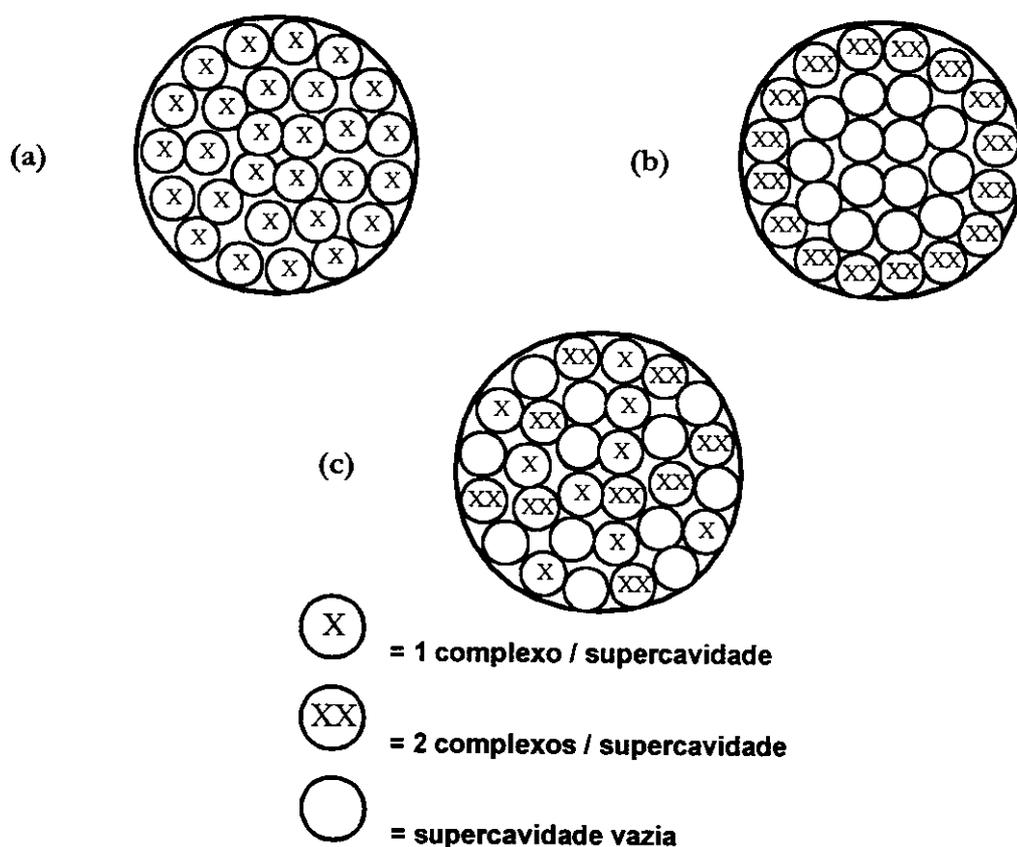


FIGURA 22. Possíveis distribuições do $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ nas cavidades do zeólito Y, com carregamento de cerca de um complexo por cavidade; (a) distribuição uniforme em todas as supercavidades, (b) distribuição não uniforme, as cavidades mais próximas à superfície externa são preferencialmente ocupadas, (c) distribuição aleatória do convidado no zeólito.

É razoável considerar que a difusão e a distribuição do convidado nos zeólitos diferentes M'Y não são iguais. Por exemplo, no CsY a difusão do organometálico pelas supercavidades deve ser dificultada pelo maior tamanho dos cátions extra-estruturais. Desta maneira, parece que a presença de uma molécula de organometálico em cada cavidade impede o acesso de uma segunda aos sítios OH remanescentes.

4. 2. 2. 1 Oclusão de $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em zeólito NaY: Espectroscopia no infravermelho longínquo (FAR-IR)

A FIGURA 23 apresenta os espectros de FAR-IR obtidos na oclusão do organometálico e posterior tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$.

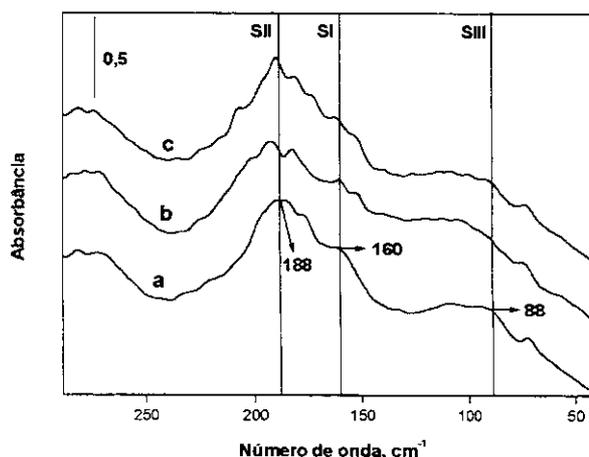


FIGURA 23. Espectros de FAR-IR; (a) NaY desidratado, (b) adição de $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, (c) após tratamento térmico sob vácuo dinâmico e completa decomposição do convidado.

A principal observação é a que banda em 188 cm^{-1} , característica do sódio nos sítios SII⁷², após a adsorção do complexo é deslocada cerca de 4 cm^{-1} para maiores número de onda. Tal fato indica que o organometálico é ocluído nas supercavidades e interage com os cátions balanceadores de carga, da mesma maneira e mesma localização da interação com os prótons.

Entretanto, não se observou a total restauração do espectro inicial após o tratamento térmico sob vácuo dinâmico e completa decomposição do complexo. Isto indica que, provavelmente, ocorre alguma interação entre os átomos de cromo e os cátions intrazeolíticos após a decomposição do organometálico ancorado.

A banda em 88 cm^{-1} referente ao sódio no sítio SIII,⁷² após a oclusão do organometálico, parece sofrer alguma modificação, entretanto, após o tratamento térmico sob vácuo dinâmico, a mesma é restaurada.

4. 2. 3 Sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$

Após a oclusão do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ no zeólito NaY, originando o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$, o sistema foi submetido a vácuo dinâmico por cerca de 14 h. O organometálico ocluído é estável quimicamente e não pode ser removido pelo vácuo dinâmico ($\sim 10^{-5}$ Torr) à temperatura ambiente. Isto reforça a idéia de que o organometálico ancora dentro das supercavidades, já que espécies ancoradas externamente são fracamente ligadas à superfície e podem ser removidas pelo vácuo dinâmico em intervalos de tempos menores.²²

Ao aquecer o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ entre 110 e 120 °C por cerca de 40 min (este aquecimento é denominado recozimento) observa-se, principalmente, que as intensidades das bandas em 1887, 1860 e 1834 cm^{-1} tornam-se semelhantes (FIGURA 24). Nenhuma mudança no perfil e nas intensidades das bandas de FTIR do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY foi notada após aquecimentos mais prolongados, em vácuo estático ou dinâmico, nesta faixa de temperatura.

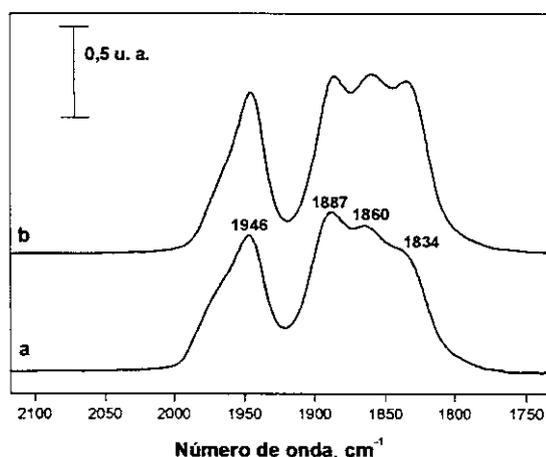


FIGURA 24. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (a) recém impregnado em NaY e (b) aquecido, sob vácuo dinâmico, a 120°C por 40min.

A FIGURA 25 (espectro a) apresenta o espectro de FTIR do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ adsorvido no zeólito NaA. Este hospedeiro possui uma janela com um diâmetro de 0,4 nm^{16} que, devido a suas dimensões, não permite a entrada do organometálico em suas cavidades. Portanto, a adsorção do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nesse zeólito ocorre na superfície externa. Após aquecimento, sob vácuo dinâmico, a 100 °C

por 1 h cerca de 60% do complexo adsorvido pode ser removido (FIGURA 25, espectro b) desse zeólito. Essas observações, somadas ao fato de que o tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, em temperaturas próximas a 120 °C não desaloja o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, indicam que organometálico realmente ancora dentro das supercavidades do NaY.

A interação do complexo com a superfície do zeólito NaA é menos intensa do que as interações da mesma molécula com o NaY. As bandas pertencentes aos estiramentos simétricos do complexo nos zeólitos NaA e NaY são deslocadas, respectivamente, 34 e 54 cm^{-1} para menores número de onda (TABELA 3). As interações do organometálico com a superfície do NaA são suficientes para provocar uma diminuição de simetria do fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ e dar origem ao desdobramento das bandas referentes aos modos assimétricos. Este desdobramento pode ser atribuído à configuração da molécula adsorvida, que deve possuir um ligante CO mais próximo à superfície que os demais. Uma atribuição semelhante a essa foi dada por Hunter e colaboradores¹⁴ para adsorção do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em alumina.

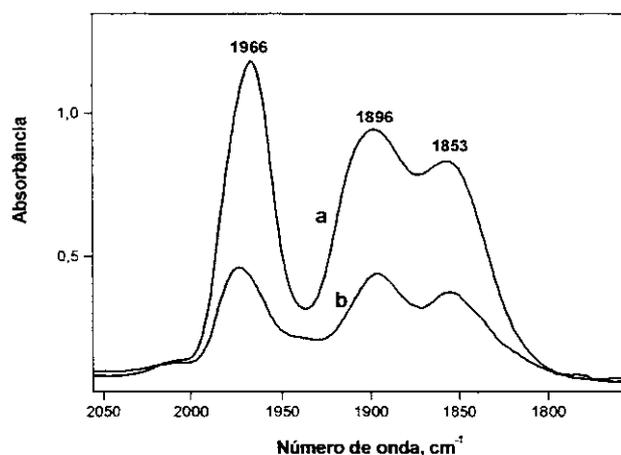


FIGURA 25. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$; (a) recém impregnado em NaA e (b) aquecimento do sistema, sob vácuo dinâmico, a 100°C por 40min.

O tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -NaY em temperaturas superiores a 120 °C, sob vácuo dinâmico, revelou que o organometálico ancora em diferentes sítios. Na FIGURA 26, nota-se que as intensidades das bandas de ν_{CO} diminuem à medida que o tratamento térmico prossegue. Entretanto, observa-se

nitidamente que, após o segundo aquecimento a 160°C por 2 h, a banda em 1887 cm⁻¹ desaparece quase que completamente, enquanto que as demais bandas permanecem com intensidades próximas a 0,7 unidade de absorbância. Por isso, a banda em 1887 cm⁻¹, somada a um componente da banda em 1946 cm⁻¹, foi atribuída aos sítios de interações cátions-carbonila mais fracas, sítios II e IV (TABELA 2). As bandas situadas em 1946, 1860 e 1834 cm⁻¹ foram atribuídas aos sítios que apresentam interações cátions-carbonilas mais fortes, sítios I e III (TABELA 2).

O espectro de FTIR na região dos estiramentos ν_{CH} do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ é apresentado na FIGURA 27. Observa-se, como nas bandas de estiramento ν_{CO} , uma diminuição de intensidade, porém não se nota diferença razoável no perfil da banda.

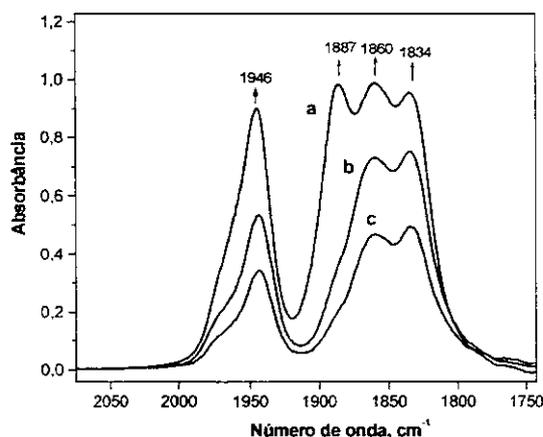


FIGURA 26. Espectros de FTIR na região dos ν_{CO} do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ aquecido sob vácuo dinâmico: (a) 120°C por 40 min, (b) após obtenção de a, sistema aquecido a 160°C por 2 h, (c) após obtenção de b, sistema aquecido a 160°C por mais 2 h.

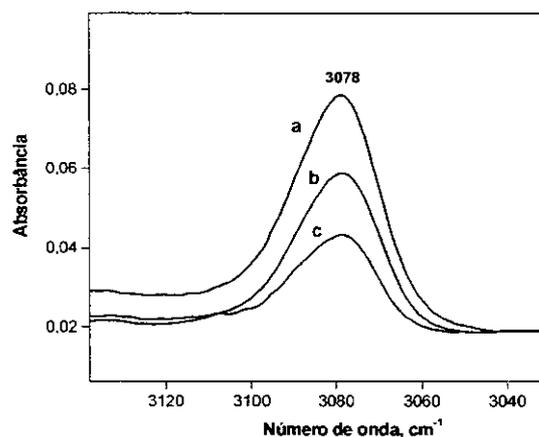


FIGURA 27. Espectros de FTIR na região dos ν_{CH} do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ aquecido sob vácuo dinâmico: (a) 120°C por 40 min, (b) após obtenção de a, sistema aquecido a 160°C por 2 h, (c) após obtenção de b, sistema aquecido a 160°C por mais 2 h.

A forte interação carbonilas-cátions nos sítios I e III, além do deslocamento das frequências para o vermelho, também leva a uma diminuição de simetria da molécula $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ originando o desdobramento das bandas dos modos vibracionais E, bandas em 1860 e 1834 cm⁻¹. Tal fato sugere que os cátions extra-estruturais nesses sítios não possuem interações iguais para cada carbonila, ou seja, o complexo deve ocupar uma determinada posição na supercavidade que favorece uma maior interação

do cátion (s) com uma ou duas carbonilas que resulta no desdobramento das bandas do modo assimétrico.

Embora a banda referente ao modo vibracional A_1 ($\sim 1946\text{ cm}^{-1}$) tenha contribuição de dois ou mais picos além do ombro próximo a 1975 cm^{-1} , ela não apresenta, com clareza, um desdobramento como observado no modo vibracional E. Este desdobramento ocorre no modo E pois este possui vibrações que são mais sensíveis às interações proporcionadas pelo ambiente, neste caso, a cavidade zeolítica.³ Conclui-se que as diferenças entre as diversas formas de interações entre o organometálico e o zeólito, sítios I, II, III e IV, não são suficientes para provocar um nítido desdobramento da banda pertencente ao modo A_1 (1946 cm^{-1}).

A banda em 1946 cm^{-1} , em relação às bandas pertencentes aos modos E, sofre pouca modificação em seu perfil. Observa-se, principalmente, que o ombro próximo a 1980 cm^{-1} torna-se mais evidente. Entretanto, a banda em 1946 cm^{-1} está relacionada com todos os sítios de ancoramento, isto dificulta uma análise detalhada, com atribuições claras, do comportamento espectroscópico dos modos A_1 frente ao aumento de temperatura.

O complexo recém ocluído no zeólito NaY mostra, no espectro de FTIR (FIGURA 24), que as intensidades das bandas em 1887 , 1860 e 1834 cm^{-1} são um pouco diferentes. Considerando-se coeficientes de extinção semelhantes para todas as espécies ancoradas, nota-se que a população dos sítios II e IV é um pouco maior do que a dos sítios I e III. O aquecimento entre 110 e 120°C , recozimento, proporciona apenas uma pequena alteração na distribuição da população dos sítios.

As bandas de infravermelho correspondentes aos estiramentos $\nu_{\text{C-H}}$ e $\nu_{\text{C-C}}$ do benzeno do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ancorado em NaY (FIGURAS 28 e 29) são pouco intensas, largas e não apresentam grandes deslocamentos de número de onda em relação ao complexo em solventes como tetracloreto de carbono. Diferentemente das bandas de estiramento ν_{CO} , que são mais sensíveis ao tipo de interação complexo-zeólito, estas bandas não dão maiores informações sobre os sítios propostos.

O desancoramento do complexo ocluído em NaY durante o tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, foi descartado após análise elementar de uma pastilha submetida a um prolongado tratamento térmico a 160°C , também sob vácuo dinâmico. O espectro de

FTIR, após este tratamento, não apresentou nenhuma banda na região dos estiramentos ν_{CO} . Contudo, os dados da análise elementar (fluorescência de raios-X) identificaram uma considerável quantidade de cromo na pastilha, sugerindo, então, a não ocorrência do desancoramento ou a saída do organometálico das cavidades do zeólito durante o tratamento térmico realizado. Após esse tratamento térmico, a pastilha apresentou uma coloração cinza esverdeada devido, provavelmente, à presença de cromo metálico.

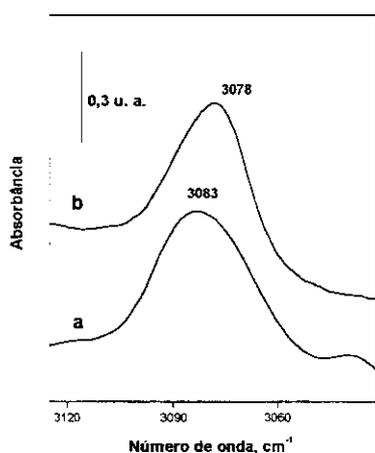


FIGURA 28. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, na região do $\nu_{\text{C-H}}$ em (a) CCl_4 , (b) NaY

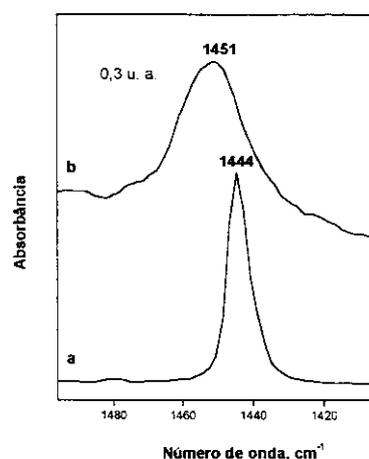


FIGURA 29. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, na região do $\nu_{\text{C-C}}$ em (a) CCl_4 , (b) NaY

Shirley e colaboradores⁵³ investigaram o tratamento térmico do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído no NaX em diferentes temperaturas. Nas amostras preparadas por volta de 150°C , o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ decompõe-se dando origem ao $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ancorado no zeólito através dos oxigênios da rede, representado por $[(\text{ZO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$. Em temperaturas maiores ocorre a descarbonilação. Os espectros de DRIFTS (FIGURA 11), apresentados no trabalho de Shirley e colaboradores, na região do estiramento ν_{CO} , demonstram com clareza que o tratamento térmico do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em NaX , leva à formação do $[(\text{ZO})_3\text{M}(\text{CO})_3]$, apresentando bandas em 1917 e 1773 cm^{-1} . Brémard e colaboradores²³ geraram $[(\text{ZO})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]$ em NaY a partir do organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. O espectro de DRIFTS apresentou bandas em 1907, 1790 e 1760 cm^{-1} .

