

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

REAÇÕES DE CROMOHEXACARBONILA

SUPORTADO EM ALUMINA- $\gamma$

JOÃO HENRIQUE ZIMNOCH DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química.

PORTO ALEGRE, SETEMBRO DE 1989

## AGRADECIMENTOS

Em especial, à Profª Drª *Ione Maluf Baibich*, idealizadora e orientadora desta tese, pela oportunidade deste trabalho, que tanto contribuiu em meu amadurecimento científico; por sua dedicação e incentivo e, sobretudo, por sua amizade sempre demonstrados.

Aos professores *Annelise E. Gerbase*, Drª *Michele O. de Souza* e Dr. *Roberto F. de Souza*, pelo apoio, incentivo e sugestões que em muito contribuíram na execução deste trabalho.

Aos colegas, *Adriano Lisboa Monteiro*, *Regina Buffon*, *Ricardo Gomes da Rosa* e *Silvia Dani*, pela valiosa contribuição, amizade e companheirismo destes últimos anos.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação, pela formação adquirida no decorrer do Curso de Mestrado em Química da UFRGS.

A *Leslie Roesler*, pela paciência, dedicação e capricho, demonstrados na confecção das figuras.

Ao *CNPq*, pela bolsa concedida.

A *todos aqueles*, que de uma forma ou outra, contribuíram em minha formação e na conclusão desta tese.

## SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	VIII
ABSTRACT .....	IX
LISTA DE FIGURAS .....	X
LISTA DE TABELAS .....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS .....	XIV
1 — INTRODUÇÃO .....	1
2 — FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	2
2.1 — Introdução .....	2
2.2 — Aplicação da Teoria de Grupo à Espectroscopia Infra vermelho .....	4
2.3 — As Carbonilas Metálicas do Grupo VI B .....	8
2.4 — A Ligação Química das Carbonilas Metálicas .....	9
2.5 — Os Ligantes Trivalentes do Grupo V A .....	13
2.6 — Reações de Substituição .....	17
2.6.1 — Via Térmica .....	17
2.6.2 — Via Fotoquímica .....	21
2.7 — Reações das Carbonilas Metálicas Suportadas do Gru- po VI B .....	30

	Página
3 — PARTE EXPERIMENTAL .....	38
3.1 — Reagentes .....	38
3.2 — Equipamento .....	39
3.3 — Procedimento .....	39
3.3.1 — Ativação da Alumina- $\gamma$ .....	39
3.3.2 — Impregnação do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .....	40
3.3.3 — Impregnação da $\text{PPh}_3$ .....	41
3.4 — Reações Fotoquímicas .....	42
3.4.1 — Reação do $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ com L [ $\text{L} = \text{PPh}_3$ , $\text{AsPh}_3$ , $\text{SbPh}_3$ e $\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ ] .....	43
3.4.2 — Reação da $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ e $\text{Cr}(\text{CO})_6$ .....	44
3.4.3 — Reação de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ e L [ $\text{L} = \text{PPh}_3$ , $\text{AsPh}_3$ , $\text{SbPh}_3$ e $\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ ] .....	44
3.4.4 — Reação homogênea do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ com L [ $\text{L} = \text{PPh}_3$ , $\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ e $\text{SbPh}_3$ ] .....	45
4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
4.1 — Impregnação do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sobre Alumina- $\gamma$ .....	46
4.2 — Impregnação da $\text{PPh}_3$ em Alumina- $\gamma$ .....	51
4.3 — Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ com $\text{PPh}_3$ ...	55
4.4 — Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ com $\text{P}(\text{O}^i\text{Ph})_3$ ..	66
4.5 — Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ com $\text{AsPh}_3$ ..	66
4.6 — Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ com $\text{SbPh}_3$ ..	73
5 — CONCLUSÕES .....	79
6 — REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre abril/87 e março/89, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Profª Drª Ione Maluf Baibich, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto, e julgado adequado para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA pelo orientador e pela banca examinadora composta dos seguintes membros:

Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro  
Instituto de Química - Araraquara - UNESP

Prof. Drª Michèle Oberson de Souza  
Instituto de Química - U.F.R.G.S.

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza  
Instituto de Química - U.F.R.G.S.

## RESUMO

O presente trabalho trata do estudo comparativo das reações fotoquímicas ( $\lambda > 280$  nm) de substituição do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  com ligantes do Grupo V A ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  e  $\text{SbPh}_3$ ) em presença de Alumina- $\gamma$ . O acompanhamento da reação deu-se através de monitoramento das bandas de estiramento das carbonilas no IV, nas fases sólida (alumina) e líquida (pentano).

Para  $L = \text{PPh}_3$  e  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , obteve-se a espécie  $\text{Cr}(\text{CO})_5L$ , em solução, e a espécie *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4L_2$ , impregnada sobre a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$ . Com a diminuição do ângulo de cone de L ( $\text{AsPh}_3$  e  $\text{SbPh}_3$ ), observou-se uma crescente diminuição da estereoespecificidade da reação, obtendo-se uma mistura de espécies mono- e dissubstituídas *cis* e *trans*.

A partir dos resultados obtidos, um mecanismo para as reações pode ser proposto.

## A B S T R A C T

The present work deals with the comparative study of the photochemical substitution reactions ( $\lambda > 280$  nm) of  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  with ligands from Group V A ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$ ,  $\text{AsPh}_3$  and  $\text{SbPh}_3$ ) in presence of  $\gamma$ -Alumina. The reaction was followed by monitoring the carbonyl stretching bands in the infrared region from both the solid (alumina) and liquid (pentane) phases.

For  $\text{L} = \text{PPh}_3$  and  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , the species  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ , in solution, and *trans* -  $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$ , impregnated in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  were obtained. It was observed a reduction of the reaction stereoespecificity as L was changed from  $\text{PPh}_3$  to  $\text{SbPh}_3$ . This effect was attributed to the cone angle decrease. In this way, a mixture of mono- and disubstituted *cis* and *trans* species were obtained.

From the results, a mechanism for the reactions could be proposed.

## LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 — Representação da ligação múltipla M - CO .....	10
Figura 2.2 — Ângulo de cone - Ligante simétrico .....	15
Figura 2.3 — Ângulo de cone - Ligante assimétrico .....	16
Figura 2.4 — Formas de Alumina .....	31
Figura 2.5.a — Sítios ácidos de Brønsted da Alumina .....	32
Figura 2.5.b — Sítios ácidos de Lewis da Alumina .....	33
Figura 3.1 — Sistema para impregnação do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ em $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ ..	40
Figura 3.2 — Reator Fotoquímico .....	42
Figura 4.1 — Espectro IV da $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ , em nujol .....	47
Figura 4.2 — Espectro IV de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ , em nujol .....	48
Figura 4.3.a — Representação da interação carbonila - sítio á- cido .....	49
Figura 4.3.b — Representação da molécula de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dentro de um poro .....	49
Figura 4.4 — Espectro IV de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ em pentano .....	50
Figura 4.5 — Espectro IV de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ , em nujol, com ati- vação fotoquímica .....	52

	Página
Figura 4.6 — Espectro IV de $\text{PPh}_3$ , em pentano .....	53
Figura 4.7 — Espectro IV de $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ , em nujol .....	54
Figura 4.8 — Monitoramento por IV da reação fotoquímica $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{PPh}_3$ ; (a) em solução de pentano; (b) em $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ (nujol) .....	57
Figura 4.9 — Representação das interações das espécies: (a) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) <i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e (c) <i>trans</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	59
Figura 4.10 — Espectro IV da reação fotoquímica $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{PPh}_3$ , em meio homogêneo (pentano); (t = 60 min) .....	61
Figura 4.11 — Espectro IV de <i>trans</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ , em nujol.	63
Figura 4.12 — Espectro IV da reação fotoquímica $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{Cr}(\text{CO})_6$ ; fase líquida (pentano); (t = 2 horas) .	64
Figura 4.13 — Espectro IV da reação fotoquímica $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{Cr}(\text{CO})_6$ ; fase sólida (alumina), em nujol; (t = 2 horas) .....	65
Figura 4.14 — Espectro IV da reação fotoquímica $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{P}(\text{OPh})_3$ ; fase líquida (pentano); (t = 20 min)	67
Figura 4.15 — Espectro IV da reação fotoquímica $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{P}(\text{OPh})_3$ ; fase sólida (alumina), em nujol; (t = 30 min) .....	68
Figura 4.16 — Espectro IV da reação fotoquímica $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{P}(\text{OPh})_3$ , em meio homogêneo (pentano); (t = 2h 30 min) .....	69

- Figura 4.17 — Monitoramento por IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{AsPh}_3$ ; (a) em solução de pentano; (b) em  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  (nujol) ..... 70/71
- Figura 4.18 — Monitoramento por IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{SbPh}_3$ ; (a) em solução de pentano; (b) em  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  (nujol) ..... 74/75
- Figura 4.19 — Espectro IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{SbPh}_3$  em meio homogêneo (pentano); ( $t = 60$  min) ..... 78

## LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 2.1 — Estruturas de Metal-Carbonilas do Grupo VI B ....	7
Tabela 4.1 — Freqüências de estiramento da carbonila para o Cr(CO) <sub>6</sub> e seus derivados .....	56

## LISTA DE ABREVIATURAS

ads = adsorvido

Bu = butila

DL<sub>50</sub> = dose letal; dose que é letal a 50% da população testada

Et = etila

Fig. = figura

h = constante de Planck

IV = infravermelho

L = ligante

M = metal

N = nujol

oct = octaédrico

Ph = fenila

R = alquila

RMN = ressonância magnética nuclear

S = solvente

tet = tetraédrico

UV = ultravioleta

XPS = espectroscopia fotoeletrônica de raio-X

$\lambda$  = comprimento de onda

**Observação:** A seguinte convenção foi empregada para a designação das intensidades das bandas em Infravermelho:

m = média  
s = forte  
sh = ombro  
vs = muito forte  
w = fraca

## 1 — INTRODUÇÃO

Desde sua síntese nas décadas de 20 e 30 deste século, os metais-carbonilas do Grupo VI B despertaram grande interesse, dada a sua elevada simetria, o que possibilitaria uma melhor compreensão de fenômenos relacionados não apenas com estruturas octaédricas, mas com sistemas mais complexos.

Inúmeros trabalhos envolveram reações térmicas com os mais diversos ligantes, empregando as mais variadas técnicas de análise. Uma gama de produtos derivados das hexacarbonilas do Grupo VI B pode ser assim, então, obtida. Na década de 60, com a já descoberta da fotossensibilidade desses compostos, deu-se o início de uma série de trabalhos, empregando radiação ultravioleta (e mais recentemente, laser) com o intuito de uma melhor compreensão do mecanismo e da cinética, bem como da identificação das espécies subcarbonilas geradas nestas reações de substituição.

Assim sendo, verifica-se que já foram feitos estudos, envolvendo reações de substituição dos metais-carbonilas  $d^6$ , tanto via térmica, como via fotoquímica. Entretanto, apesar do advento das técnicas de imobilização de organometálicos sobre suportes, nenhum estudo destas reações foi realizado, par

tindo de  $M(CO)_6$  suportado. Na verdade, os trabalhos citados na literatura, empregando as carbonilas metálicas do Grupo VI B em suportes (em geral, inorgânicos) limitaram-se ao estudo das espécies, geradas após ativação térmica (na maioria dos casos, óxidos ou partículas metálicas dispersas), assim como sua atividade catalítica frente a determinadas reações.

Neste trabalho, tem-se como objetivo o estudo dos produtos gerados na reação fotoquímica do  $Cr(CO)_6$ , impregnado em Alumina- $\gamma$ , em presença de ligantes trivalentes do Grupo V A, a partir do monitoramento das bandas de estiramento das carbonilas em Espectroscopia Infravermelha. Para tal, foram estudados os ligantes  $PPh_3$ ,  $AsPh_3$ ,  $SbPh_3$  e  $P(OPh)_3$ .

A partir dos resultados obtidos, foi possível sugerir um provável mecanismo para a reação.

## 2 — FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 — Introdução

Os primeiros estudos das reações de substituição, envolvendo carbonilas metálicas octaédricas do Grupo VI B e ligantes trivalentes do Grupo V A datam do final de década de cinquenta. A mudança de cor, que em geral acompanha tais reações, aliada à presença de intensas bandas de absorção no infravermelho, na região de estiramento das carbonilas, permitem o estudo e a determinação espectroscópicas das espécies subcarbonilas formadas no decorrer da reação.

Em geral, os espectros de carbonilas metálicas apresentam uma ou mais bandas intensas na região entre 2200 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem ao estiramento carbono-oxigênio da carbonila ligada ao metal. Tais estiramentos são extremamente sensíveis ao meio e apresentam um grande número de interações. Desta forma, enquanto o número de bandas e suas intensidades relativas fornecem informações referentes à estrutura, as frequências das mesmas permitem conhecer a disponibilidade eletrônica da molécula.

Para uma melhor compreensão a avaliação de dados espectroscópicos, constantes na literatura e obtidos nesta tese, é conveniente abordar alguns tópicos referentes à Teoria de Grupo e sua aplicação à espectroscopia vibracional, antes de passar propriamente às reações de substituição em metais-carbonilas.

## 2.2 — Aplicação da Teoria de Grupo à Espectroscopia Infravermelho

As moléculas, assim como os objetos em geral, podem ser classificados, quanto a sua simetria, em grupos pontuais. Estes grupos pontuais representam o conjunto de todas as operações de simetria, distintas e aplicáveis a uma molécula. Desta forma, trata-se de suas propriedades através da **Teoria de Grupo**, o que permite um tratamento algébrico simplificado, a partir de relações geométricas.

A classificação de moléculas segundo grupos pontuais não será discutida aqui, pois encontra-se muito bem explicada na literatura<sup>(1-5)</sup>.

Ao discutir as propriedades de simetria das moléculas em termos de sua geometria, está se tratando apenas com propriedades estáticas. Para poder analisar propriedades dinâmicas das moléculas, faz-se necessário verificar isoladamente se cada propriedade é simétrica ou antissimétrica em relação

a cada operação aplicável à estrutura, o que dá origem às representações irreduzíveis ou de simetria de determinado grupo pontual.

A passagem de luz por uma molécula gera distúrbios transitórios em sua nuvem eletrônica. Caso houver uma mudança na polarizabilidade eletrônica de uma molécula, tal vibração é dita ativa no Raman. Por outro lado, se esta vibração causar uma mudança no momento dipolar, ela é dita ativa no infravermelho. Tanto a mudança na polarizabilidade, quanto no momento dipolar são propriedades dinâmicas da molécula e, portanto, podem ser representadas pelas representações irreduzíveis.

Uma vibração é permitida ou ativa na espectroscopia infravermelho se:

$$\int \Psi^0 \cdot \hat{M} \cdot \Psi^* \cdot d\zeta \neq 0 \quad (2.1)$$

onde:  $\Psi^0$  é a equação de onda no estado vibracional inicial  
 $\Psi^*$  é a equação de onda no estado vibracional excitado  
 $\hat{M}$  é o momento dipolar eletrônico  
 $d\zeta$  é o elemento de volume

Esta equação pode ser tratada por Teoria de Grupo. Cada termo encontra-se relacionado com uma propriedade dinâmica da molécula e, portanto, pode ser representado por uma representação irreduzível. A função de onda vibracional fundamental  $\Psi^0$  corresponde sempre a uma representação totalmente

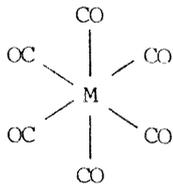
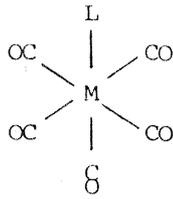
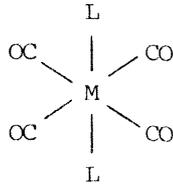
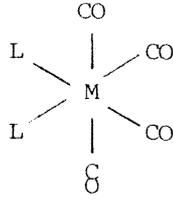
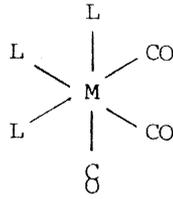
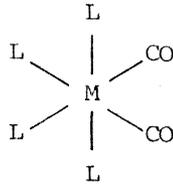
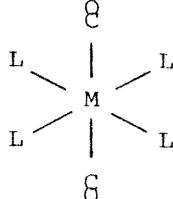
simétrica, pois é uma função quadrática. O momento dipolar eletrônico  $\hat{M}$  pode ser representado por um vetor, pertencendo, assim, às representações irredutíveis das coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ . A função de onda  $\Psi^*$  representa o modo vibracional considerado. Somente quando o produto direto das três representações irredutíveis da integral acima mencionada, pertencer a uma representação irredutível totalmente simétrica, o modo vibracional considerado será ativo no infravermelho.

De maneira análoga, pode-se determinar as bandas ativas no Raman.

Recentemente <sup>(6-8)</sup>, considerações teóricas, aplicadas a dados experimentais, permitiram o estudo de distorções na simetria e estrutura das moléculas. A construção de novas tabelas, contendo os modos vibracionais proibidos, foi efetuada, considerando distorções que levam à relaxação das regras de seleção.

A tabela 2.1 relaciona a simetria molecular de diversas carbonilas metálicas octaédricas com os modos de vibração  $\nu(\text{CO})$  e respectivas atividades no Raman e infravermelho.

Tabela 2.1 — Estruturas de Metal-Carbonilas do Grupo VI B

	Molécula	Simetria Molecular	Modos de Vibração	Atividade
$M(CO)_6$		$O_h$	$A_{1g}$ $E_g$ $T_{1u}$	Raman Raman Infravermelho
$M(CO)_5L$		$C_{4v}$	$A_1^1$ $A_1^2$ $B_1$ $E$	Infravermelho e Raman Raman Infravermelho e Raman
<i>trans</i> - $ML_2(CO)_4$		$D_{4h}$	$A_{1g}$ $B_{1g}$ $E_u$	Raman Raman Infravermelho
<i>cis</i> - $ML_2(CO)_4$		$C_{2v}$	$A_1^1$ $A_1^2$ $B_1$ $B_2$	Todas são ativas no Raman e Infravermelho
<i>cis</i> - $ML_3(CO)_3$		$C_{3v}$	$A_1$ $E$	Infravermelho e Raman
<i>cis</i> - $ML_4(CO)_2$		$C_{2v}$	$A_1$ $B_1$	Infravermelho e Raman
<i>trans</i> - $ML_4(CO)_2$		$D_{4h}$	$A_{1g}$ $A_{2u}$	Raman Infravermelho

### 2.3 — As Carbonilas Metálicas do Grupo VI B

As carbonilas metálicas do Grupo VI B,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  e  $\text{W}(\text{CO})_6$  são estruturas octaédricas, hexacoordenadas, diamagnéticas, incolores<sup>(9-12)</sup> e extremamente tóxicas ( $\text{Cr}(\text{CO})_6$ :  $\text{DL}_{50} = 100 \text{ mg/kg}$ )<sup>(13)</sup>.