Os espectros obtidos durante o tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ - NaY , apresentado na FIGURA 26, não mostram o aparecimento de bandas próximas a

1920 e 1780 cm^{-1} . Portanto, a formação da espécie $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ durante o tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -NaY estudado é pouco provável.

Ozin e colaboradores²² estudaram o comportamento térmico dos complexos $[\text{CpM}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ e $\text{M} = \text{Rh}$ e Ir) sob vácuo dinâmico. Os espectros de FTIR obtidos na região de estiramento ν_{CH} do ciclopentadienil indicaram que após o tratamento térmico, o principal produto obtido foi o meio-sanduíche CpM ancorado no zeólito. Os autores chegaram a esta conclusão pois, ao final do tratamento térmico, o espectro ainda apresentava bandas na região dos estiramentos ν_{CH} , entretanto, o perfil destas bandas não se assemelhava com as bandas do ciclopentadienil do complexo $\text{CpM}(\text{CO})_2$ e nem do dicitlopentadieno ocluído no zeólito.

A análise dos espectros das FIGURAS 26 e 27 somada aos dados da análise elementar revelam que o organometálico ocluído nas supercavidades do zeólito NaY sofre completa decomposição se submetido a tratamentos térmicos, sob vácuo dinâmico, em temperaturas superiores a 120°C. A decomposição do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ gera como produtos cromo, CO e C_6H_6 . Este resultado também foi obtido por Huang e colaboradores utilizando uma metodologia diferente⁵⁴. As bandas de estiramentos ν_{CH} referentes ao benzeno não complexado não aparecem nos espectros de FTIR da FIGURA 27, pois experimentos realizados neste trabalho indicaram que, sob vácuo dinâmico e em temperaturas superiores a 70°C, o C_6H_6 é facilmente removido das supercavidades.

Um dos aspectos mais interessantes do comportamento térmico do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em NaY é a não observação da espécie $[(\text{ZO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$. A formação do $[(\text{ZO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$, a partir do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, ocorre nos zeólitos X e Y. No zeólito Y o $[(\text{ZO})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ é formado no intervalo de 100 a 150°C,³⁵ enquanto que no zeólito X a sua formação é observada a partir de aproximadamente 30°C²³. A explicação das diferentes faixas de temperaturas de descarbonilação do $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ nos zeólitos X e Y é que as espécies subcarbonílicas são estabilizadas pela basicidade de Lewis dos oxigênios da rede zeolítica.²³ Como o zeólito X é mais básico, estas espécies podem ser formadas em temperaturas menores do que no zeólito Y. As temperaturas em que iniciam a descarbonilação ou decomposição das subcarbonilas, nos zeólitos X e Y, concordam com a explicação

dada acima. Esta temperatura, para o zeólito Y,³⁵ é de aproximadamente 150°C, e para o zeólito X,²³ é de 227°C.

Shirley e colaboradores⁵⁴ obtiveram a subcarbonila $[(ZO)_3Cr(CO)_3]$ na preparação de amostras $\{Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-NaX$ entre 127 e 277°C. Deduz-se que uma suposta formação de subcarbonila, a partir do complexo $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$, em NaY deveria iniciar-se acima de 130°C, entretanto, segundo Ozin e colaboradores³⁵, a 150 °C inicia-se a descarbonilação do $[(ZO)_3Cr(CO)_3]$. Provavelmente, a primeira etapa na decomposição do complexo $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ ocluído NaY, estudado neste trabalho, seja a formação da subcarbonila $[(ZO)_3M(CO)_3]$, contudo, devido a alta temperatura, a sua descarbonilação deve ocorrer imediatamente após a sua formação.

A FIGURA 30 demonstra o decréscimo das intensidades das bandas do complexo em função do progresso do tratamento térmico.

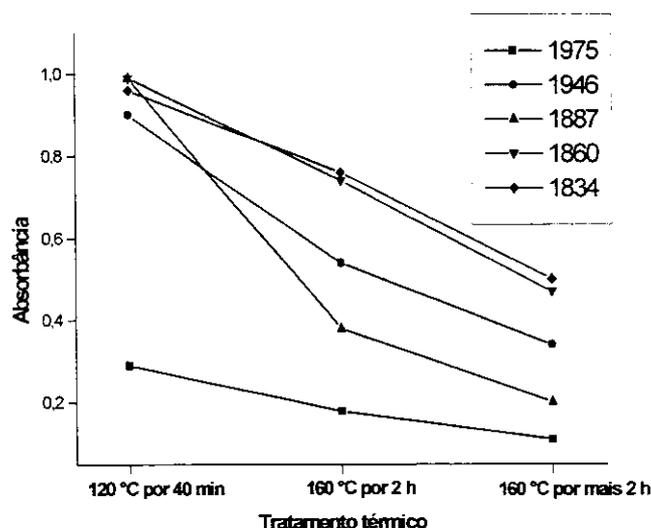


FIGURA 30. Gráfico relacionando as intensidades das bandas do $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ na região do ν_{CO} com o progresso do tratamento térmico.

Ao analisar as retas traçadas no gráfico acima nota-se que as intensidades das bandas de ν_{CO} diminuem com velocidades diferentes. Quanto maior a inclinação negativa dessas retas, maiores são as perdas das intensidades das bandas durante o tratamento térmico realizado. As diferentes taxas de decaimento das bandas indicam que os tipos de ancoramentos do organometálico nas supercavidades do zeólito, sítios I, II e III, IV, possuem estabilidades térmicas diferentes. Ao observar as retas relativas

às bandas pertencentes aos modos vibracionais E (1887 , 1860 e 1834 cm^{-1}), fica claro que a banda em 1887 cm^{-1} , após o primeiro aquecimento a 160 $^{\circ}\text{C}$, perde mais intensidade do que as demais. É interessante notar que no segundo tratamento térmico a 160 $^{\circ}\text{C}$, essa banda possui uma taxa de decaimento semelhante às bandas em 1860 e 1834 cm^{-1} . As retas correspondentes às bandas em 1860 e 1834 cm^{-1} possuem perfis similares indicando que as mesmas estão relacionadas a sítios de ancoramento de estabilidades térmicas muito parecidas, sítios I e III. As retas traçadas para a banda em 1946 cm^{-1} apresentam inclinações que estão relacionadas com todas as bandas dos modos vibracionais E, isto é, possuem contribuições de todos os sítios de ancoramento. No caso da reta referente à banda em 1975 cm^{-1} parece que a mesma também está relacionada com todas as bandas dos modos vibracionais E.

O comportamento frente ao aumento de temperatura do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ também foi estudado em vácuo estático. Os espectros de FTIR são apresentados na FIGURAS 31 e 32. A principal observação é que a banda de estiramento ν_{CO} em 1887 cm^{-1} diminui de intensidade juntamente com as bandas em 1860 e 1834 cm^{-1} , indicando que os sítios II, IV e I, III possuem velocidades de decomposição semelhantes.

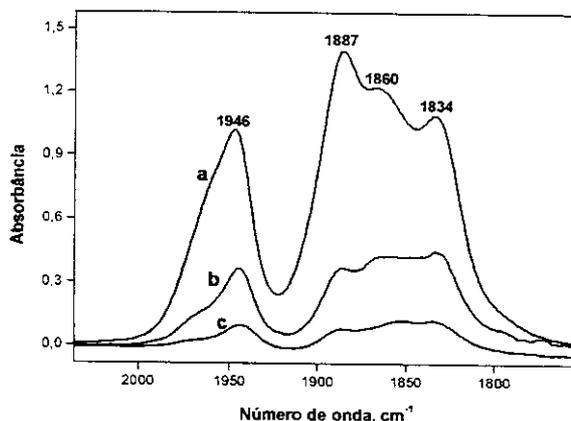


FIGURA 31. Espectros de FTIR na região dos ν_{CO} do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ aquecido sob vácuo estático; (a) a 120°C por 40 min, (b) após obtenção de a, sistema aquecido a 160°C por 2 h, (c) após obtenção de b, sistema aquecido a 160°C por 2 h.

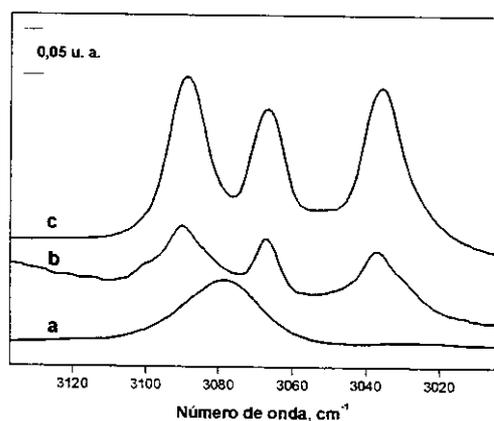


FIGURA 32. Espectros de FTIR, região dos ν_{CH} , do tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$; (a) antes do tratamento, (b) após o tratamento, (c) espectro do C_6H_6 ocluído em NaY.

Diferentemente da situação de vácuo dinâmico, em que o sistema é

permanentemente evacuado pela bomba, no vácuo estático o sistema é fechado, portanto, as moléculas de C_6H_6 e CO geradas no início da decomposição do $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ devem permanecer próximas à outras moléculas do complexo que ainda não foram decompostas. Provavelmente, como em um equilíbrio químico, a presença destas moléculas retarda a velocidade de decomposição do organometálico ocluído, principalmente nos sítios II e IV. A razão destas moléculas não alterarem significativamente a velocidade de decomposição do organometálico nos sítios I e III ainda não foi bem entendida.

O aquecimento do $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ em NaY sob vácuo estático também confirmou que a espécie $\{C_6H_6Cr\}$ -NaY não é formada. O espectro b da FIGURA 32, na região dos estiramentos ν_{CH} , foi obtido após o tratamento térmico da pastilha. As três bandas situadas em 3090, 3067 e 3036 cm^{-1} são semelhantes às bandas do benzeno ocluído em NaY (espectro c da FIGURA 32).

A FIGURA 33 apresenta novos espectros do organometálico $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ ocluído em NaY. No espectro (a) a pastilha do zeólito foi carregada com uma pequena quantidade de complexo, aproximadamente uma molécula de organometálico para cada cinco supercavidades (baixo carregamento), evidenciado pelos baixos valores de absorvância. O espectro (b) corresponde a uma pastilha do zeólito carregada com uma quantidade média de complexo, aproximadamente uma molécula de organometálico para cada duas supercavidades (médio carregamento). Outra pastilha de NaY foi carregada com maior quantidade de organometálico, cerca de uma molécula de organometálico para cada supercavidade (alto carregamento, espectro (c)).

Segundo simulações moleculares computacionais realizadas por Brémard e colaboradores,²³ a baixo carregamento, o organometálico ancora no NaY de modo descrito pelo sítio I. A população do sítio II, o ligante benzeno do complexo centrado na janela da supercavidade, surge com o aumento do carregamento do organometálico.

Os espectros de FTIR apresentados na FIGURA 33 para o sistema $\{Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}$ -NaY estudado neste trabalho, indicam que todos os sítios de ancoramento estão claramente presentes, apesar das populações dos sítios I e III (bandas em 1946, 1860 e 1834 cm^{-1}) serem um pouco maior do que as populações dos sítios II e IV (bandas em 1946, e 1887 cm^{-1}).

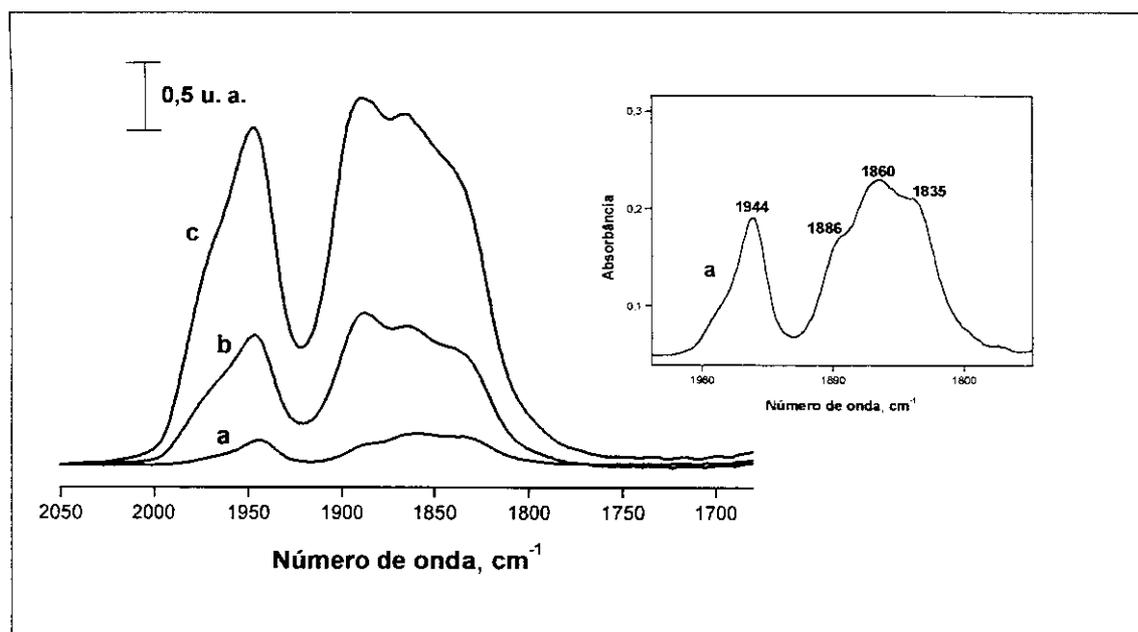


FIGURA 33. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY; (a) baixo carregamento (uma molécula de organometálico para cada cinco supercavidades), (b) médio carregamento (uma molécula de organometálico para cada duas supercavidades) e (c) alto carregamento (uma molécula de organometálico para cada supercavidade).

4. 2. 4 Sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$

O complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em LiY (espectro (a) da FIGURA 34) apresenta pelo menos quatro bandas de ν_{CO} situadas em 1948, 1895, 1879, 1865 e 1836 cm^{-1} . Assim como o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY, o organometálico ocluído em LiY não pode ser removido do zeólito pelo vácuo dinâmico.

Enquanto que o aquecimento do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ entre 110 e 120°C por cerca de 40 min (recozimento) resulta no equilíbrio populacional dos sítios I, III e II, IV, o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$, quando submetido ao mesmo tratamento térmico, desenvolve e resolve melhor algumas de suas bandas de ν_{CO} (FIGURA 34b), especialmente as bandas situadas em 1895 e 1879 cm^{-1} .

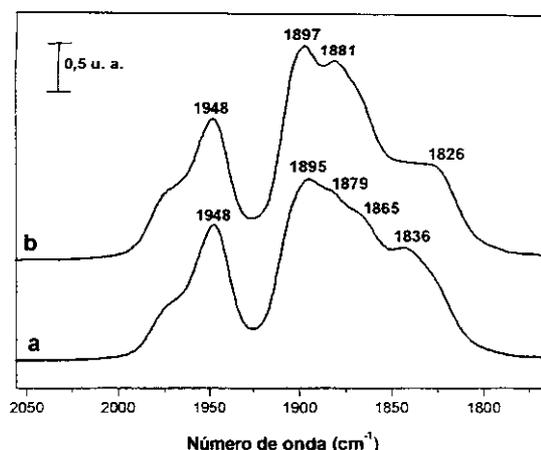


FIGURA 34. Espectros de FTIR do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$; (a) recém ocluído em LiY e (b) após recozimento a $120\text{ }^\circ\text{C}$.

A banda em 1836 cm^{-1} , além de sofrer um alargamento, é deslocada para 1826 cm^{-1} . O deslocamento dessa banda pode ser interpretado como um ajuste do ancoramento das moléculas do organometálico nos sítios disponíveis, ou seja, mediante o aumento de temperatura, o convidado passa para uma configuração termicamente mais favorável, sem, contudo, modificar significativamente a distribuição da população nos sítios. A descarbonilação do complexo ocluído resultando, por exemplo, em uma dicarbonila, não foi considerada, pois a banda em 1948 cm^{-1} não sofreu perturbação considerável após a realização do tratamento térmico na faixa de temperatura mencionada (recozimento).

O tratamento térmico do organometálico ocluído em LiY, sob vácuo dinâmico, em temperaturas superiores a $120\text{ }^\circ\text{C}$ revelou que o organometálico ancora em diferentes sítios. A FIGURA 35 apresenta o aquecimento do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$ a $160\text{ }^\circ\text{C}$. Esta temperatura foi a mesma utilizada no tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$. Como no caso do zeólito NaY, nos espectros de FTIR nota-se que as intensidades das bandas de estiramento ν_{CO} diminuem à medida que o tratamento térmico prossegue. Entretanto, observa-se nitidamente que as bandas situadas em 1897 , 1881 e 1868 cm^{-1} diminuem de intensidade mais rapidamente do que as demais, e por isso, estas bandas, juntamente com um componente da banda em 1948 cm^{-1} , foram atribuídas aos sítios II e IV. As bandas localizadas em 1948 e 1826 cm^{-1} (FIGURA 34) foram atribuídas aos sítios I e III (TABELA 2).