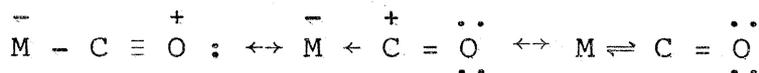
Um dos primeiros estudos espectroscópicos destes compostos coube a Sheline<sup>(14)</sup>, no qual atribuiu uma estrutura de bipirâmide tetragonal de simetria  $D_{4h}$ , fazendo-se, desta forma, distinção entre as carbonilas equatoriais e axiais. Cinco anos mais tarde, em comparação a dados referentes a outras carbonilas metálicas, Sternberg et alii<sup>(15)</sup> previram que o  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  deveria apresentar uma única banda intensa na região de estiramento das carbonilas, o que, de acordo com a Teoria de Grupo, implicava em uma simetria octaédrica  $O_h$  (ou, em outras palavras, indicava que as seis carbonilas eram equivalentes), ao contrário do que havia sido anteriormente atribuído ao  $\text{W}(\text{CO})_6$ . Em publicação posterior, o mesmo autor confirmou a estrutura octaédrica a partir de espectro de infravermelho obtido: uma única banda intensa em  $2000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>(16)</sup>. Duas outras bandas foram também registradas: uma a  $668 \text{ cm}^{-1}$ , referente tanto ao estiramento  $\text{Cr} - \text{C}$ , como à deformação de  $\text{M} - \text{C} - \text{O}$ ; e outra banda, fraca em  $1965 \text{ cm}^{-1}$ , provavelmente correspondente a uma vibração, envolvendo  $\text{C}^{13}$ . Nesta mesma época, Hawkins et alii<sup>(17)</sup> realizaram medidas espectroscópicas de Raman e infravermelho das três carbonilas metálicas do Grupo VI B, confirmando os resultados já existentes.

Dada a alta simetria e elevada volatilidade das hexa carbonilas do Grupo VIB, muitas outras técnicas foram utilizadas, entre elas: espectroscopia eletrônica<sup>(18-20)</sup>, espectroscopia fotoeletrônica<sup>(21,22)</sup>, determinação de constantes de força<sup>(23-27)</sup>, raio-X e difração de neutrons<sup>(28)</sup> e cálculos de orbital molecular<sup>(29)</sup>. Estes estudos serviram de base para uma melhor compreensão de outros sistemas mais complexos, contendo carbonilas como ligantes.

#### 2.4 — A Ligação Química das Carbonilas Metálicas

A molécula de monóxido de carbono forma complexos com quase todos os elementos de transição. Por muitos anos, parecia um tanto inexplicável que a carbonila, tida como um ligante fraco doador de elétrons frente à grande maioria dos ácidos de Lewis, formasse ligações bastante estáveis com os metais.

Como o monóxido de carbono possui um par de elétrons disponível ao metal, localizado no átomo de carbono, as ligações CO e MC apresentam, como formas de ressonância:



Com o advento da Teoria do Orbital Molecular, uma descrição mais apropriada pode ser feita. A ligação nestes complexos passou a ser discutida em termos de dois componentes: uma ligação  $\sigma$ , formada pela sobreposição do orbital preenchido de mais alta energia da carbonila com os orbitais vazios do metal, e uma ligação  $\pi$ , formada pela sobreposição dos orbitais d preenchidos do metal com os orbitais vazios de mais baixa energia da carbonila. O resultado é um fluxo de elétrons do CO ao metal por meio de uma ligação  $\sigma$ , e um fluxo de elétrons do metal ao ligante por meio de uma ligação  $\pi$ , conforme representado na Fig. 2.1. Daí o nome de ligação retrodoativa ou retroligação<sup>(30,31)</sup>.

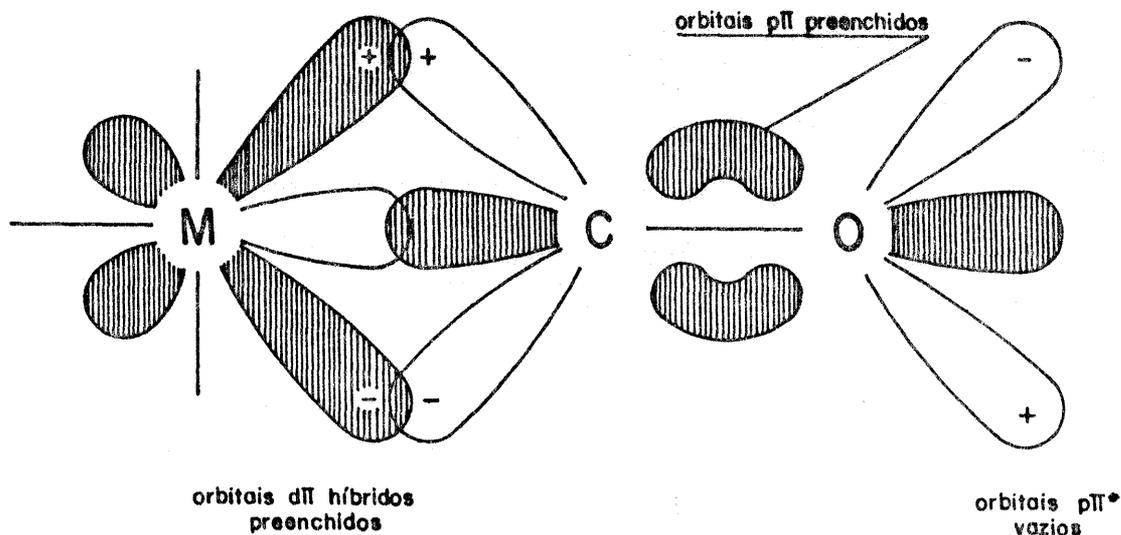


Figura 2.1 — Representação da ligação múltipla M - CO.

Ambos os componentes desta ligação são sinérgicos, ou seja, a retrodoação ( $\pi$ ) por parte do metal fá-lo um melhor  $\sigma$ -acceptor, que por sua vez torna a carbonila um melhor  $\sigma$ -doador.

Cabe aqui mencionar, que a ausência de retrodoação implicaria em um acúmulo de carga sobre o átomo do metal, que por sua vez resultaria em uma estrutura altamente instável. Assim, a retrodoação explica a estabilização de metais em seus baixos estados de oxidação.

Já nos produtos de substituição, a ligação é um pouco mais complexa. Neste caso, onde o ligante é uma base de Lewis, a ligação se dá principalmente por doação  $\sigma$  L  $\rightarrow$  M. A contribuição  $\pi$  através da retrodoação M  $\rightarrow$  L é pequena, ou praticamente inexistente, como é o caso de aminas, onde os orbitais d não são energeticamente favoráveis para tal ligação. Entretanto, diazenos, quando coordenados a carbonilas metálicas, apresentam capacidade  $\pi$ -aceptora, graças à presença do orbital molecular  $\pi^*$ , do agrupamento N = N vazio<sup>(32,33)</sup>. Os ligantes de fósforo possuem seus orbitais d energeticamente mais disponíveis para receberem a retrodoação, mas mesmo assim, a grande maioria dos ligantes são aceptores  $\pi$  mais fracos que a carbonila. Deste modo, a substituição de uma ou mais carbonilas por ligantes de mais baixa capacidade retroaceptora, faz com que aumente a retrodoação M - C nas carbonilas remanescentes<sup>(9)</sup>. Medidas de comprimento da ligação M - C comprovam este aumento<sup>(34)</sup>.

Várias técnicas comprovam a existência da retrodoação em carbonilas metálicas, entre elas o raio-X<sup>(35,36)</sup>, a difração de nêutrons<sup>(28)</sup>, determinação de constantes de força<sup>(37)</sup> e espectroscopia vibracional<sup>(38,39)</sup>. Esta última é a que de uma maneira bastante simples reflete bem a extensão da retrodoação, a partir de medidas comparativas das frequências de estiramento das carbonilas. Um exemplo disso pode ser visto quando carbonilas são substituídas por grupos aminas, que praticamente não apresentam capacidade de retroacepção. O  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  apresenta as seguintes frequências: ~ 2100, ~ 2000 e ~ 1985  $\text{cm}^{-1}$ . Quando três grupos CO são substituídos por grupos aminas, as bandas de estiramento dos CO's remanescentes ocorrem a frequências mais baixas devido ao aumento da força de ligação M - C, ocasionada pelo aumento da densidade eletrônica do metal, com o ligante acima<sup>(40,41)</sup>.

Cotton e Kraihanzel<sup>(42)</sup> discutiram a anisotropia da ligação  $\pi$  em complexos octaédricos. Segundo eles, a influência do substituinte com relação à ligação  $\pi$  é duas vezes maior na posição *trans* ao substituinte, que em relação à posição *cis*.<sup>(43)</sup>

Um outro papel da ligação retrodoativa pode ser visto na determinação da estereoquímica de compostos substituídos. Ligantes do tipo  $\text{PCH}_3$ ,  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$  e  $\text{P}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$ <sup>(40,41,44)</sup> não formam complexos trissubstituídos. O fator parece ser mais de ordem eletrônica do que estérica, já que  $\text{PPh}_3$  chega inclusive a formar compostos estáveis na forma *fac*<sup>(41)</sup>. Esses ligantes que contêm nitrogênio como átomo doador são na verdade

$\sigma$ -doadores; portanto, o aumento de carga sobre o metal seria muito grande para poder acomodar três ligantes desta espécie. Da mesma forma, em ligantes, contando átomos de F, tais como  $\text{FP}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{-P}(\text{F})(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{F})(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ , o aumento da eletronegatividade aumenta o caráter  $\pi$  ácido do ligante. Da mesma forma, a redução da basicidade  $\sigma$  reduz o aumento de carga negativa sobre o metal. Assim, a substituição de três carbonilas por ligantes deste tipo leva à formação de compostos na forma *fac*, bastante estáveis.

Estudos da força de interação M - L demonstraram o papel preponderante que este "efeito" sinérgico apresenta perante a decomposição destes complexos<sup>(45)</sup>. Medidas de constantes de equilíbrio indicam, inclusive, que compostos iônicos do tipo  $\text{ML}_1\text{L}_2^+$  só são estabilizados na medida que  $\text{L}_1$  é um aceptor  $\pi$  e  $\text{L}_2$ , um doador  $\sigma$ <sup>(46)</sup>.

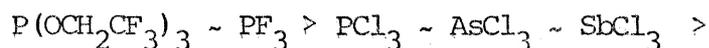
## 2.5 — Os Ligantes Trivalentes do Grupo V A

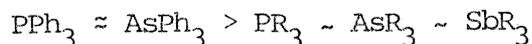
Compostos em que o átomo central pertence ao Grupo V A (P, As, Sb) são importantes ligantes  $\pi$ . Uma boa parte da aplicação do fósforo encontra-se relacionada com o seu uso como ligantes em complexos metálicos para síntese em catálise homogênea. O efeito do ligante na atividade catalítica encontra-se diretamente relacionado a sua basicidade<sup>(47)</sup>.

Enquanto na carbonila, o orbital acceptor  $\pi$  envolvido é o p (e então, tal ligação pode ser designada  $d\pi - p\pi$ ), no caso do fósforo, por exemplo, é o orbital 3d (e, portanto, esta ligação pode ser denominada  $d\pi - d\pi$ ), que participa na retrodoação<sup>(48)</sup>. Existe uma certa controvérsia da potencialidade destes orbitais nesta ligação. Cálculos de potenciais de ionização<sup>(49)</sup> sugerem que os orbitais 3d nos compostos de fósforo encontram-se extremamente difusos para participarem de uma ligação direcional e, portanto, o orbital  $\pi$  acceptor do fósforo consiste principalmente de caráter 3p.

Nestes ligantes, a extensão da doação do par isolado pelo átomo de fósforo, bem como da retrodoação dependem da natureza dos grupos ligados ao átomo central. Quanto mais eletronegativo for o grupo X, ligado ao átomo central do ligante, menor será o caráter  $\sigma$  doador, de maneira que a transferência de elétrons  $P \rightarrow M$  será menor, resultando numa diminuição da interação  $Md\pi \rightarrow Pd\pi$ .

Vários trabalhos, envolvendo medidas de infravermelho<sup>(50)</sup>, de RMN de  $^{31}\text{P}$ <sup>(51-54)</sup> e de  $^{13}\text{C}$ <sup>(55,56)</sup>, de espectroscopia eletrônica<sup>(57,58)</sup> e de entalpias de protonação<sup>(59,60)</sup>, permitiram a construção de uma série (comparativa) espectroscópica de ligantes  $\pi$ , trivalentes do Grupo V A, em ordem decrescente de acidez  $\pi$ :





Recentemente <sup>(61)</sup>, os ligantes de P(III) foram classificados em dois grupos: ligantes  $\sigma$ -doadores puros e ligantes  $\sigma$ -doadores/ $\pi$ -aceptores, a partir de medidas de basicidade (valor de pKa do íon  $\text{HPR}_3^+$ ).

De maneira geral, os ligantes trivalentes de arsênio e antimônio comportam-se de maneira análoga a do fósforo. Dentro do grupo, a habilidade  $\sigma$ -doadora decresce na ordem  $\text{P} > \text{As} > \text{Sb} > (\text{Bi})$ .

Além de fatores eletrônicos, um outro fator a ser considerado são os fatores estéricos. O tamanho dos grupos ligados ao átomo de fósforo afeta as reações com os metais de transição <sup>(62)</sup>. A fim de quantificar o tamanho dos ligantes, Tolman introduziu o conceito de ângulo de cone,  $\theta$ , definido como a superfície cônica que engloba a superfície de Van der Waals de todos os átomos ligantes, em todas as orientações rotacionais em torno da ligação M - P, considerada de 2,28 Å (Fig. 2.2).

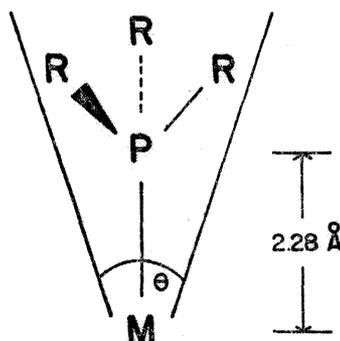


Figura 2.2 — Ângulo de cone - Ligante simétrico

Um aumento do ângulo de cone, pela presença de ligantes volumosos, favorece a diminuição do número de coordenação e o aumento de velocidade de reação em reações dissociativas. Para ligantes volumosos, correções são necessárias<sup>(63-65)</sup>.

Para ligantes assimétricos, Tolman sugeriu o uso do meio-ângulo de cone,  $\theta/2$ , definido como o ângulo entre o vetor M - P que toca o raio de Van der Waals do átomo mais externo (Fig. 2.3).

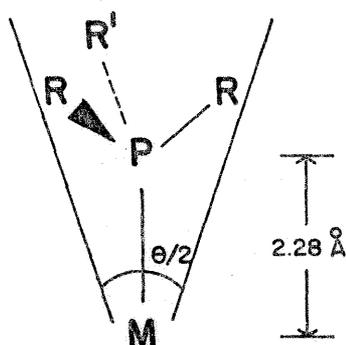


Figura 2.3 — Ângulo de cone - ligante assimétrico

Dentro de grupo, os efeitos estéricos devido ao átomo doador crescem na ordem  $P < As < Sb < Bi$ ; e os efeitos estéricos devidos aos substituintes no átomo central, decrescem na ordem  $P > As > Sb$ .

## 2.6 — Reações de Substituição

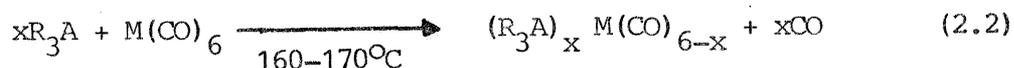
### 2.6.1 — Via Térmica

O estudo das primeiras reações, envolvendo os compostos metal-carbonilas do grupo VI B e os compostos trivalentes do grupo V A coube a Matthews, Magee e Wotiz<sup>(66)</sup>. Até então, haviam sido publicados trabalhos em que o átomo doador era o nitrogênio, em ligantes como amônia<sup>(67)</sup> e piridina<sup>(68,69)</sup>. Os produtos obtidos apresentavam alto rendimento, eram estáveis, não voláteis e monoméricos, descritos pela fórmula genérica  $(R_3A)_x M(CO)_{6-x}$ , onde  $R_3A$ , uma triaril — ou triaril — fosfina, — fosfito; — arsina ou — estibina e M, cromo, molibdênio e tungstênio; o valor de  $x$  variava de 1 a 3, dependendo do ligante e das condições de reação empregadas.

Na verdade, outros autores, até então, haviam publicado a preparação de carbonilas metálicas do grupo VI B substituídas por derivados de trifenilfosfina, obtidos não a partir de reação direta, mas a partir de outras carbonilas substituídas, tais como cromopentacarbonilamonoamina, dando bis-trifenilcromotetracarbonila<sup>(70)</sup>, e de compostos, tais como cicloheptatrienomolibdêniotricarbonila, resultando em tris-trifenilfosfinamolibdêniotricarbonila<sup>(71)</sup>.

Estas reações processavam-se termicamente, a uma temperatura em torno de 160-170°C. No caso das hexacarbonilas deu-se a substituição de uma ou duas carbonilas pelos ligantes, ex

pressa por uma reação do tipo: (72)



Por outro lado, as areno-tricarbonilas substituíam seu anel aromático por três moléculas de ligante, conforme: (73)



O mesmo resultado foi obtido com cicloheptatrienometaltricarbonila (74).

A caracterização destas espécies formadas é facilmente obtida por meio de medidas de absorção no infravermelho. Outras técnicas têm sido também aplicadas, entre elas RMN de  $^{13}C$ ,  $^{31}P$  e  $^{95}Mo$  (75-79).

O espectro do  $Cr(CO)_6$ , conforme já mencionado, consiste de uma única banda intensa ( $T_{1u}$ ) em  $1980\text{ cm}^{-1}$ , quando em fase líquida ou em  $2000\text{ cm}^{-1}$ , quando em fase gasosa. Os compostos monossustituídos são sólidos cristalinos, geralmente de cor amarela, e apresentam uma banda intensa na região de  $1960 - 1934\text{ cm}^{-1}$ , uma outra banda de intensidade média na região de  $2080 - 2060\text{ cm}^{-1}$  e, na maioria dos casos, um ombro ao lado da banda de maior intensidade, em posição de maior frequência. A posição das bandas de absorção dependem, principalmente da capacidade do ligante frente à retrodoação de elétrons do metal (80-82).