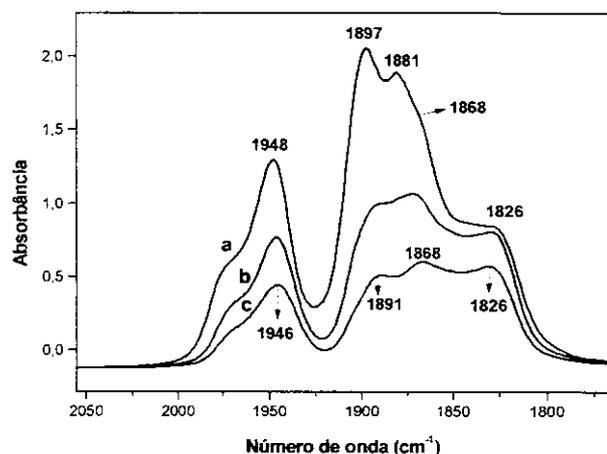


FIGURA 35. Espectros de FTIR na região dos ν_{CO} do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$ aquecido sob vácuo dinâmico; (a) 120°C por 45 min, (b) após obtenção de a, sistema aquecido a 160°C por 2 h; (c) após obtenção de b, sistema aquecido a 160°C por mais 2 h.

No sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$, a relação dos sítios de ancoramentos com as bandas de ν_{CO} apresentadas na FIGURA 35 é mais complexa do que a do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$. Apesar da banda em 1948 cm^{-1} possuir um ombro próximo a 1975 cm^{-1} , as diferenças de interações entre os sítios I, III e II, IV não são suficientes para provocar um nítido desdobramento desta banda.

Diferentemente do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$, em que sítios I e III são representados por três bandas de ν_{CO} ($1946, 1860, 1834\text{ cm}^{-1}$), o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$, apresenta, segundo essa atribuição, apenas duas bandas (1948 e 1836 cm^{-1}) para o organometálico nos sítios I e III. Isto indica que as interações de cada carbonila com o cátion Li^+ , nesses sítios, devem ser aproximadamente iguais já que a simetria C_{3v} do fragmento $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ do complexo é praticamente mantida, apesar da banda em 1836 cm^{-1} apresentar-se razoavelmente larga. Observa-se que a população de moléculas do organometálico presentes nos sítios II e IV é maior do que nos sítios I e III.

Após 4 h de aquecimento a 160°C , as bandas pertencentes aos estiramentos assimétricos apresentam intensidades semelhantes. Tratamentos térmicos posteriores nesta temperatura levam ao total desaparecimento das bandas de ν_{CO} do complexo. Nota-se que, ao final do aquecimento a 160°C , ocorre um novo deslocamento e desaparecimento de algumas bandas de ν_{CO} , revelando que o organometálico

remanescente, ancorado dentro da supercavidade, estabelece ajustes nos sítios de ancoramento.

A FIGURA 36 demonstra o decréscimo das intensidades das bandas do complexo em função do progresso do tratamento térmico. Ao analisar as retas traçadas neste gráfico percebe-se que as intensidades das bandas de ν_{CO} diminuem com velocidades diferentes. As diferentes taxas de decaimento das bandas sugerem que os tipos de ancoramentos do organometálico na supercavidade do zeólito possuem diferentes estabilidades térmicas. Ao observarmos, na FIGURA 36, as retas relativas às bandas pertencentes ao modo vibracional E (1897 , 1881 e 1826 cm^{-1}) nota-se, com maior clareza, que a diminuição de intensidade da banda em 1826 cm^{-1} é bem menor que para as demais bandas. As inclinações das retas traçadas para as bandas em 1897 e 1881 cm^{-1} distinguem-se muito mais das retas referentes à banda em 1826 cm^{-1} do que entre si. Por isso a banda de ν_{CO} em 1826 cm^{-1} e um componente da banda em 1948 cm^{-1} , foram atribuídas aos sítios I e III. Estes sítios possuem uma interação carbonila(s)-cátion(s) mais efetiva e apresentam maior estabilidade térmica. No caso das retas referentes à banda em 1976 cm^{-1} parece que as mesmas estão relacionadas com todas as bandas dos modos vibracionais E.

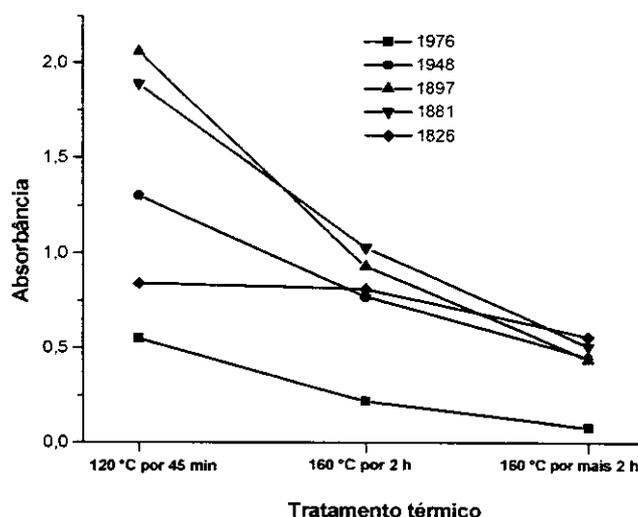


FIGURA 36. Gráfico relacionando as intensidades das bandas do $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ na região dos ν_{CO} com o progresso do tratamento térmico.

Outra informação interessante que pode ser extraída da FIGURA 36, é que, com exceção da banda em 1826 cm^{-1} , as intensidades das bandas de ν_{CO} do sistema

$\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$ diminuem mais rapidamente no primeiro tratamento térmico a 160 °C. O tratamento posterior a este foi realizado nas mesmas condições sem, contudo, proporcionar a mesma diminuição das intensidades das bandas de ν_{CO} do organometálico.

O tratamento térmico, sob vácuo estático, leva à decomposição do convidado, gerando benzeno e CO. As bandas de ν_{CO} do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$ submetido ao tratamento térmico sob vácuo estático apresentaram o mesmo perfil do sistema tratado termicamente sob vácuo dinâmico.

A FIGURA 37 apresenta experimentos em que a pastilha do zeólito LiY foi carregada com quantidades crescentes do complexo de metal carbonila, baixo carregamento (baixa intensidade das bandas de ν_{CO} , aproximadamente uma molécula de organometálico para cada cinco supercavidades), médio carregamento (aproximadamente uma molécula de organometálico para cada duas supercavidades) e alto carregamento (alta intensidade das bandas de ν_{CO} , cerca de uma molécula de organometálico para cada supercavidade).

Observa-se que o aumento das intensidades das bandas de ν_{CO} não ocorre de maneira uniforme. A baixo carregamento (FIGURA 37, espectro (a)) a distribuição da população do complexo entre os sítios I e III, bandas em 1948, e 1836 cm^{-1} , e sítios II e IV, bandas em 1948, 1895 e 1879 cm^{-1} é semelhante. Em carregamentos maiores (FIGURA 37, espectros b e c) essa distribuição torna-se diferente, isto é, os sítios II e IV passam a abrigar um maior número de moléculas de organometálico do que os sítios I e III. Este comportamento difere do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ em que os dois pares de sítios propostos, I, III e II, IV são quase que igualmente favorecidos para o ancoramento do organometálico.

Nota-se, também, na FIGURA 37 que a baixo carregamento algumas bandas estão mais deslocadas para menores números de onda, como a banda em 1948 cm^{-1} que é deslocada para 1945 cm^{-1} . Esses deslocamentos sugerem que as cavidades zeolíticas do LiY são sensíveis à quantidade de organometálico ocluído. Provavelmente, a baixo carregamento, os cátions extra-estruturais do zeólito LiY são capazes de interagir mais fortemente com as moléculas do organometálico ocluído. É

interessante notar que para o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ esse efeito é quase que imperceptível.

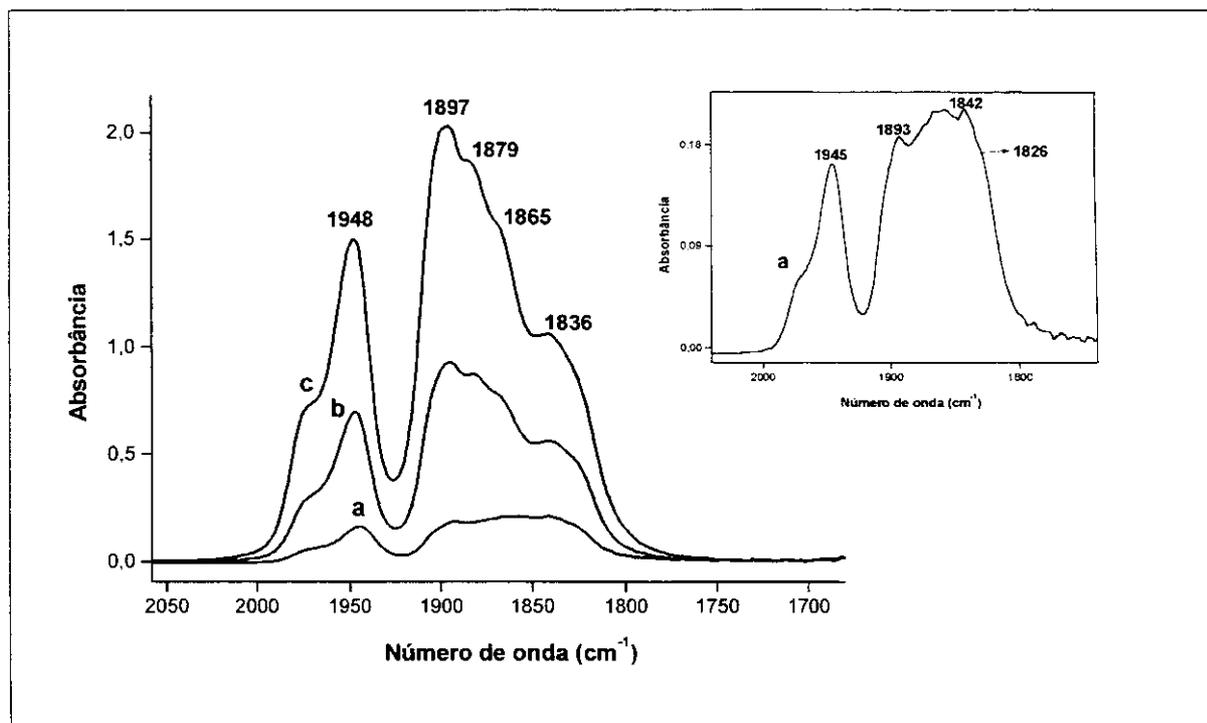


FIGURA 37. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em LiY; (a) baixo carregamento (uma molécula de organometálico para cada cinco supercavidades), (b) médio carregamento (uma molécula de organometálico para cada duas supercavidades) e (c) alto carregamento (uma molécula de organometálico para cada supercavidade).

4. 2. 5 Sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-HY}$

O espectro de FTIR do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em zeólito HY pode ser visualizado na FIGURA 38. Como no caso do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY e LiY, o organometálico ocluído em HY não pode ser removido do zeólito pelo vácuo dinâmico. Além disto, a diminuição da banda em 3645 cm^{-1} , correspondente às hidroxilas na supercavidade, comprovou o ancoramento intrazeolítico.

O recozimento do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-HY}$ (FIGURA 38b) foi realizado a $80\text{ }^\circ\text{C}$, pois, tratamentos térmicos superiores a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h ou mais já são suficientes para diminuir as intensidades de todas as bandas de ν_{CO} do espectro de FTIR, indicando a ocorrência da decomposição do complexo ocluído.

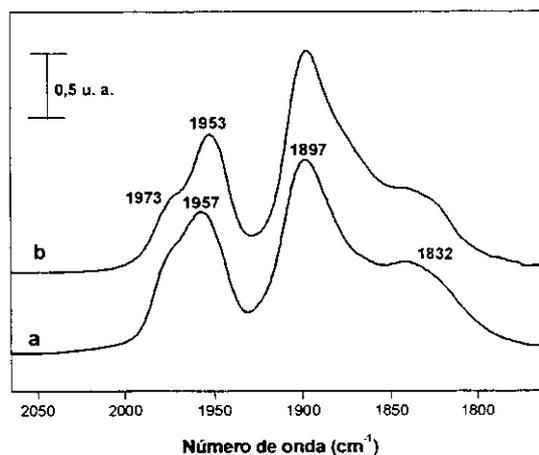


FIGURA 38. Espectros de FTIR do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$; (a) recém ocluído em HY e (b) após recozimento a 80°C .

O espectro do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -HY recozido apresenta algumas diferenças do espectro obtido para o mesmo complexo recém ocluído em HY. As mais nítidas são a maior resolução do ombro em 1973 cm^{-1} e o deslocamento da banda em 1957 cm^{-1} para 1953 cm^{-1} . Estes deslocamentos podem ser entendidos como um ajuste do organometálico nos sítios de ancoramentos disponíveis. Cabe comentar aqui, que a inclusão do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em HY ainda não foi descrita na literatura.

O comportamento térmico, sob vácuo dinâmico, do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -HY, é similar ao do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -LiY. A FIGURA 39 mostra que, à medida que o tratamento térmico prossegue, todas as bandas referentes aos ν_{CO} diminuem de intensidade. Entretanto a banda em 1897 cm^{-1} decai mais rapidamente que as demais bandas, por isso, juntamente com um componente da banda em 1951 cm^{-1} , foi atribuída aos sítios II e IV da TABELA 2. As bandas localizadas em 1951 e 1832 cm^{-1} foram atribuídas aos sítios I e III.

Nota-se, também, que ocorre um deslocamento da posição das bandas de ν_{CO} , inclusive da banda referente ao modo vibracional A_1 (1951 cm^{-1}), que é a menos sensível às mudanças do ambiente químico que cerca a molécula. Isto sugere que, provavelmente, o tratamento térmico além de decompor o convidado com velocidades diferentes para os dois tipos de sítios, também leva o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ remanescente

a procurar novas posições, nos sítios de ancoramento, que ofereçam uma maior interação, principalmente com as carbonilas, resultando então no deslocamento da banda em 1951 cm^{-1} para 1947 cm^{-1} .

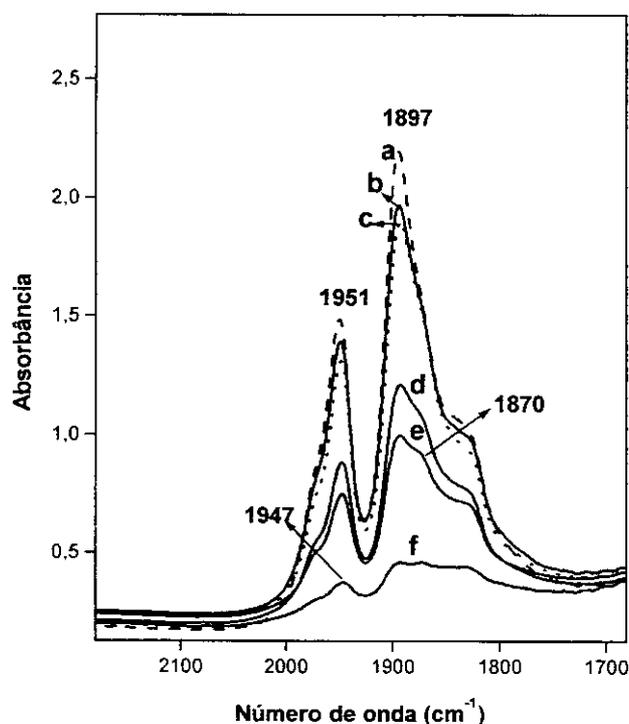


FIGURA 39. Espectros de FTIR na região do ν_{CO} do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -HY aquecido sob vácuo dinâmico; (a) 80°C por 45 min, (b) após obtenção de a, sistema aquecido a 120°C por 1 h, (c) após obtenção de b, sistema aquecido a 135°C por 45 min, (d) após obtenção de c, sistema aquecido a 135°C por mais 45 min, (e) após obtenção de d, sistema aquecido a 135°C por mais 40 min, após obtenção de e, sistema aquecido a 135°C por mais 35 min.

O deslocamento da banda A_1 (1951 cm^{-1}) pode, também, ter sido provocado pela diminuição da população do complexo nos sítios II e IV, em relação aos convidados nos sítios I e III. Esta banda possui contribuições dos estiramentos simétricos do complexo localizado em todos os sítios de ancoramento. A redução populacional do convidado nos sítios II e IV daria um maior peso para a contribuição dos sítios I e III e, como esses sítios apresentam uma maior interação carbonilas-cátions, a banda em 1951 cm^{-1} seria deslocada para menores frequências.

O tratamento térmico também tornou evidente a presença de uma banda em 1870 cm^{-1} que não tinha sido observada antes do aquecimento do sistema. A FIGURA 40 mostra retas correspondentes ao decréscimo das intensidades das bandas de ν_{CO} do complexo em função do progresso do tratamento térmico.

Ao analisar as retas traçadas neste gráfico, nota-se que as intensidades das bandas de ν_{CO} diminuem com velocidades diferentes. Ao observar as retas relativas às bandas pertencentes aos modos vibracionais E (1897 , 1870 e 1832 cm^{-1}) fica claro que

a banda em 1897 cm^{-1} , principalmente após o segundo aquecimento a 135 °C , perde mais intensidade que as demais. As retas relativas às bandas em 1973 e 1832 cm^{-1} possuem inclinações similares sugerindo que essas bandas representem os mesmos sítios (sítios I e III). A banda em 1870 parece ter contribuições de todos os sítios pois suas respectivas retas possuem inclinações que são, especialmente após o segundo aquecimento a 135 °C , parecidas com as retas correspondentes à banda em 1951 cm^{-1} .

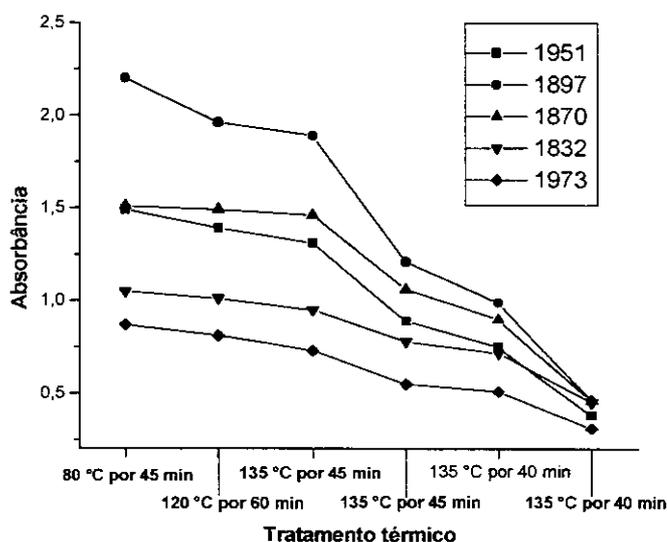


FIGURA 40. Gráfico relacionando as intensidades das bandas do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ na região dos ν_{CO} com o progresso do tratamento térmico.