Conforme já apresentado na Tabela 2.1, uma espécie octaédrica monossubstituída possui uma simetria  $C_{4v}$  com quatro modos de vibração:  $E + 2A_1 + B_1$ , dos quais três são ativos no Raman e infravermelho ( $A_1^1$ ,  $A_1^2$  e  $E$ ) e um, ativo apenas no Raman ( $B_1$ ). Considerando três casos, constantes na literatura, as seguintes atribuições podem ser feitas:

	$A_1^1$ (radial)	$B_1$	$E + A_1^2$ (ax.)
$(C_6H_5)_3 P Cr (CO)_5$	2066 m	1988 w	1942 vs
$(C_6H_5)_3 P Mo (CO)_5$	2074 m	1988 w	1946 vs
$(C_6H_5)_3 P W (CO)_5$	2075 m	1980 sh	1938 vs

As carbonilas metálicas dissustituídas podem existir sob duas formas estereoisômeras: *cis* e *trans*. Os derivados de Mo e W apresentam o maior número de carbonilas em posição *cis* entre si, mesmo em se tratando de ligantes monodentados. Clark e Hoberman, partindo de  $Mo(CO)_5(PF_3)$  obtiveram 60% *cis* e 40% de *trans*-difosfina<sup>(83)</sup>. Por outro lado, os derivados de Cr exibem, sempre que permitido, isomerismo *cis-trans*:<sup>(84)</sup> Hieber e Peterhaus<sup>(85)</sup>, entretanto, aquecendo  $Cr(CO)_6$  e  $PPh_3$  a uma temperatura de 140-160°C, em ausência de solvente, obtiveram cristais amarelos, de ponto de fusão entre 251-252°C, cujos espectros indicavam a presença de uma única banda a  $1893\text{ cm}^{-1}$  ( $E_u$ ), correspondente unicamente à forma *trans*.

Da mesma forma, resultados análogos ocorreram com compostos tricarbonilas. Apesar destes produtos serem obtidos a partir de arenotricarbonilas, o que, por sua vez, implica-

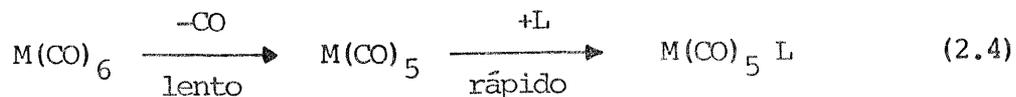
ria que os três grupos carbonilas permanecessem mutuamente *cis* <sup>(67)</sup>, a possibilidade de rearranjo durante a reação, em muitos casos, não foi totalmente excluída.

Ao contrário do que ocorre com o níquel-carbonila <sup>(86)</sup>, uma completa substituição via térmica dos metais-carbonilas do grupo VI B não é muito provável. Chatt e Watson <sup>(87)</sup>, empregando difosfinas mais eletronegativas (tais como PPh<sub>3</sub>) e Nigam et alii <sup>(88)</sup> conseguiram substituir três e até quatro carbonilas, mas as outras duas remanescentes permanecem fortemente ligadas. No caso dos derivados de cromotetracarbonila, uma substituição posterior é muito difícil. Mesmo em presença de dois ligantes bidentados distintos, tais como DPBA (bis-2-difenilfosfinaetilbenzilamina) e "diphos" (1,2-bisdifenilfosfinoetano), o composto resultante, [(Cr(CO)<sub>4</sub>(DPBA)-(diphos)]<sub>2</sub>, apresenta ambos os ligantes, cada um dos quais ligados através de apenas um de seus átomos doadores <sup>(89)</sup>. O mesmo não ocorre com os derivados de tetramolibdênio e tetratungstênio, a partir dos quais derivados dicarbonilas são facilmente obtidos.

Estudos cinéticos <sup>(90-93)</sup> indicam que os hexacarbonilas metálicas do Grupo VI B reagem com ligantes do Grupo V A a uma velocidade regida pela seguinte equação:

$$v = k_1 [M(CO)_6] + k_2 [L] [M(CO)_6] \quad (2.3)$$

onde o primeiro termo sugere um mecanismo dissociativo (SN<sub>1</sub>) que procede via intermediário pentacoordenado.



Este tipo de mecanismo é típico da maioria das reações de substituição, envolvendo complexos octaédricos<sup>(93)</sup>.

O segundo termo da eq. 2.3 é melhor descrito por um mecanismo associativo que envolva um ataque nucleofílico pelo ligante L, quer seja no átomo central (resultando um intermediário heptacoordenado), quer seja em alguma das carbonilas (mantendo a geometria octaédrica). O átomo metálico apresenta um papel preponderante na tendência das carbonilas metálicas  $M(CO)_6$  reagirem via um mecanismo  $SN_2$ : à medida que aumenta o raio covalente do metal, maior a tendência do complexo sofrer uma reação de substituição via mecanismo  $SN_2$ <sup>(94)</sup>.

### 2.6.2 — Via Fotoquímica

O uso da luz como instrumento de síntese no campo das carbonilas metálicas tornou-se importante no final dos anos cinquenta.

De acordo com a 1ª Lei da Fotoquímica, apenas aquelas moléculas que absorvem luz incidente são capazes de reagir fotoquimicamente. Em outras palavras, em processos fotoquímicos, pode-se excitar seletivamente certas substâncias, mesmo em presença de outras moléculas, desde que transparen-

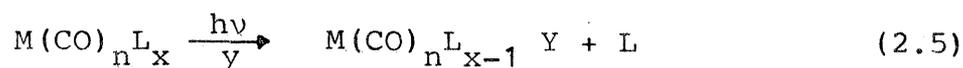
tes à irradiação incidente. Por outro lado, tal seletividade não é possível em processos térmicos.

Enquanto trabalhos, envolvendo reações de substituição em metais-carbonilas, via térmica, possibilitaram a obtenção de uma variada gama de novos compostos com os mais diversos ligantes, o estudo das reações fotoquímicas dedicou-se à investigação das espécies intermediárias, geradas no decurso dessas reações. A identificação, a estrutura e a reatividade dos intermediários, bem como o conhecimento da natureza do processo de substituição são muito úteis na síntese sistemática de organometálicos e no desenvolvimento de processos catalíticos homogêneos, pois acredita-se que a maioria destes processos envolva espécies insaturadas como produtos intermediários<sup>(95)</sup>.

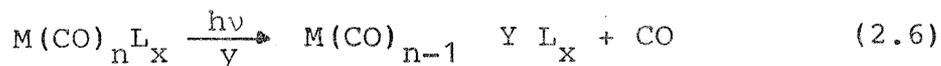
Desde que foi observada a fotossensibilidade dos metais-carbonilas em 1961<sup>(96)</sup>, as reações fotoquímicas das hexa carbonilas do Grupo VI foram as mais estudadas<sup>(97)</sup>.

No processo de fotólise, cinco reações genéricas podem ocorrer:<sup>(98)</sup>

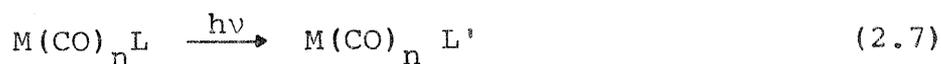
i) Substituição do ligante:



ii) Substituição da carbonila:



iii) Rearranjo intramolecular de L:



iv) Adição de moléculas do meio:



v) Fragmentação de clusters:



Dentre estes processos, as duas primeiras reações são as predominantes e, por isso, serão aqui abordadas.

Um desses primeiros estudos foi realizado por Stolz et alii<sup>(99,100)</sup>. Irradiando  $M(CO)_6$ , ( $M = Cr, Mo, W$ ) em solução de isopentanometilciclohexano à 77 K, medidas espectroscópicas de infravermelho mostraram a presença de espécies pentacarbonilas com estrutura piramidal de base quadrada e de simetria  $C_{4v}$ . Turner et alii<sup>(101)</sup> obtiveram o mesmo resultado irradiando  $M(CO)_6$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) em argônio a 20 K.

A temperatura ambiente e em ausência de agentes coor

denantes (inclusive CO), acredita-se que a espécie insaturada  $M(CO)_5$  é capaz de reagir com excesso de  $M(CO)_6$  não-fotolisado, formando uma espécie intermediária identificada como sendo  $M_2(CO)_{11}$ , de estrutura ainda não totalmente confirmada (102,103).

A maioria destes estudos é realizada em matrizes inertes, com temperaturas em torno de 15 a 20 K, a fim de evitar decomposição. As matrizes mais empregadas têm sido gases em estado sólido (gases nobres, metano, à 10-30K), hidrocarbonetos congelados e até mesmo filmes de polímeros (104).

Os intermediários caracterizam-se por uma estrutura de baixa simetria e alta reatividade, o que faz com que se coordenem às mais diversas substâncias, tais como às, já mencionadas, matrizes de gases inertes (105-107), a sólidos vítreos (108,109), ou até mesmo a solventes e a impurezas neles contidas (103,110,111).

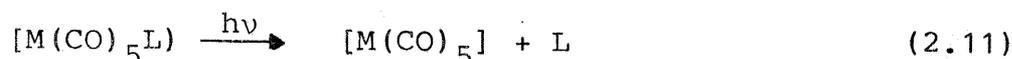
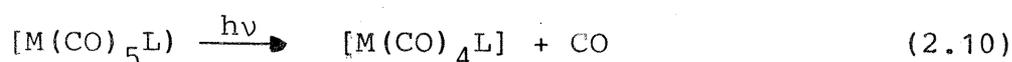
Turner (112), empregando matrizes de nitrogênio puro e misturas de argônio-nitrogênio a 20K, detectou espécies  $M(CO)_5$  ligadas fracamente ao nitrogênio. Trabalhos posteriores confirmaram a coordenação de nitrogênio a estas espécies, tanto a baixas temperaturas (112), como a temperatura ambiente (113). Medidas espectroscópicas e cinéticas evidenciaram a espécie  $Cr(CO)_5N_2$  no estado excitado. Detectou-se uma banda fraca,  $\nu_{N=N}$ , a  $2240\text{ cm}^{-1}$ . Este complexo decai, a uma velocidade constante de  $1,7\text{ s}^{-1}$ , à  $25^\circ\text{C}$ , tempo bastante elevado para uma espécie instável.