Poder-se-ia esperar que o tratamento térmico do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído resultasse a formação de um complexo dicarbonil, ou seja, na saída de um CO do convidado. Esta hipótese foi descartada pois, se ocorresse a formação de tal complexo a banda referente ao modo vibracional A_1 apresentaria um deslocamento de, pelo menos, 25 cm^{-1} .^{66, 73, 74}

Em um experimento no qual o tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, foi feito em temperaturas maiores a fim de promover a decomposição de todo complexo ancorado, constatou-se a restauração da banda ν_{OH_d} (FIGURA 41). Este resultado demonstra que não ocorre efetivamente uma reação química entre os hidrogênios da supercavidade e o organometálico que poderia gerar uma nova espécie responsável pela compensação de carga da rede zeolítica.

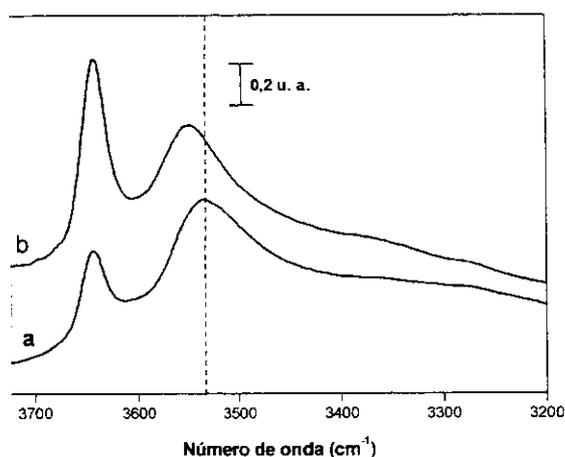


FIGURA 41. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em HY; (a) antes e após (b) o tratamento térmico a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 90 min.

Como ocorre nos zeólitos NaY e LiY, o tratamento térmico, sob vácuo estático, do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em HY confirmou que não ocorre formação de espécies subcarbonílicas, mas sim uma completa decomposição do convidado gerando CO, benzeno e Cr. As bandas de ν_{CO} do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -HY submetido ao tratamento térmico sob vácuo estático apresentaram o mesmo perfil do sistema tratado termicamente sob vácuo dinâmico.

A FIGURA 42 apresenta experimentos em que a pastilha do zeólito HY foi carregada com diferentes quantidades do complexo de metal carbonila, baixo carregamento (baixa intensidade das bandas de ν_{CO} , aproximadamente uma molécula de organometálico para cada cinco supercavidades), médio carregamento (aproximadamente uma molécula de organometálico para cada duas supercavidades) e alto carregamento (alta intensidade das bandas de ν_{CO} , cerca de uma molécula de organometálico para cada supercavidade).

Como no caso do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -LiY, observa-se que o aumento das intensidades das bandas de ν_{CO} não ocorre de maneira uniforme. A baixo carregamento (espectro (a) da FIGURA 42) o espectro de FTIR possui diferenças razoáveis em relação ao espectro referente a carregamentos maiores. Uma possível explicação para este fato encontra-se na mobilidade dos cátions extra-estruturais do zeólito, embora a mobilidade dos cátions no zeólito desidratado seja bem mais baixa que no zeólito hidratado²³. Devido à maior mobilidade do H^+ em relação a Li^+ , Na^+ e Cs^+ , a disposição

destes cátions nos sítios de ancoramento, a médio e alto carregamentos de organometálico, poderia sofrer rearranjos que estabeleceriam, então, novos sítios de ancoramento para o complexo com interações carbonila(s)-cátion(s) e benzeno-cátion(s) menos intensas.

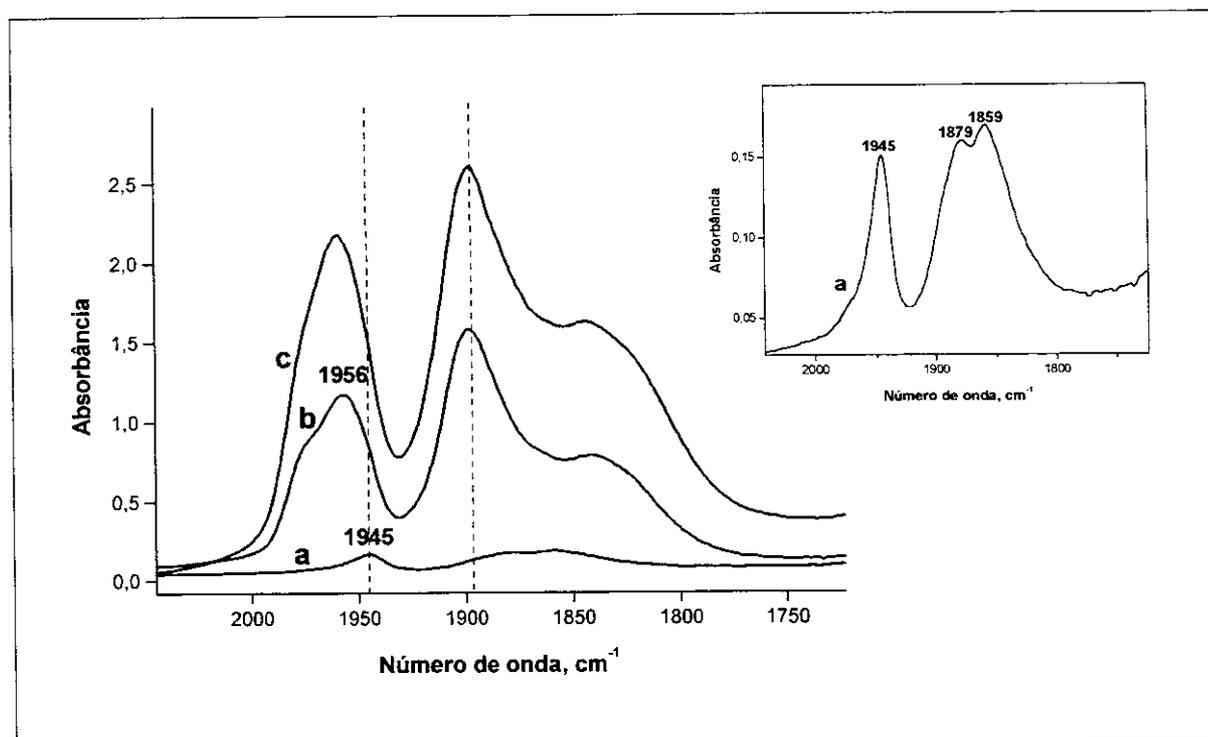


FIGURA 42. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em HY; (a) baixo carregamento (uma molécula de organometálico para cada cinco supercavidades), (b) médio carregamento (uma molécula de organometálico para cada duas supercavidades) e (c) alto carregamento (uma molécula de organometálico para cada supercavidade).

4. 2. 6 Sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$

O complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ recém ocluído em CsY, espectro (a) da FIGURA 43, apresenta um ombro em 1967 cm^{-1} que, juntamente com o alargamento próximo a 1910 cm^{-1} , foi atribuído ao complexo adsorvido na superfície do zeólito. Essa atribuição foi proposta a partir de uma comparação do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$ com o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ adsorvido na superfície do zeólito NaA (FIGURA 43 (b)). O ombro em 1967 cm^{-1} e o alargamento em $\sim 1910\text{ cm}^{-1}$ presentes no $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$ assemelham-se muito, tanto em perfil como em localização, às bandas do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaA}$.

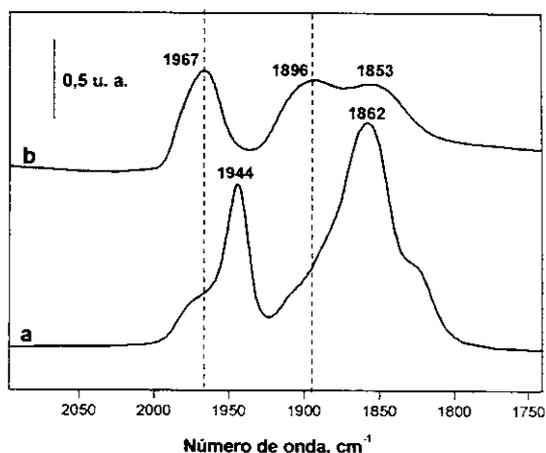


FIGURA 43. Complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ impregnado em; (a) CsY, e (b) em NaA.

O complexo adsorvido na superfície do CsY, representado pelo ombro em 1967 cm^{-1} e alargamento em $\sim 1910\text{ cm}^{-1}$, é removido ou também é ocluído mediante o aquecimento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo dinâmico. A hipótese de que pelo menos parte do organometálico na superfície possa migrar para as cavidades é reforçada pelos espectros da FIGURA 44. Nota-se, claramente, que após o aquecimento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ do $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$, as bandas em 1967 e $\sim 1910\text{ cm}^{-1}$ praticamente desaparecem enquanto que as demais bandas mostram um ganho considerável de intensidade.

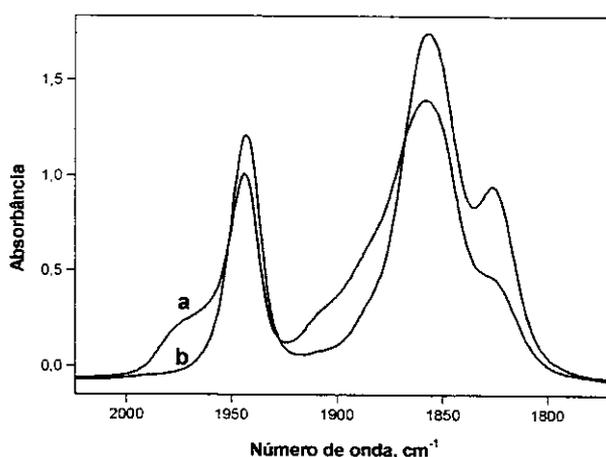


FIGURA 44. Complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$; (a) recém impregnado em CsY e (b) após aquecimento, sob vácuo dinâmico, a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Curiosamente, a adsorção do complexo na superfície não foi verificada para os zeólitos LiY, NaY e HY. Isto sugere que os cátions Cs^+ presentes nas supercavidades

dificultam a difusão do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ pela rede zeolítica. Tal efeito deve ser ocasionado pelo maior tamanho do Cs^+ que resulta em cavidades com espaços vazios menores. Um ombro próximo a 1970 cm^{-1} também foi observado nos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$, $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$ e $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-HY}$, entretanto, o mesmo foi atribuído ao organometálico ocluído nas supercavidades dos zeólitos, pois, diferentemente do $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$, este ombro não desapareceu após o tratamento térmico.

O aquecimento do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$ a $160\text{ }^\circ\text{C}$ proporciona a decomposição do complexo, gerando como produtos C_6H_6 , CO e Cr . A FIGURA 45 mostra que as bandas em 1944 , 1858 e 1827 cm^{-1} diminuem mantendo, aproximadamente, a mesma relação de intensidade. Tal comportamento sugere que o complexo na supercavidade ancora em apenas um tipo de sítio ou em sítios com interações cátion(s)-carbonila(s) muito semelhantes. No sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ o organometálico ocluído ancora em dois pares de sítios, I, III e II, IV, e as diferenças nas interações carbonilas-cátion(s) resultam em um maior número de bandas pertencentes aos estiramentos assimétricos.

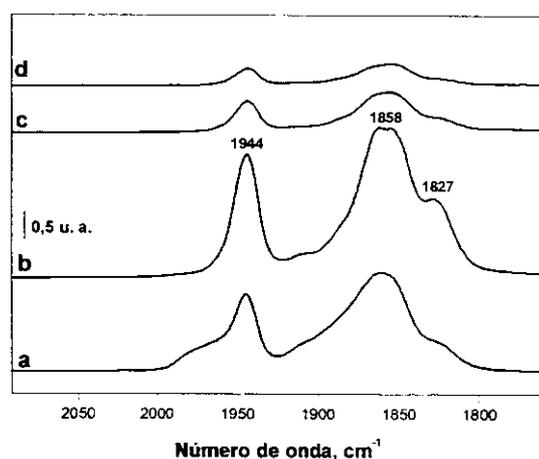


FIGURA 45. Espectros de FTIR, na região dos ν_{CO} , do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$ aquecido sob vácuo dinâmico; (a) adição do complexo, (b) após obtenção de a, sistema aquecido a 120°C por 3 h, (c) após obtenção de b, sistema aquecido a 160°C por 1 h, (d) após obtenção de c, sistema aquecido a 160°C por mais 45 min.

A provável existência de apenas um sítio de ancoramento para o complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ no CsY deve-se ao menor espaço livre nas supercavidades que, por sua vez, além de dificultar a difusão do convidado, diminui suas possibilidades de

ancoramento. Os significativos deslocamentos das bandas do complexo ocluído em relação ao mesmo em solução ou fase gasosa (TABELA 3) sugere que este sítio de ancoramento possui fortes interações carbonilas-cátion(s).

A FIGURA 46 mostra a adsorção do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em CsY em quantidades crescentes. Constatou-se que a baixo carregamento (aproximadamente uma molécula de organometálico para cada cinco supercavidades) não ocorre praticamente a adsorção do organometálico na superfície. Essa afirmação foi evidenciada pela relação entre as intensidades das bandas em 1967 e ~ 1900 cm^{-1} e demais bandas. As bandas correspondentes ao complexo na superfície (1967 e ~ 1900) cm^{-1} surgem à medida que se aumenta o carregamento do organometálico (FIGURA 46).

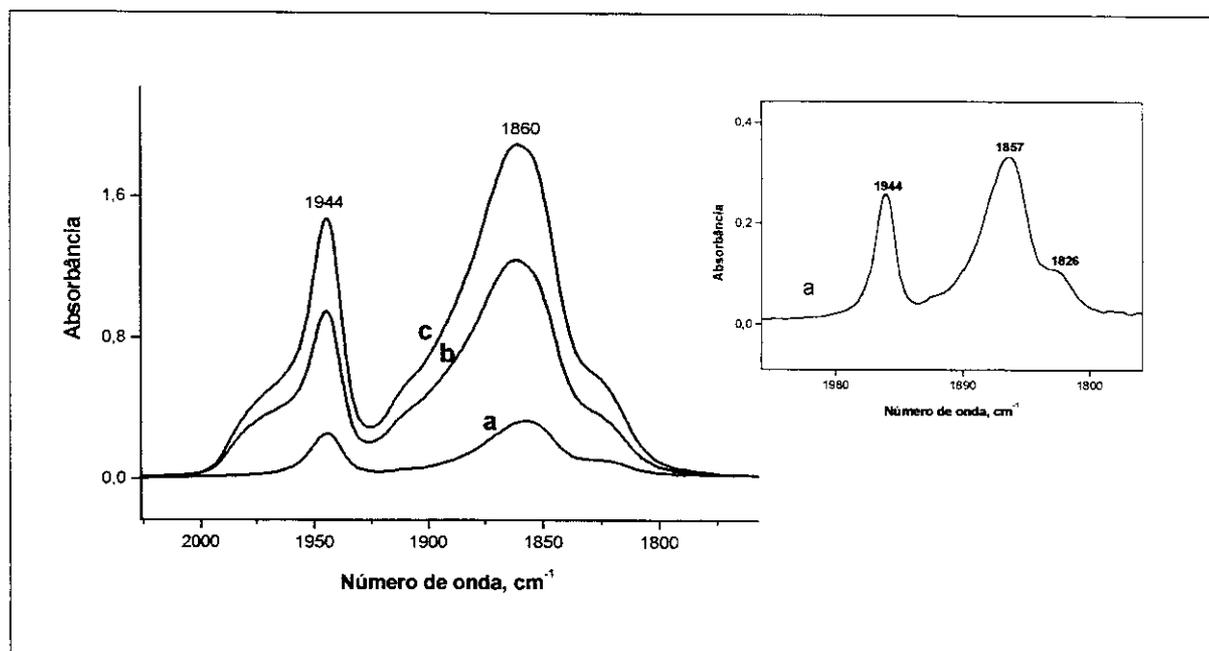


FIGURA 46. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em CsY; (a) baixo carregamento (uma molécula de organometálico para cada cinco supercavidades), (b) médio carregamento (uma molécula de organometálico para cada duas supercavidades) e (c) alto carregamento (uma molécula de organometálico para cada supercavidade).

A FIGURA 47 compara os espectros obtidos antes e após o tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -CsY. O espectro referente ao complexo recém ocluído, a baixo carregamento, é o espectro (a) da FIGURA 46. Nota-se que os dois espectros são praticamente iguais, isto reforça a idéia de que no CsY haja apenas um tipo de sítio para o ancoramento do convidado $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$. Nos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -

$\text{C}_6\text{H}_6\}}\text{-LiY}$ e $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-HY}$ os espectros de FTIR obtidos a baixo carregamento mostraram-se diferentes dos espectros obtidos após o tratamento térmico.

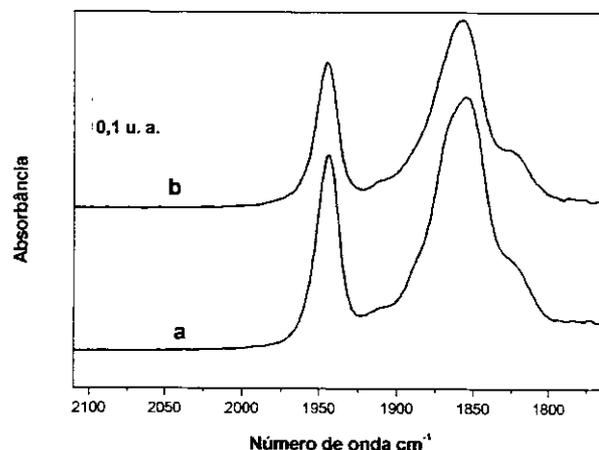


FIGURA 47. Espectros obtidos (a) a baixo carregamento e (b) após o tratamento térmico do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$.