Mais recentemente, fotólise de "flash" do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , levou a resultados um tanto conflitantes. O primeiro trabalho (114) indicava a formação de dois intermediários:  $\text{M}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) nas formas  $\text{C}_{4v}$  e  $\text{D}_{3h}$ . Kündig<sup>(115)</sup> adotou também a geometria  $\text{D}_{3h}$  para a mesma espécie em matrizes de Ar/CO. Por outro lado, Perutz e Turner<sup>(116)</sup> atribuíram à espécie insaturada coordenada a matrizes de  $\text{CH}_4$  e Ar, a estrutura de pirâmide de base quadrada. Cálculos de Hückel indicam que para a determinação da estrutura "preferida" dos complexos pentacoordenados  $d^6$ , é preciso levar em conta a natureza de cada ligante<sup>(117)</sup>. Outros métodos têm sido empregados no intuito de identificar os intermediários. Uma técnica recente, denominada TRISP ("time-resolved infrared spectral photography"), que envolve a conversão da radiação infravermelho em visível, tem sido cada vez mais usada na detecção destas espécies transitórias<sup>(118-121)</sup>. Alguns trabalhos foram realizados com  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em fase gasosa<sup>(122-124)</sup>. Fotólise com radiação UV (249 nm) evidenciaram a formação de vários produtos por perda de carbonila<sup>(124)</sup>, identificados como  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  e  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ . Irradiação com laser de XeF (355 nm) produziu predominantemente  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>(123)</sup>. As bandas obtidas foram atribuídas aos modos E ( $1980 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $\text{A}_1$  ( $1948 \text{ cm}^{-1}$ ) do grupo pontual  $\text{C}_{4v}$ . Assim, em fase gasosa, conclue-se que o  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  "nu", isento de quaisquer perturbações presentes em fase sólida, parece apresentar geometria  $\text{C}_{4v}$ , conforme já constatado em matrizes<sup>(116)</sup> e em acordo com as previsões de cálculo de orbital molecular<sup>(125)</sup>.

Um dos fatores que afeta a eficiência das reações de substituição é o comprimento de onda da luz incidente. Irra-

dições de maior quantidade de energia aumentam a eficiência na perda da carbonila <sup>(126)</sup>. Breckenridge e Sinai <sup>(127)</sup> estudaram a fotólise de "flash" do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em fase gasosa e não obtiveram evidência a cerca da perda de mais de uma carbonila. Ao contrário, Yardley <sup>(128)</sup> afirma que irradiação de comprimento de onda inferior a 355 nm pode promover a perda de duas ou mais carbonilas, podendo-se até obter átomos de  $\text{Cr}$  <sup>(118)</sup>. Mathieu e Poilblanc <sup>(129)</sup> conseguiram a síntese de diversos derivados penta- e hexassubstituídos de carbonilas metálicas do grupo VIB. São necessários 37kcal/mol para remoção de uma carbonila e 77kcal/mol para a remoção de duas carbonilas <sup>(130)</sup>. Breckenridge e Stewart <sup>(131)</sup>, entretanto, verificaram que a ejeção da segunda carbonila é extremamente lenta.

Partindo de  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ , a fotólise pode percorrer dois caminhos:



O primeiro leva, potencialmente a dois isômeros (*cis* e *trans*), enquanto o segundo, uma troca de ligantes em presença do L adicionado.

Para o número de coordenação 6, o octaédro é uma estrutura bastante rígida, de modo que ambos os isômeros não se interconvertem facilmente. A fotossustituição de carbonilas

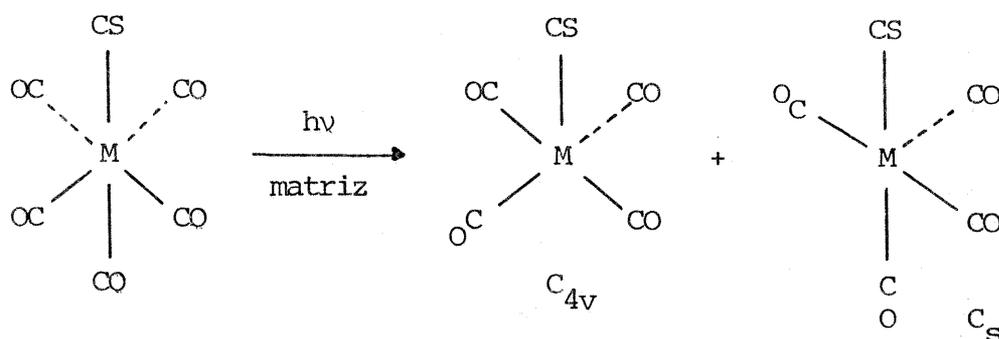
metálicas  $d^6$  monossubstituída  $M(CO)_5L$  é altamente estereoespecífica, produzindo, na maioria dos casos, o isômero *cis*. Cálculos de orbital molecular (37,132), aliados a medidas de infravermelho das frequências de estiramento das carbonilas (42, 44,133,134) demonstraram que a extensão da ligação  $\pi$  entre o metal e a carbonila, em posição *trans* ao ligante (que é um aceptor  $\pi$  mais fraco que o grupo CO), é maior que aquela referente ao grupo CO, *cis* ao ligante. Desta forma, conclue-se que a carbonila *cis* ao ligante é mais lábil que a *trans*. A esse fenômeno denomina-se efeito de labilização *cis* (135-137). Cabe aqui mencionar, que para casos onde L e L' são ligantes olefínicos, a competição entre o alqueno e a carbonila em posição *trans* pelos elétrons  $d\pi$  desestabiliza a estrutura (138-140). Tal competição não ocorre entre dois alquenos *trans* entre si, já que ambos encontram-se mutuamente perpendiculares (141,142).

No caso de complexos com substituintes fosfinas, verificou-se que existe uma tendência à isomerização *trans* com o aumento do volume do ligante  $PR_3$  (143). Enquanto,  $(Cr(CO)_4(PH_3)_2)$  e existe apenas na forma *cis* (144),  $Cr(CO)_4(PEt_3)_2$  favorece a forma *trans*. Para  $L = P-n-BU_3$ , o isômero *trans* deve ser termodinamicamente mais estável por cerca de 1 a 3 kcal/mol (145), de maneira que fatores estéricos passam a apresentar maior influência sobre o sentido da isomerização (146).

Observa-se, também, que indo-se do Cr para o Mo existe um aumento na estabilidade do isômero *cis* (147), já que este é o melhor doador  $\pi$  que o primeiro (148).

Voltando às reações 2.10 e 2.11, em ambos os casos, a eficiência do processo encontra-se relacionada com a natureza do ligante. Nota-se que quando L assemelha-se muito à carbonila em suas propriedades como ligante (próximos dentro da série espectroquímica), a substituição da mesma pelo ligante L é possível, até que toda carbonila seja substituída, como é o caso da conversão de  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  em  $[\text{Mo}(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_6]$ .

A irradiação de espécies  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ , onde L é muito similar à carbonila leva à perda da carbonila, e não do ligante. Estudos com complexos  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{CS}]$  a baixas temperaturas<sup>(149)</sup>, revelaram que a carbonila é fotossubstituída em lugar do CS. Nestes sistemas, uma pirâmide de base quadrada, coordenativamente insaturada  $[\text{M}(\text{CO})_4\text{CS}]$  é formada e acredita-se existir uma mistura de duas formas:



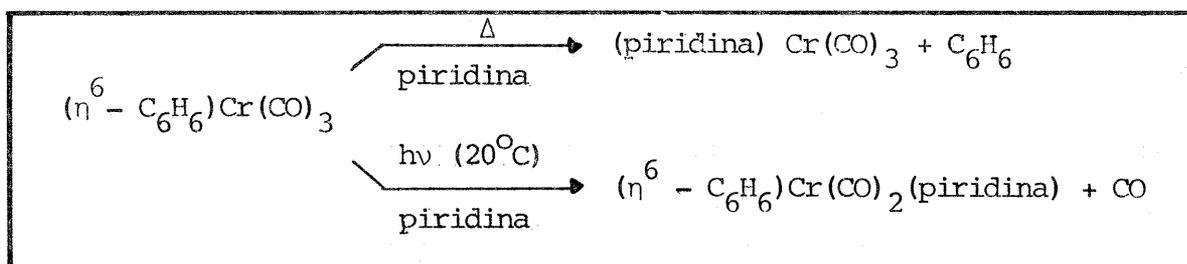
(2.12)

O isolamento destes produtos depende de vários fatores, incluindo a estabilidade do produto final e a fotolabilização da carbonila nas etapas intermediárias da substituição. Em todos os casos,  $[\text{ML}_6]$ ,  $[\text{M}(\text{CO})\text{L}_5]$  e  $[\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_4]$ . L é um bom

aceptor  $\pi$ , capaz de estabilizar o metal em seus baixos estados de oxidação.

No caso de ligantes bidenteados, tanto em fotólise de "flash" (150), como de irradiação contínua (96, 109, 151-154), a coordenação se dá em duas etapas, e não de forma concertada. Primeiro ocorre a formação de  $M(CO)_5L-L$  e, posteriormente, a ciclização e formação de  $\begin{matrix} L \\ \diagup \\ L \end{matrix} M(CO)_4$ .

Com relação a arenocromocarbonilas, surge uma diferença entre a reatividade térmica e fotoquímica. Enquanto nas reações térmicas predomina a troca do areno, resultando tricarbonilas trissubstituídas, nas reações fotoquímicas ocorre exclusivamente a perda da carbonila (155). Substituições poste



(2.13)

riores levam a compostos instáveis. A diferença de reatividade entre o estado fundamental e o excitado pode ser explicada, levando em conta, que a excitação de um elétron é mais marcante para um doador de dois elétrons do que para um doador de seis elétrons.

Em reações fotoquímicas, carbonilas de W formam também (como no caso das reações térmicas), compostos dissubsti-

tuídos de configuração *cis*. Dahlgren e Zink<sup>(156)</sup> obtiveram fotoquimicamente, exclusivamente *cis*- $W(CO)_4(PPh_3)_2$ .

Entre os vários casos, envolvendo a interação entre os solventes e os intermediários<sup>(157-165)</sup>, muito interessante é a formação de composto, isento de carbonila,  $[Cr(H_2O)(THF)(SCl_2)Cl_3] \cdot 2THF$ , quando da adição de  $SCl_2$  à solução, contendo a espécie  $Cr(CO)_5(THF)$ , gerada fotoquimicamente<sup>(166)</sup>.

Recentemente, os complexos com ligantes pontes do tipo  $(OC)_5M-L-M'(CO)_5$  ( $M, M' = Cr, Mo, W$ ) têm recebido grande atenção<sup>(167)</sup>. Estes complexos representam sistemas fotofisicamente ricos, já que são multi-emissivos<sup>(168)</sup>.

## 2.7 — Reações das Carbonilas Metálicas Suportadas do Grupo

### VI B

Inúmeros são os trabalhos, envolvendo as carbonilas metálicas do Grupo VI B, em especial as do Mo, e suportes inorgânicos. Os primeiros estudos espectroscópicos realizados por Howe<sup>(169)</sup>, indicaram que  $Cr(CO)_6$  suportado em alumina sofria completa decarbonilação, quando submetido à temperatura de 283K e sob vácuo, formando partículas metálicas sobre a superfície. Tratamento com CO, à 318K regenerou parcialmente o  $Cr(CO)_6$ .

Entre os suportes inorgânicos, destaca-se a alumina.

Seu amplo emprego deve-se não apenas a sua área específica (100-250 m<sup>2</sup>/g), mas também ao fator econômico. As reservas mundiais de bauxita, mineral do qual a alumina é extraída, estão estimadas em 10<sup>6</sup> toneladas secas, das quais o Brasil participa com 18% destas reservas<sup>(170)</sup>.

O óxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> caracteriza-se por sua elevada estabilidade térmica<sup>(171)</sup> (ponto de fusão: 2015°C) e alta dureza (cerca de 9, na escala de Mohs)<sup>(172)</sup> e pode-se apresentar sob sete formas distintas<sup>(173)</sup>: (Fig. 2.4)

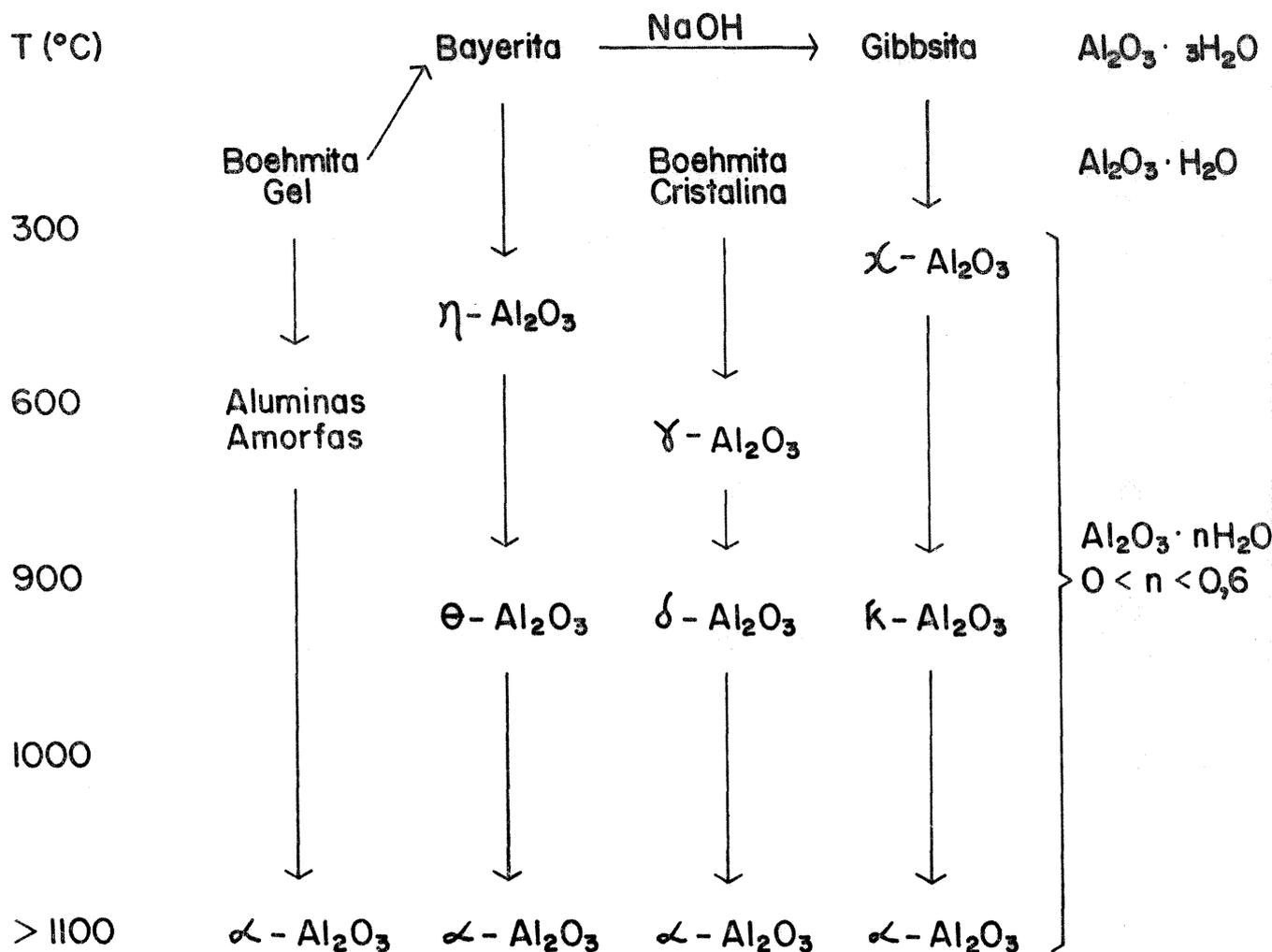


Figura 2.4 — Formas de Alumina

As diversas fases dependem do tipo de bauxita e da temperatura de calcinação (174-176). Dentre estas, apenas a alumina- $\gamma$  é usada como catalisador e como suporte. Esta alumina, quando aquecida a temperaturas superiores a  $1000^{\circ}\text{C}$ , pode gerar uma outra forma pouco reativa, de baixa área específica ( $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (176).

A alumina caracteriza-se por apresentar um caráter anfótero, pois possui sítios ácidos e básicos de Lewis (177-179). A baixas temperaturas, a alumina encontra-se completamente hidratada, apresentando uma superfície de íons oxidrila. A temperaturas mais elevadas, estes íons OH são removidos gradualmente. As oxidrilas agem, na superfície como sítios ácidos de Brønsted (são capazes de doar prótons) (Fig.2.5.a). Com o posterior aumento de temperatura, a dehidroxilação expõe os átomos de alumínio da segunda camada, que por sua vez, passam a agir como sítios ácidos de Lewis (Fig. 2.5.b), além ainda da presença de grupos  $\text{O}^-$ , que podem funcionar como sítios básicos de Lewis (180).