4. 2. 7 Comparação dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M'Y}$ ($M' = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$)

Os sítios I, III e IV propostos por Ozin, Brémard e colaboradores^{23,35} (esquematizados na TABELA 2) correspondem a interações diretas de cátions extra-estruturais com os ligantes carbonilas e/ou benzeno do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$. No sítio II, benzeno centrado na janela da supercavidade, não ocorre interação direta entre os ligantes e os cátions. Os espectros de FTIR na região dos ν_{CO} apresentados para os sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M'Y}$ mostram apenas uma banda referente ao modo vibracional A_1 e um ombro próximo a 1970 cm^{-1} para $M' = \text{H}^+, \text{Li}^+$ e Na^+ , e uma banda em 1967 cm^{-1} para $M' = \text{Cs}^+$. A presença de apenas uma banda referente aos estiramentos simétricos (A_1) indica que os sítios de ancoramentos descritos não são muito diferentes entre si. Caso contrário observaríamos, no mínimo, duas bandas de estiramentos simétricos do organometálico: uma, localizada em maiores números de onda, correspondente aos sítios de interação carbonilas-cátion(s) mais forte, e outra, situada em menores números de onda, associada aos sítios de interação carbonilas-cátion(s) mais fraca. As diferenças entre os sítios I, II, III e IV são suficientes apenas para originar novas bandas na região dos estiramentos assimétricos.

Ozin e colaboradores²² estudaram a oclusão do complexo $[\text{CpRh}(\text{CO})_2]$ no zeólito Y (Cp = ciclopentadienil). O espectro de FTIR apresentado nesse trabalho mostra claramente a presença de duas bandas referentes aos estiramentos simétricos do fragmento $[\text{Rh}(\text{CO})_2]$. Essas bandas foram atribuídas a dois sítios (denominados de sítios 1 e 2) semelhantes aos sítios III e IV da TABELA 2; um (sítio1/III) representa a interação de um cátion com as duas carbonilas e outro (sítio 2/IV) corresponde à interação de um cátion com o ciclopentadienil. A banda em maior número de onda foi atribuída ao sítio 2. Segundo os autores, essa banda encontra-se deslocada para maiores números de onda em relação à banda pertencente ao sítio 1 pois, além da fraca ou nenhuma interação das carbonilas com os cátions, o ciclopentadienil fornece densidade eletrônica para os cátions, que resulta na diminuição de densidade eletrônica sobre metal e conseqüente enfraquecimento da ligação M-C e fortalecimento da ligação C-O.

Para o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M}'\text{Y}$ a interação entre o benzeno e os cátions extra-estruturais ocorre mas, provavelmente, não é suficiente para remover efetivamente parte da densidade eletrônica sobre o Cr a ponto de enfraquecer a ligação M-C e fortalecer a ligação C-O.

As acentuadas mudanças nas relações de intensidades das bandas referentes aos estiramentos assimétricos dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$, $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$ e $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-HY}$, durante o tratamento térmico, foi a principal evidência que levou à proposição de diferentes sítios de ancoramento. Em outros suportes inorgânicos como o zeólito NaA e alumina,¹⁴ onde os organometálicos interagem apenas com a superfície, essas mudanças não foram observadas, isto é, todas as bandas de ν_{CO} , durante o tratamento térmico, perdem intensidade mantendo, aproximadamente, a mesma relação.

Huang e colaboradores⁵⁴ estudaram, recentemente, o tratamento térmico do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY sob fluxo de nitrogênio. Os espectros de FTIR obtidos por esses autores diferem dos espectros apresentados nesta dissertação, pois não mostram mudanças nas relações de intensidade das bandas dos estiramentos assimétricos durante o tratamento térmico. Curiosamente, a banda correspondente aos estiramentos simétricos situa-se em 1966 cm^{-1} , um considerável deslocamento de 20

cm^{-1} para maiores números de onda em relação aos espectros obtidos pelo nosso grupo de pesquisa e outros.^{34, 35} A metodologia adotada por Huang e colaboradores parece não ser muito apropriada para o estudo das interações carbonila(s)-zeólito. A adsorção do complexo no zeólito foi feita por uma mistura mecânica dos dois sólidos (complexo e zeólito) sob nitrogênio e os espectros de FTIR foram obtidos utilizando-se pastilhas de KBr. Prováveis interações entre zeólito, organometálico e KBr poderiam explicar o deslocamento da banda correspondente aos estiramentos simétricos.

A TABELA 5 mostra as posições das bandas de ν_{CO} simétrico dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M}'\text{Y}$ ($\text{M}' = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Cs}^+$) obtidos neste trabalho, a baixo carregamento.

TABELA 5. ν_{CO} dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M}'\text{Y}$ a baixo carregamento

Zeólito	ν_{CO} simétrico do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (cm^{-1})
HY	1945
LiY	1945
NaY	1944
CsY	1944

Verifica-se que as bandas correspondentes aos estiramentos simétricos dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M}'\text{Y}$, a baixo carregamento, situam-se em posições semelhantes. Esse comportamento, inicialmente, não foi compreendido, pois esperava-se que os cátions com maiores potenciais iônico (H^+ e Li^+) polarizassem de forma mais intensa o convidado, resultando em um deslocamento dos ν_{CO} para menores números de onda em relação ao complexo ancorado nos cátions com menores potenciais iônico. Atualmente, explicamos este comportamento pela localização dos cátions no zeólito.

A localização e distribuição dos cátions extra-estruturais nas supercavidades é bem conhecida na literatura.⁶¹ Análises cristalográficas de raios-X e estudos espectroscópicos no infravermelho longínquo e ressonância magnética nuclear indicam que, dependendo do tipo do cátion coordenado aos oxigênios do anel de seis membros (na supercavidade), o mesmo pode estar localizado mais ou menos próximo ao plano do anel.⁶¹ Isto implica que, por exemplo, se considerarmos a série de metais alcalinos, do Li ao Cs, o cátion Cs^+ estará deslocado mais para o centro da supercavidade do que

o Li^+ . A FIGURA 48 representa duas posições de cátions de tamanhos diferentes no anel de seis membros (sítio SII).

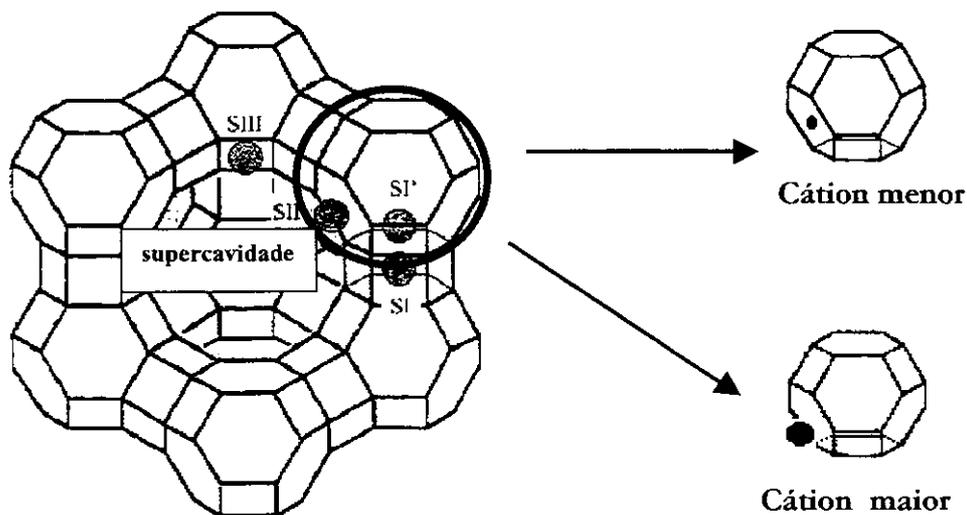


FIGURA 48. Representação de cátions de tamanhos diferentes e suas posições no anel de seis membros.

A FIGURA 49 mostra um esquema do arranjo tetraedro de cátions extra-estruturais de tamanhos diferentes em uma supercavidade. Nota-se que os cátions maiores estão mais próximos do centro da supercavidade.

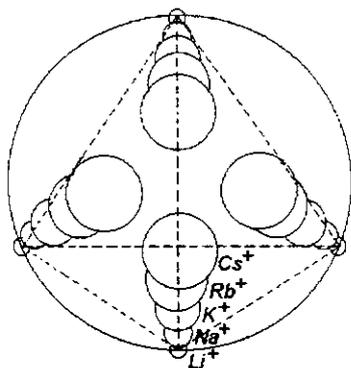


FIGURA 49. Esquema de uma supercavidade mostrando cátions de tamanhos diferentes ocupando os sítios SII.

Sabendo-se que o cátion no anel de seis membros está ligado a três oxigênios, formando interações cátion-3O, pode-se imaginar que esse conjunto represente, aproximadamente, um triângulo com um cátion no centro ou uma pirâmide, dependendo do tamanho do cátion envolvido. Desta maneira, para o convidado interagir com cátions menores, ele deve também aproximar-se mais dos átomos de oxigênio do anel de seis membros gerando repulsão.

Conclui-se, então, que apesar do Li^+ possuir maior potencial iônico do que o Cs^+ e, portanto, maior capacidade polarizante e de interação, as carbonilas do organometálico ocluído estão a uma maior distância desse cátion, se comparada com a distância das interações $\text{CO}-\text{Cs}^+$ no sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}-\text{CsY}$. Fica claro que, no ancoramento do organometálico, o sistema procura uma configuração de menor energia que resulta do balanço entre as forças repulsivas e atrativas presentes nas interações nas supercavidades do zeólito.

A FIGURA 50 apresenta os espectros dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}-\text{M}'\text{Y}$ recozidos. A região próxima a 1900 cm^{-1} , que possui bandas atribuídas aos sítios II e IV, comporta-se de uma maneira que é dependente do tamanho do cátion extra-estrutural. Para os cátions menores, H^+ e Li^+ , essa região exibe bandas em 1897 cm^{-1} , no NaY, em 1887 cm^{-1} , e no CsY praticamente não se observa nenhuma banda. Os sítios II e IV correspondem (TABELA 2), respectivamente, a interações do benzeno com oxigênios da janela de 12 membros da supercavidade e com um cátion. Desse modo, as carbonilas estão mais afastadas dos cátions se comparadas com os sítios I e III e por isso, apresentam bandas deslocadas para maiores números de onda ($\sim 1900\text{ cm}^{-1}$).

Como se observa na FIGURA 49, o espaço livre nas supercavidades diminui com o aumento do tamanho do cátion, e isto implica em uma variação da distância entre cátions e carbonilas nos sítios II e IV.

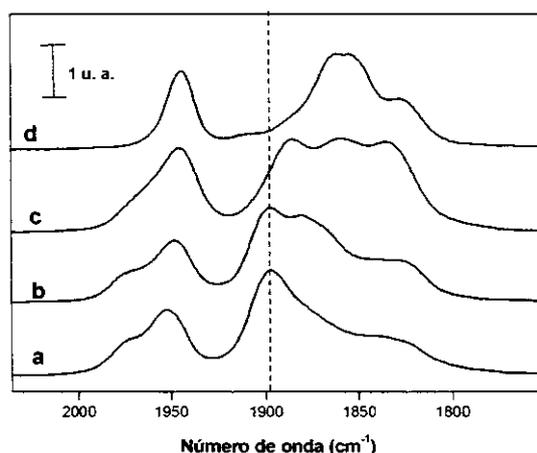


FIGURA 50. Espectros de FTIR dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}-\text{M}'\text{Y}$ recozidos; (a) $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}-\text{HY}$, (b) $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}-\text{LiY}$, (c) $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}-\text{NaY}$ e (d) $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}-\text{CsY}$.

Portanto, para cátions menores, como Li^+ e H^+ , as distâncias entre as carbonilas e os cátions nos sítios II e IV proporcionam interações que resultam nas bandas próximas

a 1897 cm^{-1} . No NaY essa distância deve ser menor e as interações maiores, por isso a bandas de ν_{CO} esta, em relação ao convidado em LiY e HY, deslocada para menores número de onda (1887 cm^{-1}). No caso do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-CsY}$, foi proposto a existência de apenas um sítio ou de sítios semelhantes pois, devido ao menor espaço livre nas supercavidades, todas interações carbonila(s)-cátion(s) possuem, aproximadamente, as mesmas intensidades que resultam em bandas próximas a 1850 cm^{-1} .

Segundo os esquemas de ancoramento do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ no zeólito Y mostrados na TABELA 2, o benzeno do organometálico pode interagir com o zeólito de dois modos, aqueles característicos dos sítios II e IV. Mallmann e colaboradores⁷⁵, utilizando a espectroscopia no infravermelho, fizeram as mesmas proposições para o benzeno não complexado. Esses autores verificaram que a distribuição desses sítios depende do cátion extra-estrutural do zeólito. No zeólito CsX, a maioria das moléculas de benzeno interagem com oxigênios da janela de 12 membros enquanto que no NaX a interação com os cátions é favorecida. Tal distribuição está relacionada com a basicidade dos oxigênios da rede zeolítica e a acidez dos cátions extra-estruturais. Os autores⁷⁵ verificaram que as interações do benzeno com a janela da supercavidade perturbam mais a molécula do que as interações com os cátions. As vibrações fora do plano do benzeno são deslocadas para maiores números de onda em relação ao benzeno líquido, os $\nu_{\text{C-H}}$ (no plano) são deslocados para menores números de onda.

Nos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M'Y}$, infelizmente, não foi possível analisar as vibrações C-H fora do plano do benzeno complexado, pois a região em que as correspondentes bandas situam-se (2100 a 1800 cm^{-1}) possui fortes absorções dos estiramentos CO. Contudo, as posições das bandas localizadas na região dos ν_{CH} (no plano), apresentadas na FIGURA 51, dão alguma informação sobre as interações do benzeno com os zeólitos M'Y.

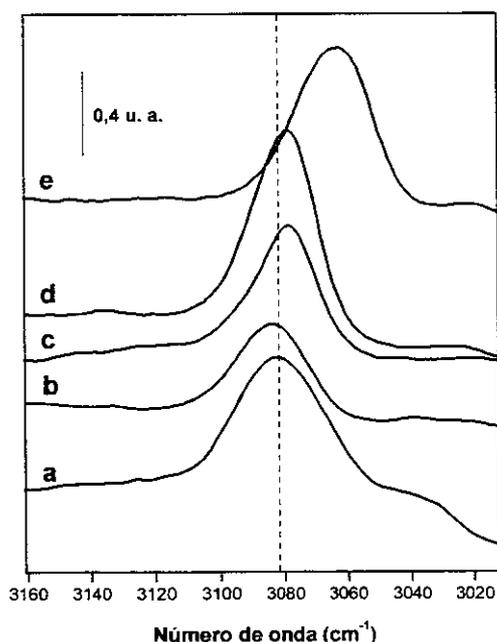


FIGURA 51. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, na região dos ν_{CH} em (a) CCl_4 , (b) HY, (c) LiY, (d) NaY, (e) CsY.

Nota-se, no espectro, o deslocamento para menores números de onda da banda dos ν_{CH} no sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -CsY indicando, principalmente, a existência de interações entre os hidrogênios do ligante benzeno com os oxigênios da janela de 12 membros. O deslocamento é maior no CsY pois, segundo Mallmann e colaboradores⁷⁵, este zeólito é mais básico que os demais, ou seja, os átomos de oxigênio da rede possuem maior densidade eletrônica que, por sua vez, interage com os hidrogênios do benzeno e enfraquece as ligações C-H.

A estabilidade térmica do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído nos zeólitos M'Y mostrou-se menor do que em fase gasosa. Com exceção do HY em que o organometálico decompõe-se por volta de 100 °C, a decomposição do complexo nos zeólitos M'Y inicia-se em temperaturas próximas a 130 °C. Segundo os estudos microcalorimétricos de Connor e colaboradores⁷⁶, o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, em fase gasosa, decompõe-se em temperaturas próximas a 200 °C. O passo inicial da decomposição térmica segundo esses autores é a ruptura de uma ligação Cr-CO. Contudo, Shirley e colaboradores⁵³ obtiveram o $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ ancorado nos átomos de oxigênio do zeólito NaX a partir do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, implicando na quebra inicial preferencial da

ligação Cr-benzeno. Com base no comportamento do organometálico no zeólito X, é razoável propor que no zeólito Y o passo inicial da decomposição também seja a ruptura da ligação Cr-benzeno. A possível razão da não observação da espécie $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ nos espectros de FTIR foi discutida no item 4.2.3 dessa dissertação.

4. 2. 8 Preparação do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ *in situ* em NaY

A preparação do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ no zeólito foi realizada, principalmente, para observar se a distribuição do organometálico preparado em *in situ* diferenciava-se da distribuição do mesmo complexo obtido por meio de sublimação direta.

O $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ foi preparado dentro das supercavidades do NaY a partir dos reagentes C_6H_6 e $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$. Inicialmente, o $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (armazenado na câmara de sublimação, FIGURA 13) foi sublimado, em vácuo estático, para dentro do zeólito (FIGURA 52a). Como no caso do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em NaY, as frequências dos estiramentos ν_{CO} do $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ são deslocadas para menores números de onda em relação ao complexo em solventes e outras matrizes³⁵. O estudo espectroscópico dos $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo e W) em zeólito Y foi efetuado por diversos autores.^{23, 37, 35}

Após a oclusão do $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ em NaY adicionou-se o C_6H_6 em excesso. O espectro (b) da FIGURA 52, na região dos estiramentos ν_{CO} , do $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ e C_6H_6 ocluídos no zeólito apresenta algumas diferenças em relação ao espectro (a) da mesma FIGURA. Segundo Brémard e colaboradores²³, a presença de benzeno no sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}$ -NaY gera um novo sítio de adsorção para o $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$.

O aquecimento do $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ e C_6H_6 ocluídos em NaY em temperaturas próximas a 130°C é suficiente para originar o produto $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em menos de 30 min. Entretanto, optou-se por fazer essa reação em temperaturas menores que 120°C na tentativa de que a distribuição dos produtos formados, nos sítios de ancoramento, não sofresse modificação significativa decorrente da temperatura escolhida. O $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ obtido foi identificado pelas bandas características de estiramento ν_{CO} localizadas em 1946 , 1864 e 1838 cm^{-1} (FIGURA 52), e o excesso de benzeno foi removido do zeólito por meio de aquecimento a 80°C sob vácuo dinâmico. No espectro

(c) da FIGURA 52 nota-se a ausência da banda em 1887 cm^{-1} , correspondente aos sítios II e IV, revelando que o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ preparado no zeólito ancora predominantemente nos sítios I e III. O alargamento próximo a 1980 cm^{-1} pode ser atribuído à presença de pequena quantidade do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ que não reagiu com o benzeno.

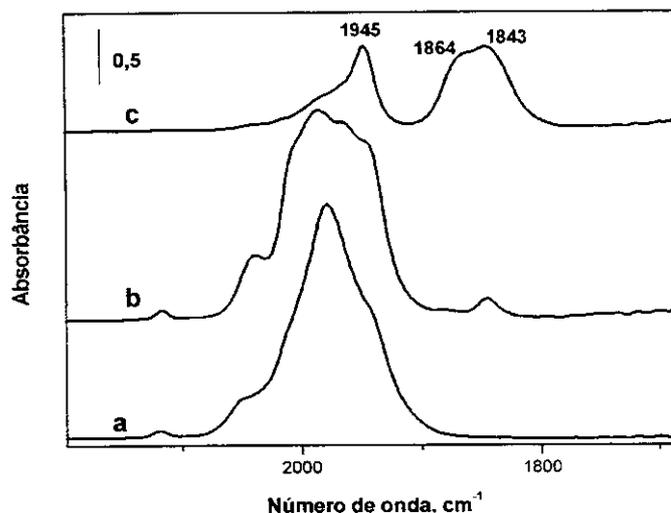


FIGURA 52. Espectros de FTIR, região do ν_{CO} : (a) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ocluído em NaY; (b) $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ e C_6H_6 ocluídos em NaY; (c) após obtenção de b, sistema aquecido a 90°C por 10 h.

A FIGURA 53 traz uma comparação direta entre os espectros do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ preparado *in situ* no zeólito NaY e ocluído por meio de sublimação direta.

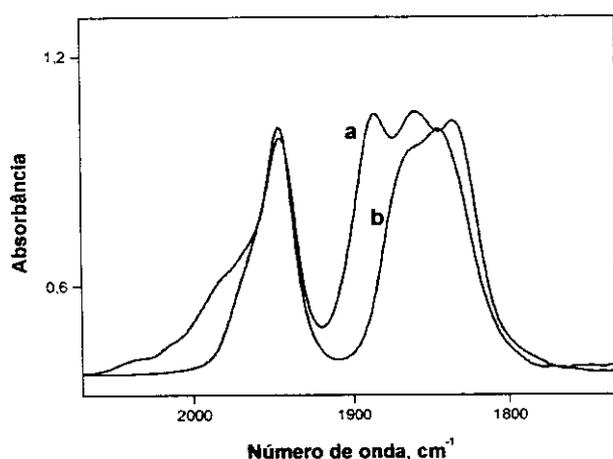


FIGURA 53. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$; (a) impregnado em NaY por sublimação e (b) preparado *in situ*.

A fim de tentar compreender a baixa ou a inexistência de população nos sítios II e IV do organometálico preparado *in situ*, carregou-se uma pastilha de NaY com $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e C_6H_6 em excesso e aqueceu-se o sistema, sob vácuo estático, a

100 °C por 1 h. Este procedimento foi realizado para verificar se presença do benzeno nas supercavidades do zeólito poderia alterar a distribuição do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nos sítios de ancoramento.

O espectro de FTIR, na região dos estiramentos ν_{CO} (FIGURA 54), obtido após a adição de benzeno e posterior aquecimento não apresentou diferenças significativas em relação ao espectro inicial ($\{[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]\}\text{-NaY}$), levando a concluir que a presença de benzeno não altera significativamente os sítios de ancoramento do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nem a distribuição de sua população.

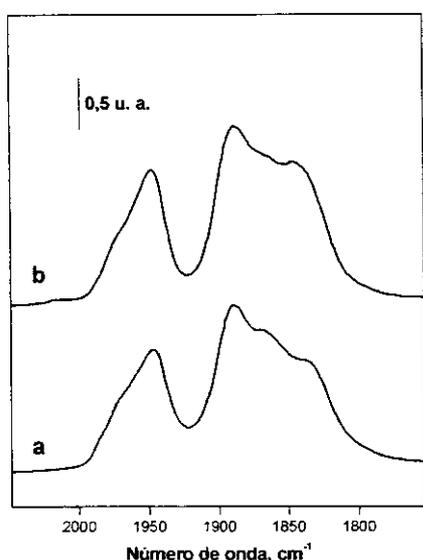


FIGURA 54. Espectros de FTIR, região dos ν_{CO} ; (a) $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em NaY, (b) $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e C_6H_6 (em excesso) em NaY após aquecimento, sob vácuo estático, a 100°C por 1 h.

Segundo Ozin e colaboradores³⁵, o zeólito NaY pode abrigar até duas moléculas de $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ e W) dentro de suas supercavidades. O ancoramento dá-se através de apenas um tipo de sítio que pode ser descrito pela interação de duas carbonilas trans do organometálico com dois cátions Na^+ (FIGURA 6). Brémard e colaboradores³⁴ também prepararam o organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ dentro do zeólito NaY e obtiveram um espectro de DRIFTS (FIGURA 10), na região dos ν_{CO} , semelhante ao exibido nesta dissertação. A formação do $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ foi entendida por uma captura do C_6H_6 pela subcarbonila ancorada no NaY ($[(\text{ZO})_3\text{M}(\text{CO})_3]$).²³

Sugere-se que o fato do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, produto da reação entre $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ e C_6H_6 , ancorar predominantemente nos sítios I e III esteja estritamente relacionado com o tipo e localização do ancoramento do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ ou da subcarbonila

$[(ZO)_3M(CO)_3]$ formada mediante o aquecimento do referido complexo, que propicia o ancoramento do produto com o ligante benzeno preferencialmente em sítios I e III.

4. 2. 9 Reatividade dos organometálicos $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ e $[Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ ocluídos no zeólito NaY. Adição de trimetilfosfina.

Para estudo da reatividade do organometálico $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ em NaY escolheu-se a trimetilfosfina (PMe_3) como ligante para uma possível reação intrazeolítica. Devido ao menor tamanho em relação às demais fosfinas, a trimetilfosfina, com diâmetro de aproximadamente 4,2 Å, pode acessar livremente as supercavidades do zeólito NaY e, portanto, entrar em contato com o $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ ocluído.^{37, 52} Entretanto, esta molécula não tem acesso às cavidades menores do zeólito. Dados de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{23}Na , ^{31}P e espectroscopia no infravermelho (FTIR) revelam que a PMe_3 pode ser coordenada aos cátions Na^+ da supercavidade. Em carregamentos maiores tem-se 4 PMe_3 ancoradas nos 4 cátions Na^+ da supercavidade.⁵² Moléculas adicionais de PMe_3 podem ser adsorvidas no zeólito somente na ausência de vácuo, e localizam-se, principalmente, próximas às janelas de 12 membros da supercavidade do NaY.⁵²

Os espectro de FTIR apresentado na FIGURA 55 foi obtido após a adição de PMe_3 ao sistema $\{Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}$ -NaY. Após o aquecimento a $120^\circ C$ por 4 h poucas mudanças foram notadas nas bandas referentes aos estiramentos ν_{CO} do organometálico $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$.

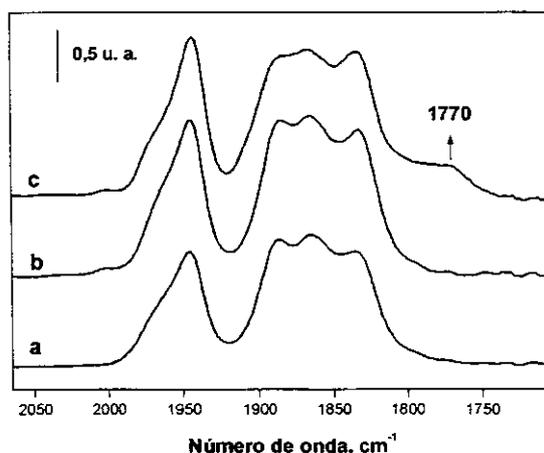


FIGURA 55. Espectros de FTIR, região do ν_{CO} ; (a) $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ ocluído em NaY, (b) $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ e PMe_3 (em excesso) em NaY, (c) b após aquecimento, sob vácuo estático, a $120^\circ C$ por 4 h.

A principal observação é o aparecimento de uma banda larga e de baixa intensidade próximo a 1770 cm^{-1} , podendo indicar a ocorrência de reação do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ com a trimetilfosfina. Entretanto, torna-se difícil uma atribuição razoável do produto formado devido à baixa intensidade e grande alargamento da banda mencionada. O $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em NaY, discutido a seguir, demonstrou ser bem mais reativo do que o mesmo organometálico de cromo.

É interessante notar nos espectros acima que a PMe_3 possui pouco ou nenhum efeito eletrônico sobre o complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ancorado nas supercavidades do zeólito. Estes resultados diferem dos estudos relatados por Pastore e colaboradores^{37, 52} sobre a reação intrazeolítica entre $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e PMe_3 . Como discutido na parte introdutória dessa dissertação, o $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ ancorado em NaY apresenta, no espectro de FTIR, seis bandas correspondentes aos ν_{CO} . A adição de PMe_3 a este sistema proporciona o colapso parcial das seis bandas ν_{CO} , indicando que as moléculas do organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ passam a interagir mais fracamente com os cátions extra-estruturais.

No caso do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$, as interações carbonilas-cátion(s) devem ser, provavelmente, mais fortes do que no sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_6\}\text{-NaY}$, pois as moléculas de PMe_3 não conseguem desancorar o organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ou mesmo influenciar eletronicamente as interações carbonilas-cátion(s).

Semelhantemente à preparação do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY o $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ foi preparado dentro do zeólito a partir dos reagentes $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e C_6H_6 . Após a reação intrazeolítica o sistema foi evacuado por cerca de 1 h a $115\text{ }^\circ\text{C}$ para que o benzeno (colocado em excesso) não coordenado ao metal fosse removido das cavidades do zeólito.

O espectro de FTIR (d), na região dos estiramentos ν_{CO} , da FIGURA 56 foi obtido após aquecimento do $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e C_6H_6 intrazeolíticos e remoção do excesso de C_6H_6 . As bandas situadas em 1937 , 1846 e 1833 cm^{-1} caracterizam o produto $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, também preparado por Brémard e colaboradores.²³ Como esperado, o espectro do $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ assemelha-se ao $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ preparado *in situ*.

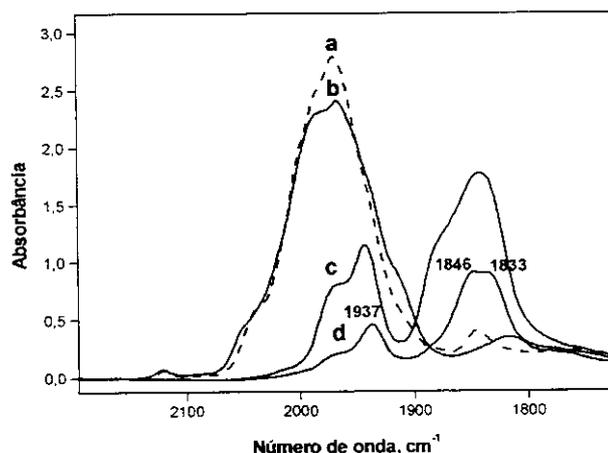


FIGURA 56. Espectros de FTIR, região do ν_{CO} ; (a) $[Mo(CO)_6]$ ocluído em NaY, (b) adição de benzeno, (c) b aquecido, sob vácuo estático, a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, (d) c após aquecimento, sob vácuo dinâmico, a $115\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h.

Em um outro experimento, após a preparação do sistema $\{Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)\}-NaY$, adicionou-se trimetilfosfina à temperatura ambiente. Os espectros de FTIR apresentaram uma clara mudança na região dos ν_{CO} (FIGURA 57). Observa-se uma diminuição das intensidades das bandas em 1934 e 1835 cm^{-1} e o aparecimento de novas bandas em 1905 , 1801 e 1771 cm^{-1} , indicando a presença de carbonilas diferentes daquelas presentes no organometálico $[Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$.

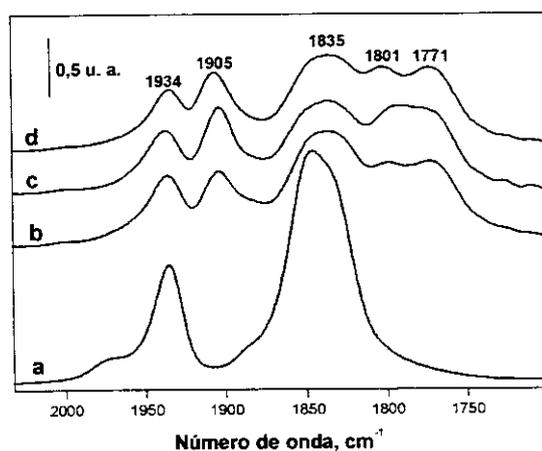


FIGURA 57. Espectros de FTIR, região ν_{CO} ; (a) $[Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ preparado em NaY, (b) adição de PMe_3 e aquecimento, sob vácuo estático, a $95\text{ }^\circ\text{C}$ por 35 min, (c) após obtenção de b o sistema foi mantido sob vácuo estático por 30 h, (d) após obtenção de c o sistema foi aquecido, sob vácuo dinâmico, a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 min.

Ao verificar no espectro de FTIR a região próximo a 1480 cm^{-1} (FIGURA 58), notou-se que, à medida que as novas bandas de carbonila surgiam, aparecia, nesta

região, a banda correspondente aos estiramentos ν_{C-C} do benzeno não complexado ocluído em NaY. Tal fato sugere que a trimetilfosfina quando adicionada ao sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ reage com o centro metálico deslocando o benzeno, formando o produto $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$.

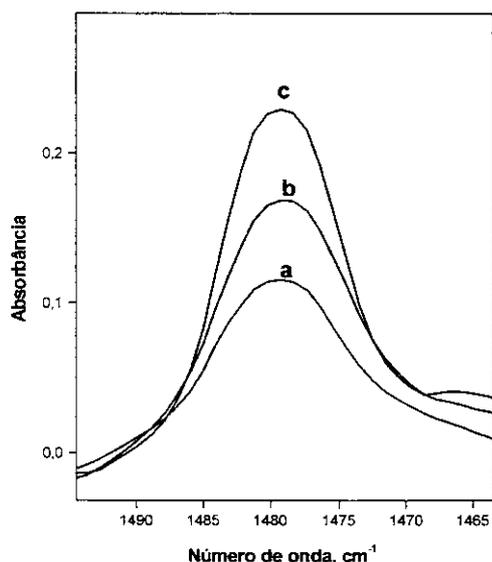


FIGURA 58. Espectros de FTIR, região ν_{C-C} : (a) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ preparado em NaY, (b) adição de PMe_3 e aquecimento, sob vácuo estático, a 95°C por 35 min, (c) após obtenção de b o sistema foi mantido sob vácuo estático por 30 h.

O espectro (a) da FIGURA 58 corresponde ao complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído no zeólito e, portanto, não deveria exibir uma banda em $\sim 1480\text{ cm}^{-1}$ referente aos estiramentos ν_{C-C} do benzeno não complexado. A presença desta banda pode ser devido a resquícios de benzeno, utilizado na reação de obtenção do complexo, ou ainda, ao benzeno resultante de uma possível decomposição de pequena quantidade de $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$.

O fato de que, à medida que novas bandas de carbonila surgem, a banda do benzeno não complexado aumenta em intensidade não é suficiente para caracterizar o produto da reação entre $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e PMe_3 ocluídos em NaY. O ganho de intensidade desta banda, como visto, poderia ser atribuída à decomposição do organometálico ocluído.

Os espectros de FTIR, na região dos ν_{CH} , obtidos durante o monitoramento da reação intrazeolítica entre $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e PMe_3 podem esclarecer melhor qual foi o produto obtido. Estes espectros são apresentados na FIGURA 59. As bandas

exibidas nos espectros são pertencentes aos estiramentos ν_{C-H} dos grupos metila da trimetilfosfina.

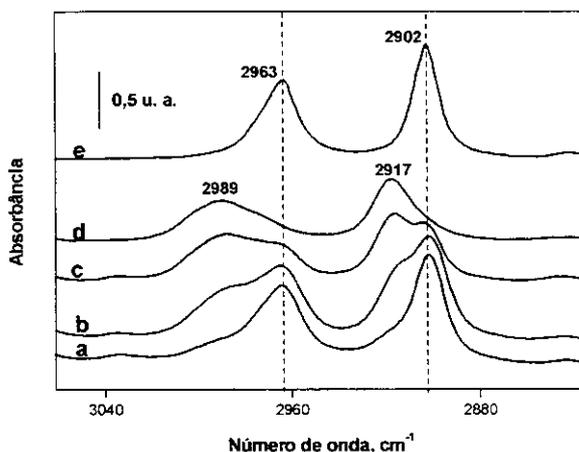


FIGURA 59. Espectros de FTIR, região ν_{C-H} da trimetilfosfina: (a) adição de PMe_3 ao $[Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ preparado em NaY e aquecimento, sob vácuo estático, a $95^\circ C$ por 35 min, (b) após obtenção de a o sistema foi mantido sob vácuo estático por 30 h, (c) após obtenção de b o sistema foi aquecido, sob vácuo dinâmico, a $90^\circ C$ por 45 min, (d) após obtenção de c o sistema foi aquecido, sob vácuo dinâmico, a $115^\circ C$ por 45 min, (e) PMe_3 ocluída no zeólito NaY.

As bandas em 2963 e 2902 cm^{-1} , mostradas no espectro (e) da FIGURA 59 correspondem à trimetilfosfina ocluída nas supercavidades do zeólito.^{77, 78} Após a adição da PMe_3 ao complexo $[Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ e aquecimento, sob vácuo estático, a $95^\circ C$ (FIGURA 59, espectro (a)) observa-se, em relação ao espectro (e), a formação de alargamentos próximos às referidas bandas (2963 e 2902 cm^{-1}). Depois de manter o sistema sob vácuo estático por 30 h pode-se visualizar, com nitidez, duas bandas novas. Uma, mais larga, em 2989 cm^{-1} e outra em 2917 cm^{-1} . Estas bandas podem ser atribuídas à trimetilfosfina complexada no átomo metálico. O deslocamento para maiores números de onda resulta da retirada de densidade eletrônica do átomo de fósforo pelo molibdênio e conseqüente fortalecimento das ligações C-H das metilas da PMe_3 . A observação do espectro (d) FIGURA 59 revela que o tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, remove quase toda PMe_3 não complexada, bandas em 2963 e 2902 cm^{-1} . Entretanto, a molécula complexada no metal, bandas em 2989 e 2917 cm^{-1} , continua presente.

Ozin e colaboradores³⁵ prepararam o complexo $[Mo(CO)_3(PMe_3)_3]$ no zeólito NaY a

partir dos reagentes $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ e PMe_3 . Os espectros de FTIR obtidos apresentaram bandas nas regiões dos $\nu_{\text{C-H}}$ e $\nu_{\text{C-O}}$ muito semelhantes às relatadas nessa dissertação. Portanto, o produto da reação intrazeolítica entre o $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e PMe_3 , pode ser atribuído mais seguramente ao organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$. Tal atribuição está também de acordo com os estudos realizados por Geoffroy.⁷⁹ Segundo este autor, as reações de substituição de carbonilas em complexos do tipo $[\text{M}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-areno})]$ e $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ e W) são, geralmente, produzidas por radiação fotoquímica, enquanto que a substituição de areno pode ser ativada termicamente.

Após a análise e atribuição do produto da reação entre os reagentes $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e PMe_3 no NaY, verificou-se os espectros do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6), \text{PMe}_3\}$ -NaY, na região dos estiramentos C-H da trimetilfosfina (FIGURA 60), a fim de investigar a natureza da pequena quantidade de produto formado. A obtenção do produto $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$ a partir do organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ sugere que o aquecimento do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6), \text{PMe}_3\}$ -NaY resulta no complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$.

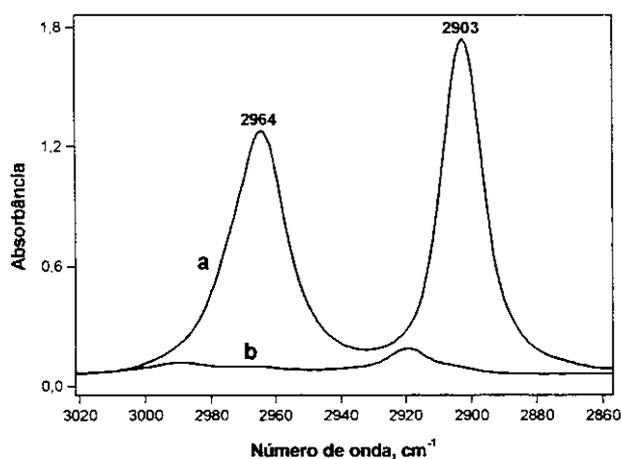


FIGURA 60. Espectros de FTIR, região $\nu_{\text{C-H}}$ da trimetilfosfina: (a) adição de PMe_3 ao $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY, (b) tratamento térmico, sob vácuo dinâmico, a 130°C por 2 h.

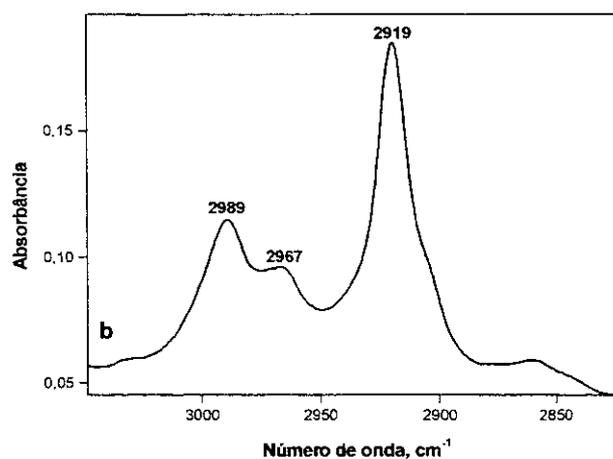


FIGURA 61. Espectro (b) da FIGURA 60 ampliado

O tratamento térmico a 130°C , sob vácuo dinâmico, do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6), \text{PMe}_3\}$ -NaY é suficiente para remover a trimetilfosfina adsorvida nas

supercavidades do zeólito, entretanto, após o aquecimento, ainda pode-se visualizar bandas de ν_{C-H} na região de 2850-3000 cm^{-1} (FIGURA 60, espectro (b)). A observação detalhada destas bandas na FIGURA 61 revela que as mesmas possuem perfis e localização semelhantes às bandas da PMe_3 no organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$.

Apesar dos espectros de FTIR na região ν_{C-O} apresentar apenas uma banda larga e de baixa intensidade em $\sim 1770 \text{ cm}^{-1}$, o comportamento das bandas na região dos ν_{C-H} da PMe_3 indica que o aquecimento do sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6), \text{PMe}_3\}$ -NaY fornece pequena quantidade do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$.

Os organometálicos $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluídos no NaY mostraram reatividades bem diferentes quanto à adição de trimetilfosfina. O primeiro reage levemente, em pequena extensão com a PMe_3 , mediante aquecimento por volta de 130 °C, já o $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ reage apreciavelmente com o mesmo ligante em temperaturas menores. Os experimentos realizados indicaram que o complexo de molibdênio reage com a PMe_3 em temperaturas próximas a 40 °C.

A diferença das reatividades apresentadas pelos complexos $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ frente à adição de trimetilfosfina pode ser explicada em termos da moleza/dureza dos ligantes e dos metais de transição envolvidos. Segundo Zingales e colaboradores,⁸⁰ os metais em complexos do tipo areno-metal-(CO)₃ preferem ligantes que sejam altamente polarizáveis. Fosfinas terciárias podem formar complexos estáveis com ácidos de Lewis⁷⁷. Sob este aspecto, as fosfinas são classificadas como bases moles e de acordo com o princípio de Pearson,⁸¹ reagem mais fortemente com ácidos moles. Devido ao seu maior tamanho, o molibdênio é mais mole do que o cromo e, portanto, a PMe_3 complexa mais facilmente com este metal no organometálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$.

Um fato curioso é que a reação entre $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e PMe_3 no zeólito NaY não é completa, isto é, após diversos tratamentos térmicos ainda se nota a presença do complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ que não reagiu com a PMe_3 (FIGURA 57, espectro (d) bandas em 1934 e 1835 cm^{-1}). A falta de PMe_3 como uma possível causa do baixo rendimento da reação foi desconsiderada, pois este ligante foi adicionado em excesso ao sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}$ -NaY. Parece que o rendimento desta reação intrazeolítica está relacionada com o carregamento (quantidade) do reagente

$[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ no zeólito.

A FIGURA 62 apresenta espectros de FTIR da reação entre $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e PMe_3 obtida a baixo carregamento do reagente $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (cerca 0,2 molécula por cavidade).

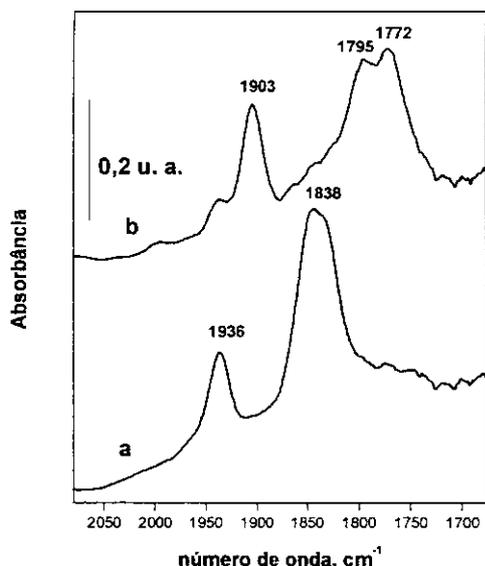


FIGURA 62. Espectros de FTIR, região ν_{CO} . (a) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ preparado em NaY a baixo carregamento; (b) adição de PMe_3 e aquecimento a 95°C por 1 h.

Observa-se que a reação intrazeolítica é quase que completa no caso do reagente $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído a baixo carregamento em NaY, pois as bandas referentes a este complexo após a adição de PMe_3 e aquecimento a 95°C desaparecem quase que completamente (FIGURA 62, espectro (b)).

A substituição do benzeno por três moléculas de PMe_3 dentro das supercavidades do zeólito deve ser dificultada principalmente por problemas espaciais, ou seja, a aproximação de moléculas PMe_3 ao centro metálico pode ser, provavelmente, impedida ou dificultada pelos cátions extra-estruturais, átomos de oxigênio do zeólito e até por outras moléculas de $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$.

4. 3 Encapsulamento de $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em zeólito parcialmente hidratado

Água é um convidado importante nos poros de zeólitos naturais e sintéticos.¹⁸ O conhecimento das interações dessa molécula com a estrutura zeolítica é de grande interesse, pois tal conhecimento é de fundamental importância para o entendimento de aplicações como adsorção, troca iônica e catálise.⁵⁶

Há um grande número de trabalhos na literatura que relatam a oclusão de carbonilos nos zeólitos do tipo faujasita^{8, 23, 32}, onde a total remoção da água das cavidades, antes da oclusão do convidado, é uma etapa comum em todos os trabalhos. Não se conhecem trabalhos que relatam a adsorção de carbonilos em presença de água nos zeólitos X e Y. Propôs-se então, nesta dissertação, um rápido estudo sobre a oclusão do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em zeólito Y parcialmente hidratado.

Todos os experimentos sobre a oclusão do organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nos zeólitos M'Y, discutidos até agora, foram realizados após a desidratação dos hospedeiros sob vácuo dinâmico, segundo o procedimento experimental já descrito. Os experimentos que serão apresentados a seguir foram feitos em zeólitos parcialmente hidratados, denominados ZPH. Utilizou-se essa expressão pois, antes da oclusão dos convidados, esses zeólitos foram apenas submetidos a vácuo dinâmico por 2 h, à temperatura ambiente.

Segundo Ward,⁸² para o zeólito NaY, a desidratação em temperaturas baixas não promove a dessorção de todas as moléculas de água adsorvidas fisicamente. Grande parte dessas moléculas estão ligadas aos oxigênios da rede zeolítica por meio de ligações de hidrogênio.⁸² Após a evacuação a 300 °C, essas moléculas são removidas. Análises de curvas termogravimétricas também indicam que a água adsorvida fisicamente é removida em temperaturas próximas a 250 °C. A dessorção das moléculas de água que estão mais fortemente ligadas ao zeólito ocorre por volta de 380 °C. Essas moléculas possuem interações específicas com os cátions extra-estruturais, que são considerados hidrofílicos.⁸³ Portanto, a adsorção do organometálico nas supercavidades do zeólito Y, apenas tratado em vácuo dinâmico, dá-se em conjunto com moléculas de água.

O complexo foi adsorvido no zeólito NaY parcialmente hidratado utilizando-se dois métodos distintos. O primeiro, como nos experimentos anteriores, por meio de

sublimação do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$, o segundo por impregnação da pastilha com o complexo em diclorometano que foi em seguida evacuada à temperatura ambiente para eliminação do solvente. A FIGURA 63 compara os espectros de FTIR obtidos com o espectro do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY desidratado termicamente.

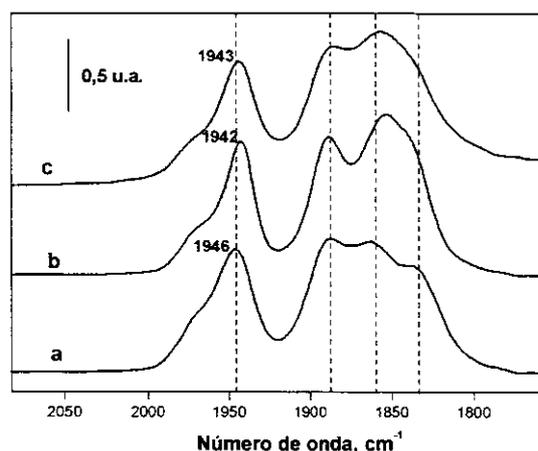


FIGURA 63. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em; (a) NaY desidratado, (b) NaY parcialmente hidratado (impregnado por sublimação) e (c) NaY parcialmente hidratado (impregnado via solução).

Os espectros são bem parecidos, especialmente os pertencentes ao organometálico adsorvido nos ZPH utilizando-se diferentes métodos. No caso do complexo adsorvido via solução de diclorometano é interessante notar que, após a saída das moléculas de solvente por meio de vácuo dinâmico, as interações carbonilas-cátions são praticamente as mesmas do convidado no ZPH impregnado por sublimação. Os espectros do complexo nos ZPH indicam que o ancoramento é interno, isto é, nas supercavidades. Como mostrado anteriormente, o organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ adsorvido na superfície externa do NaA exibe bandas de ν_{CO} em maiores números de onda e que desaparecem no tratamento sob vácuo.

A FIGURA 64 mostra o comportamento da banda de deformação da água (δ_{OH}) em função da adição do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ no ZPH. As sucessivas adições do complexo foram monitoradas pela banda de ν_{CC} do benzeno do complexo.

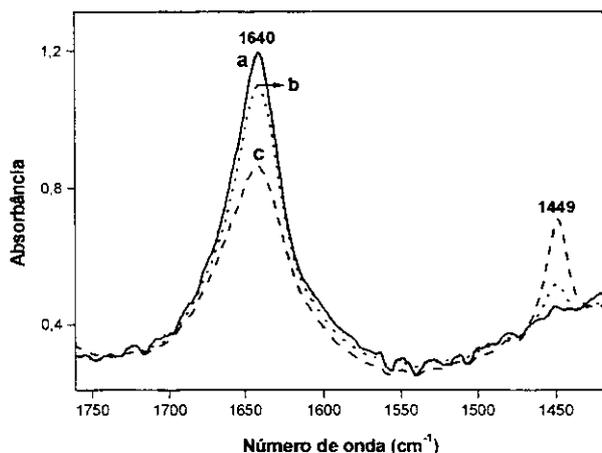


FIGURA 64. Espectro da adsorção do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em NaY parcialmente hidratado na região ν_{CC} do benzeno do complexo e δ_{OH} da água; (a) ZPH, (b) adição do complexo, (c) nova adição do complexo.

Observa-se que, à medida que o organometálico é ocluído ocorre uma diminuição da banda de δ_{OH} correspondente à água. Isto significa que o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ consegue desalojar parte das moléculas de água adsorvidas no zeólito NaY. A banda em 1640 cm^{-1} representa todos os tipos de moléculas de água contida no zeólito, ou seja, nas supercavidades, cavidades sodalitas e duplos anéis de seis membros. O organometálico deve remover apenas parte da água presente nas supercavidades. Esse resultado indica que as interações entre o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ e o NaY são tão ou mais intensas que as interações entre o NaY e água.

Ozin e colaboradores⁷⁰ estudaram a incorporação do ferroceno em NaY e verificaram que no zeólito desidratado, sob vácuo dinâmico, a $100\text{ }^\circ\text{C}$, não ocorre a oclusão deste convidado. Segundo esses autores, o zeólito NaY desidratado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ possui aproximadamente 13 moléculas de água por supercavidade que bloqueiam as entradas das cavidades do hospedeiro. Curiosamente, o complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ possui livre acesso às supercavidades do zeólito Y tratado em vácuo dinâmico a temperatura ambiente.

No ZPH o complexo apresenta duas bandas largas referentes aos estiramentos assimétricos, enquanto que o mesmo convidado exibe, no zeólito desidratado, três bandas nessa região. Os perfis das bandas correspondentes ao modo vibracional simétrico ($\sim 1945\text{ cm}^{-1}$) não se distinguem muito bem entre si, entretanto, observa-se um

pequeno deslocamento dessas bandas nos ZPH para menores números de onda. Este efeito é o oposto do esperado.

Sabe-se que o ZPH possui moléculas de água coordenadas aos cátions das supercavidades. Então, esses cátions recebem densidade eletrônica da água por meio de interações com os oxigênios da mesma e tornam-se menos ávidos por densidade eletrônica. No caso da oclusão de um convidado, observar-se-ia uma menor interação entre os cátions, já coordenados pela água, e esse convidado, pois os cátions compartilhariam a densidade eletrônica da água e do convidado. Portanto, seria de se esperar que o espectro de FTIR do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em ZPH mostrasse um deslocamento da banda referente aos estiramentos simétricos para maiores números de onda em relação ao mesmo convidado ancorado em zeólito desidratado.

Uma hipótese para a não observação de um deslocamento da banda associada aos estiramentos simétricos para maiores números de onda é a substituição de moléculas de água coordenadas aos cátions Na^+ pelo organometálico. Tal afirmação concorda com o concomitante aumento das intensidades das bandas de ν_{CC} do benzeno do complexo e diminuição da intensidade da banda de deformação da água (δ_{OH}) (FIGURA 64), mas não explica o motivo da banda dos ν_{CO} simétricos do complexo em ZPH situar-se em menor número de onda que a mesma banda referente ao convidado ocluído no zeólito desidratado. Além disso, essa hipótese provavelmente não se aplica para o zeólito LiY, pois verificou-se que a banda de água pouco se modifica com a adição do organometálico.

É importante frisar que, apesar dos deslocamentos das bandas de ν_{CO} simétricos do convidado nos ZPH serem pequenos ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$), esses dados foram reproduzidos em todas as repetições desses experimentos. O fato do complexo no zeólito ZPH não apresentar bandas deslocadas para maiores números de onda é por si só um resultado interessante e inesperado.

Infelizmente, o espectro de FTIR não forneceu maiores informações sobre o ligante ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$) pois, na região dos estiramentos CH e CC, não se observou nenhuma diferença significativa entre o complexo ocluído em zeólito desidratado e em ZPH.

Como já discutido e ilustrado na FIGURA 3 da parte introdutória dessa dissertação, os cátions intrazeolíticos no zeólito Y podem estar localizados nas posições SI, SI', SII e SIII. Os cátions do sítios SI' e SII são localizados nas cavidades sodalitas e nas supercavidades, respectivamente. Os cátions do sítios SI localizam-se dentro dos prismas hexagonais. Estudos relatados na literatura⁸⁴ indicam que esses cátions, quando hidratados, apresentam um aumento de mobilidade.

Jelinek e colaboradores,⁸⁴ em seus estudos de ressonância magnética nuclear de dupla rotação do ^{23}Na , verificaram que a adsorção de água no zeólito NaY desidratado proporciona uma desproteção do núcleo de ^{23}Na dos sítios SII e SI'. Essa desproteção, segundo os autores, é resultado da diminuição das interações entre os oxigênios da rede zeolítica e os cátions extra-estruturais. Também foi proposto que, devido à hidratação e se necessário, os cátions Na^+ das cavidades sodalitas podem migrar para as supercavidades.

Essas informações, somadas ao fato da banda referente aos ν_{CO} simétricos do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em ZPH situar-se em números de onda menores ou iguais ao complexo em NaY desidratado, conduzem à proposição razoável de que, apesar dos cátions estarem coordenados à água, eles interagem de forma intensa com as carbonilas, pois interagem mais fracamente com os oxigênios da rede zeolítica.

O efeito discutido acima ocorre apenas no zeólito parcialmente hidratado, pois um aumento considerável do número de moléculas de água no zeólito acarretaria uma alta hidratação dos cátions, que resultaria em uma considerável diminuição das interações entre as carbonilas do organometálico e os cátions Na^+ , e até mesmo um bloqueamento das supercavidades. Verificou-se realmente que, ao permitir a entrada de ar na cela de FTIR após a oclusão do organometálico na pastilha, inicia-se a completa hidratação do zeólito que, por sua vez, proporciona o deslocamento das bandas de ν_{CO} para maiores números de onda. Os espectros apresentados na FIGURA 65 mostram claramente esse efeito.

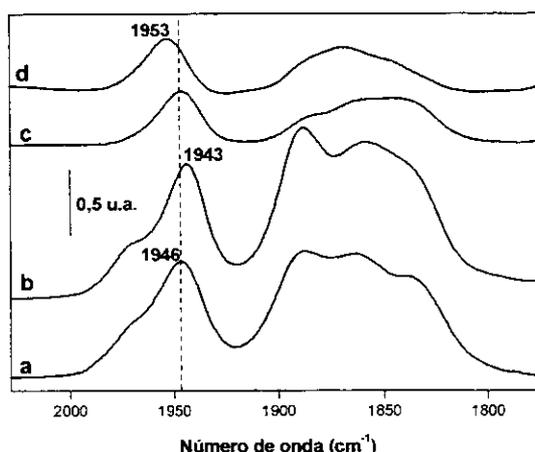
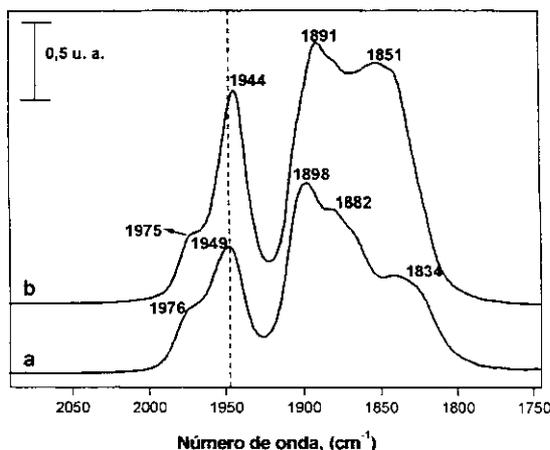


FIGURA 65. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ em; (a) NaY desidratado, (b) NaY parcialmente hidratado, (c) b após exposição ao ambiente por 15 min e (d) b após exposição ao ambiente por 60 min.

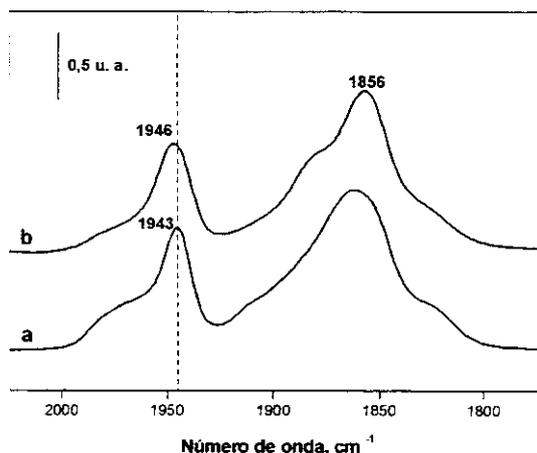
Após permitir a entrada de ar por 60 minutos na cela de FTIR, observa-se (espectro (d) da FIGURA 65) um considerável deslocamento da banda referente aos ν_{CO} simétricos de 10 cm^{-1} para maiores números de onda em relação ao complexo em ZPH. Como os espectros (c) e (d) da FIGURA 65 possuem bandas com menores intensidades que o espectro (b) da mesma FIGURA, deduz-se que a hidratação proporciona a decomposição do complexo. O deslocamento para maiores números de onda revela que o $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído passa a apresentar fracas interações com os cátions intrazeolíticos. As bandas pertencentes aos estiramentos assimétricos perdem definição e originam uma banda larga próxima a 1870 cm^{-1} , indicando o desancoramento do organometálico. Isto pode ser explicado pela alta mobilidade dos cátions extra-estruturais no zeólito hidratado.²³

O organometálico também foi ocluído em LiY parcialmente hidratado (FIGURA 66) e observou-se um efeito semelhante ao do convidado em NaY (ZPH). A banda em 1949 cm^{-1} é deslocada para 1944 cm^{-1} , um deslocamento maior que o observado no NaY parcialmente desidratado. Algumas bandas pertencentes aos estiramentos assimétricos no ZPH são deslocadas para maiores números de onda.



FIGURAS 66. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em; (a) zeólito LiY desidratado e (b) LiY parcialmente hidratado.

A FIGURA 67 apresenta o espectro de FTIR do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em CsY parcialmente hidratado.



FIGURAS 67. Espectros de FTIR do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído em; (a) zeólito CsY desidratado e (b) CsY parcialmente hidratado.

Observa-se, principalmente, um pequeno deslocamento da banda referente aos estiramentos simétricos para maiores número de onda (3 cm^{-1}).

Os deslocamentos dos ν_{CO} simétricos do $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nos zeólitos NaY e LiY parcialmente hidratados podem ser interpretados como uma tendência pois são pequenos, cerca de 4 cm^{-1} . No caso do complexo no zeólito CsY, esse deslocamento ou tendência é oposto aos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ e $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-LiY}$

parcialmente hidratados. A diferença destas tendências, isto é, menores números de onda dos ν_{CO} simétricos no LiY e NaY e maiores números de onda no CsY, provavelmente, está relacionada com os tipos de interações entre as moléculas de água intrazeolítica e os cátions extra-estruturais.

Segundo Yang e colaboradores,⁵⁶ cátions com maiores potenciais iônico coordenam-se mais fortemente à água. Gabelica e colaboradores⁸⁵ verificaram, em seus estudos de síntese de zeólitos, que cátions menores podem ordenar as moléculas de água e aumentar a habilidade de formarem estruturas. Cátions maiores não se ajustam bem nestas estruturas e desordenam as moléculas de água.⁸⁶

Como já discutido, os cátions extra-estruturais do ZPH possuem uma menor interação com os oxigênios da rede zeolítica devido a suas interações com a água, e por isso o $[Cr(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)]$ nos zeólitos NaY e LiY parcialmente hidratados apresenta pequenos deslocamentos dos ν_{CO} simétricos para menores números de onda. No caso do CsY parcialmente hidratado, a coordenação e o arranjo dos cátions com as moléculas de água não devem ser tão intensas quanto nos zeólitos LiY e NaY a ponto de enfraquecer as interações com os oxigênios da rede e fortalecer as interações carbonilas-cátions.

5. Conclusão

O organometálico $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ ocluído nos zeólitos M'Y apresentou, no espectro de FTIR, no mínimo três bandas correspondentes aos estiramentos ν_{CO} que foram atribuídas a diferentes sítios de ancoramento dentro das supercavidades (TABELA 2). Parte das moléculas do complexo, quando sublimadas em uma pastilha de CsY, adsorvem na superfície e, mediante o aumento de temperatura, sofrem migração para as supercavidades onde são ancoradas em apenas um sítio. As interações cátion-(s) carbonilas mostraram-se semelhantes para os cátions H^+ , Li^+ , Na^+ e Cs^+ , apesar destes possuírem potenciais iônicos distintos.

A incorporação do organometálico a baixo, médio e alto carregamento revelou que, para o NaY os sítios de ancoramentos nas supercavidades são quase que igualmente favorecidos, enquanto que nos zeólitos LiY e HY os sítios de menor estabilidade térmica possuem maior população apenas em carregamentos médio e alto.

O tratamento térmico dos sistemas $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-M'Y}$ proporciona a total decomposição do complexo gerando C_6H_6 , CO e Cr, diferentemente do que se observa em outros zeólitos.⁵³ Com exceção do $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ aquecido sob vácuo estático, a decomposição do convidado ocluído ocorre com velocidades maiores no sítios de ancoramentos que possuem interações cátion-carbonila mais fracas.

Os espectros de FTIR obtidos para o sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$, preparado pela reação entre $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ e C_6H_6 , mostram que o organometálico ancora predominantemente nos sítios I e III (TABELA 2).

Adição de trimetilfosfina ao sistema $\{\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ e seu posterior aquecimento ocasionou, no espectro de FTIR, o aparecimento de uma banda de ν_{CO} larga e de baixa intensidade próxima a 1770 cm^{-1} . O sistema $\{\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\}\text{-NaY}$ mostrou-se bem mais reativo. Neste caso, a presença de trimetilfosfina proporciona, no espectro de FTIR, o nítido aparecimento de novas bandas que foram atribuídas ao complexo $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)_3]$.

Inesperadamente, os resultados obtidos para a oclusão do complexo $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ nos zeólitos NaY e LiY parcialmente hidratados indicam que as interações cátions-carbonilas são semelhantes ou até mais intensas que nos zeólitos desidratados termicamente.

6. Referências bibliográficas

- ¹ D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2^a ed, Oxford University Press, 1994, Oxford.
- ² J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4^a ed, Harper Collins College Publishers, 1993, New York.
- ³ P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, 1975, London.
- ⁴ D.F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* 1975, **94**, 259.
- ⁵ P. Braunstein, D Cauzzi, G.E. Predieri, A. Tiripiccho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, **2**, 229.
- ⁶ B. Corain, M. Basato, M. Zecca, G. Braca, A. M. R Galleti, S. Lora, G. E. Palma, E. Guglielminotti, *J. Mol. Catal.* 1992, **73**, 23.
- ⁷ K. P. Reddy, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 2845, e referências citadas.
- ⁸ D. C. Bailey, S. H. Langner, *Chem. Rev.* 1981, **81**, 109.
- ⁹ R. F. Howe, *Inorg. Chem.* 1976, **15**, 486.
- ¹⁰ W. M. Shirley, C. A. Powers, J. S. Frye, *Inorg. Chem.* 1991, **30**, 4182, e referências citadas.
- ¹¹ G. Hunter, T. C. H. Rochester, A. G. Wilkinson, J. Paton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, **92**, 4763.
- ¹² G. Hunter, T. C. H. Rochester, A. G. Wilkinson, J. Paton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, **92**, 5093.
- ¹³ G. Hunter, T. C. H. Rochester, A. G. Wilkinson, J. Paton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1997, **93**, 1205.
- ¹⁴ G. Hunter, C. H. Rochester, A. J. Wilkinson, J. Paton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1996, **92**, 4763.
- ¹⁵ F. J. Karol, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1984, **26**, 557.
- ¹⁶ G. P. Gianneto, *Zeólitas*, EdIT, 1989, Caracas.
- ¹⁷ L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry An introduction*, Chapman & Hall, 1995, New York..
- ¹⁸ Beta, H. Böhlig, B. Hunger, *Thermochim. Acta.* 2000, **361**, 61.
- ¹⁹ D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*, Wiley, 1974, New York..
- ²⁰ R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude, W. M. Meier, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, **195**
- ²¹ C. V. McDaniel, P. K. Maher, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, J. Rabo Ed, Washington.
- ²² G. A. Ozin, D. M. Haddleton, C. J. Gil, *J. Phys. Chem.* 1989, **93**, 6710.
- ²³ C. Brémard, *Cord. Chem. Rev.* 1998, **178 - 180**, 1647.
- ²⁴ W. M. Meier, D. H. Olson, S. C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Int. Zeolite Assoc., Butterworth-Heinemann, 1996 London.
- ²⁵ E. M. Flanigen, J. C. Jansen, S. T. Wison, H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Eds.), *Introduction of Zeolite Science and Practice*, Elsevier, 1991, Amsterdam.
- ²⁶ H. Koller, A. R. Overweg, R. A. Santen, J. W. Haan, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1754.
- ²⁷ R. M. Barrer, *Nature*, 1949, **164**, 112.

-
- ²⁸ G. A. Ozin, S. Özkar, *Chem. Mater.* 1992, **4**, 511.
- ²⁹ D. B. Tkatchento, G. Coudurier, *Inorg. Chem.* 1979, **18**, 558.
- ³⁰ D. B. Tkatchento, G. Coudurier, H. Mozzanegg, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1980, **5**, 309.
- ³¹ R. P. Zerger, K. C. Macmahon, M. D. Seltzer, R. D. Michael, S. L. Suib, *J. Catal.* 1986, **99**, 498.
- ³² G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.* 1989, **89**, 1749.
- ³³ G. A. Ozin, S. Özkar, R. P. Prokopowicz, *ACS. Chem. Res.* 1992, **25**, 553.
- ³⁴ C. Brémard, G. Ginestet, M. L. Maire, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 12724.
- ³⁵ S. Özkar, G.A. Ozin, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 9575.
- ³⁶ G.A. Ozin; S. Özkar; e P. M. Macdonald, *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 6939. G.A. Ozin; e S. Özkar; *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 7556.
- ³⁷ G.A. Ozin, S. Özkar, H.O. Pastore, A.J. Pöe, E.J.S Vichi, *ACS. Symp. Ser.* 1992, **499**, 313.
- ³⁸ G.A. Ozin, S. Özkar, H.O. Pastore, A.J. Pöe, E.J.S Vichi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 141.
- ³⁹ M. Coddington, R. F. Howe, Y. S. Yong, K. Asakura e Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, **86**, 1015.
- ⁴⁰ C. Brémard, G. Ginestet, J. Laureyns, M. Le Maire, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 9274.
- ⁴¹ C. L. Tway, T. M. Aple, *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 2885.
- ⁴² K. Moller, T. Bein, S. Özkar, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 5476.
- ⁴³ Y. Okamoto, T. Imanaka, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 3700 e referências citadas.
- ⁴⁴ W. Shirley, N. Abdul-Manan, J. S. Frye, *Inorg. Chem.* 1988, **27**, 3846.
- ⁴⁵ W. Shirley, C. A. Powers, C. L. Tway, *Colloids and Surfaces*, 1990, **45**, 57.
- ⁴⁶ S. Abdo, R. F. Howe, *J. Phys. Chem.* 1983, **87**, 1713.
- ⁴⁷ Y. You-Sing and R.F. Howe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, **82**, 2887.
- ⁴⁸ C. Brémard, C. Depecker, H. Des Grousilliers, P. Legrand, *Appl. Spectrosc.* 1991, **45**, 1278.
- ⁴⁹ C.W. Bauschlicher, Jr. and P.S. Bagus, *J. Phys. Chem.* 1984, **81**, 5889.
- ⁵⁰ B. Folkesson and R. Larsson. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1990, **81**, 5889.
- ⁵¹ J. Li, G. Schreckenbach and T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 1994, **98**, 4838.
- ⁵² H. O. Pastore, G.A. Ozin and A.J. Poë, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 1215.
- ⁵³ W. Shirley, S. P. Scoville, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, **37**, 271.
- ⁵⁴ Y. Huang, R. Poissant, *Langmuir*, 2002, **18**, 5487.
- ⁵⁵ H. S. Sherry, *Molecular Sieve Zeolites I*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1971.
- ⁵⁶ S. Yang, A. Navrotsky, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, **37**, 175.
- ⁵⁷ R. M. Barrer, D. J. Ward, L. V. C. Rees, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968, **30**, 3333.
- ⁵⁸ P. P. Lai, L. V. C. Rees, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1976, **72**, 1809.
- ⁵⁹ J. Godber, M. D. Baker, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem.* 1989, **93**, 1409.
- ⁶⁰ A. Malek, G. A. Ozin, P. M. Macdonald, *J. Phys. Chem.* 1996, **100**, 1662.
- ⁶¹ J. Li, G. A. Ozin, S. Özkar, *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 4463.
- ⁶² D. H. Olson, E. Dempsey, *J. Catal.* 1969, **13**, 221.
- ⁶³ R. V. Ballmoos, J. B. Higgínus, *Zeolites*, 1990, **10**, 395, S.

-
- ⁶⁴ P. Corradini, G. Allegra, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, **81**, 2271.
- ⁶⁵ J. Fabien, D. P. Vercauteren, S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8768.
- ⁶⁶ D. M. Adans, R. E. Christopher, D. C. Stevens, *Inorg. Chem.* 1975, **14**, 1562.
- ⁶⁷ D. M. Adams, A. Squire, *J. Chem Soc. (A)*, 1970, **6**, 814
- ⁶⁸ W. Wang, P. Jin, Y. Liu, J. Lin, Y. She, K. Fu, *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 1278.
- ⁶⁹ S. P. Arnesen, H. M. Seip. *Acta Chim. Scand.* 1966, **20**, 2711.
- ⁷⁰ G. A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.* 1989, **93**, 878.
- ⁷¹ G. A. Ozin, S. Özkar, L. McMurray, *J. Phys. Chem.* 1990, **94**, 8289.
- ⁷² M. D. Baker, G. A. Ozin, G. Godber, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1985, **27**, 591.
- ⁷³ T. E. Bitterwolf, *Polyhedron*, 1988, **7**, 1377.
- ⁷⁴ W. Wang, P. Jin, Y. Liu, J. Lin, Y. She, K. Fu, *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 1278.
- ⁷⁵ A. Mallmann, D. Barthomeuf, *Zeolites*, 1988, **8** 292.
- ⁷⁶ J. A. Connor, H. A. Skinner, Y. Virmani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1973, **69**, 1218.
- ⁷⁷ J. H. Lunsford, W. P. Rothwell, W. Shen, *J Am Chem Soc.* **1985**, 107, 1540.
- ⁷⁸ R. A. Schoonheydt, D. V. Wouwe, H. Leerman, *Zeolites*, 1982, **2**, 109.
- ⁷⁹ G. L. Geoffroy, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, 1979, New York.
- ⁸⁰ F. Zingales, A. Chiesa, F. Basolo, *J. Am. Chem Soc.* 1966, **88**, 2707.
- ⁸¹ R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, **85**, 3533.
- ⁸² J. W. Ward, *J. Phys. Chem.* 1968, **72**, 4211.
- ⁸³ J. C. Möise, J. P. Bellat, A. Méthivier, *Micropor. Mesopor. Mater.* 2001, **43**, 91.
- ⁸⁴ R. Jelinek, S. Özkar, H.O. Pastore, A. Malek, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 563.
- ⁸⁵ Z. Gabelica, N. Blom, E. G. Derouane, *Appl. Catal.* 1983, **5**, 227.
- ⁸⁶ M. Tubino, E. J. S. Vichi, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1981, **4**, 1064.