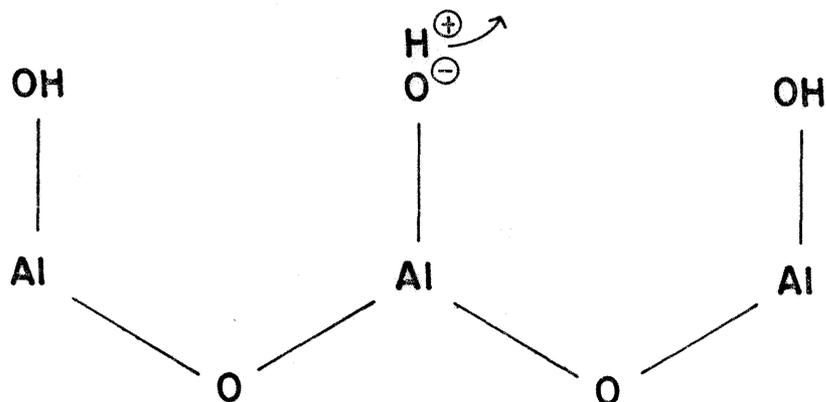


Figura 2.5.a — Sítios ácidos de Brønsted na Alumina

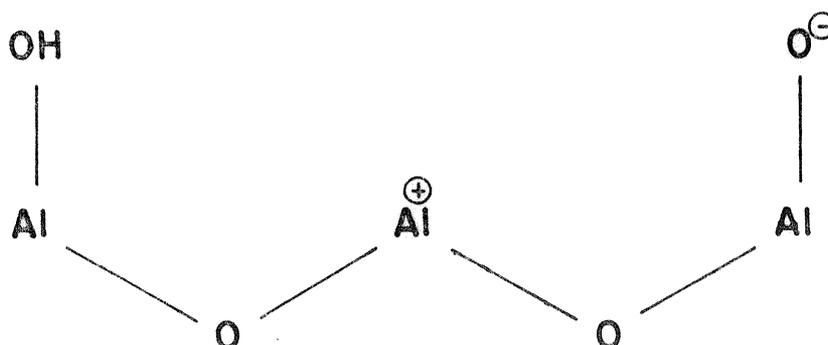


Figura 2.5.b — Sítios ácidos de Lewis na Alumina

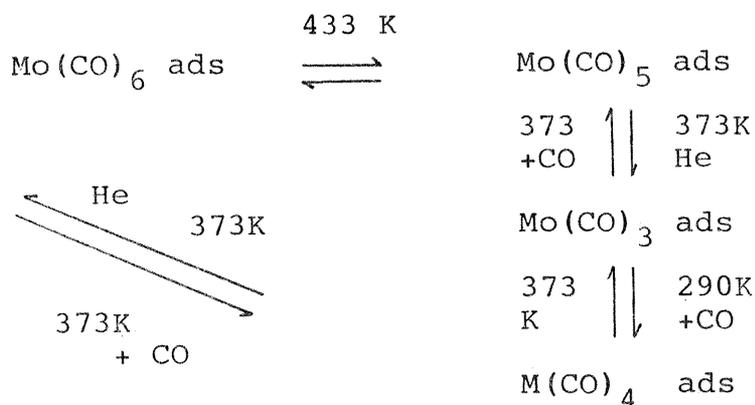
Os sítios ácidos de Lewis foram amplamente caracterizados por medidas espectroscópicas de infra-vermelho, empregando-se bases de Lewis, tais como amônia e piridina<sup>(181,182)</sup>. O estudo das propriedades básicas foram realizados através de medidas de deslocamento da frequência de estiramento N-H do pirrol adsorvido em  $Al_2O_3$ <sup>(183)</sup>. Quanto às frequências de estiramento O-H, foram detectadas cinco bandas distintas, correspondentes a cinco tipos diferentes de grupos oxidrilas, todas elas, situadas na faixa de 3700 e 3800  $cm^{-1}$ <sup>(183)</sup>. Estudos de calcinação, verificaram que diversos tipos de grupos -OH persistem na superfície da alumina, mesmo após secagem na faixa de 800 - 1000°C<sup>(184)</sup>. Inclusive, Peri<sup>(185)</sup> chegou a realizar modelização do processo de dehidroxilação pelo método de Mon-

te Carlo.

Muito pouco estudo foi realizado com relação às propriedades do material derivado do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (185). Banks (186,187) utilizou  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  suportado em alumina e sílica/alumina na polimerização do etileno a 394-400K. Brenner, Hucul e Hardwick notaram que  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser usado para hidrogenar propileno, com máxima atividade a uma temperatura de 468K (188). Com relação à hidrogenação de alquenos, em geral, catalisadores de Cr, Mo e W suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ , (partindo de seus complexos hexacoordenados de origem) são 1000 vezes mais ativos que os tradicionais catalisadores homogêneos destes elementos (189,190).

Dentre os elementos do Grupo VI B, o Mo foi o mais estudado (191).  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  em contato com alumina total ou parcialmente dehidroxilada, substitue, mesmo à temperatura ambiente, carbonilas por ligantes da superfície (192). Sugere-se que as espécies básicas  $\sigma\text{-OH}$  formam um grupo  $\text{COOH}^-$  pelo ataque nucleofílico do ligante CO. O ligante resultante  $\text{COOH}^-$  labilizaria então a carbonila *cis*, facilitando sua substituição por um  $\sigma\text{-O}^-$  ou ligantes  $\sigma\text{-OH}$  da superfície (193). A baixas temperaturas,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  em contato com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resulta em complexos  $\text{M}(\text{CO})_3$  ligados a superfície (194,195). Estudos espectroscópicos da decomposição do  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  indicam a perda de até três carbonilas durante a ativação. Estudos de espectroscopia fotoeletrônica demonstravam que a 173K, dá-se apenas uma adsorção física; aquecimento a 373K, leva à decomposição total (196-198).

Bowman e Burwell (199) propuseram o seguinte esquema, com base em resultados de decomposição térmica:



Os mesmos autores relataram a formação de "clusters" de Mo, formados a partir de  $\text{Mo(CO)}_6$ , suportados em alumina.

O tipo de interação  $\text{M} - \text{C} = \text{O} \rightarrow \text{Al}^{+3}$ , apresenta implicações para uma possível rota de ativação, pois para muitos destes complexos, esta é a única maneira de obter tais metais reduzidos (200,201). Entretanto, muitos destes catalisadores são instáveis e soltam-se do suporte, dissolvendo-se no meio. Assim, a manufatura destes catalisadores comercialmente, em grande escala, não é muito favorecida (202).

Estudos com  $\text{Mo(CO)}_6$  e  $\text{W(CO)}_6$  indicam que a decomposição destas carbonilas é função da basicidade dos grupos hidroxilas do suporte: a decomposição se dá mais facilmente em sílica, que não estabiliza as espécies subcarbonilas, do que em alumina ou óxido de magnésio, onde tem-se espécies subcarbonilas ativas (203). Em zeólitas, após uma primeira adsorção física, ocorre evolução de CO, também sem estabilização das espécies subcarbonilas. Várias técnicas têm sido empregadas no estudo dos sítios ativos de sistemas tais como  $\text{Mo(CO)}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En

tre estas técnicas, podem-se citar: laser Raman, "XPS" e infravermelho<sup>(204,205)</sup>. Estudos espectroscópicos de infravermelho revelaram a existência de três tipos de sítios ácidos de Lewis, cuja forma cresce na seguinte ordem: defectivo > tetraédrico > octaédrico<sup>(206)</sup>. Os espectros são interpretados, considerando, não apenas uma adsorção física, mas também o ancoramento da molécula  $M(CO)_6$  aos sítios ácidos, principalmente,  $Al_{tet}^{+3}$  e  $Al_{oct}^{+3}$ , resultando uma simetria  $C_{4v}$ . A interação entre moléculas adsorvidas, não-isoladas, dá-se, não apenas através do espaço (efeitos estérico e interação dipolo-dipolo), mas também através do suporte. Como a imobilização dos metais-carbonilas envolve a ligação do oxigênio da carbonila ao sítio ácido de Lewis, e essa ligação, por sua vez, implica em doação  $\sigma$ , ocorre uma dissipação da carga através do sólido. O resultado global é uma diminuição da capacidade  $\sigma$ -aceptora, à medida que aumenta o número de moléculas impregnadas<sup>(207)</sup>.

$Mo(CO)_6$  suportado é empregado na metatase de olefinas, hidrogenação de olefinas e dessulfurização<sup>(208)</sup>.

Trabalhos, empregando  $W(CO)_6$  suportado, foram realizados em menor número. Brenner e Hucul<sup>(209)</sup> registraram a formação de  $W(CO)_3$  ads. à 408K em sistemas  $W(CO)_6/Al_2O_3$ ; a temperaturas elevadas, ocorre completa decarbonilação com formação de espécies  $W^{+6}$  em suportes altamente hidroxilados e  $W^0$  em suportes desidroxilados. Creaven et alii<sup>(208)</sup> recentemente realizaram estudo de reações térmicas e fotoquímicas das carbonilas do grupo VI B em suportes poliméricos orgânicos<sup>(209)</sup>.

De um modo geral, as reações de  $W(CO)_6$  suportado assemelham-se às mesmas realizadas pelo  $Mo(CO)_6$ .

### 3 — PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 — Reagentes

O  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  e os ligantes  $\text{PPh}_3$  e  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , usados sem prévia purificação, foram de procedência da Aldrich Chemical Company.

Os ligantes  $\text{AsPh}_3$  e  $\text{SbPh}_3$  foram gentilmente cedidos pelos Profs. Dr<sup>ª</sup> Maria Vargas (IQ - UNICAMP- SP) e Dr. A. Mauro (IQ - ARARAQUARA - SP). O suporte Alumina- $\gamma$ , de área superficial de  $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , foi doado pelo CENPES.

Os gases inertes, Argônio e Nitrogênio, ambos purificados por meio de um sistema com catalisador BASF, provieram da AGA.

Os solventes, pentano p.a. e diclorometano, secos, respectivamente, com sódio metálico e cloreto de cálcio, foram de marca MERCK.

### 3.2 — Equipamento

Para a impregnação foi utilizada uma linha de vácuo, acoplada a uma bomba Edwards, modelo E2M5.

O reator fotoquímico empregado, possuía lâmpada de mercúrio PHILIPS HPL-N, de 125W.

O monitoramento das reações foi realizado em espectrômetro de infravermelho de rede, marca SHIMADZU, modelo IR-408, de faixa de número de onda 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . A precisão do instrumento é de 2,5  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , e de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de 2000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . As células de NaCl para líquidos, calibradas para amostra e para referência, apresentavam percursos ópticos de 0,07<sub>8</sub> e 0,07<sub>6</sub> mm, respectivamente. Todos os espectros foram referenciados à banda de 1601,4  $\text{cm}^{-1}$  do poliestireno.

### 3.3 — Procedimentos

#### 3.3.1 — Ativação da Alumina- $\gamma$

A alumina- $\gamma$  foi ativada ao ar, à 600°C por um período de 6 horas ou à vácuo, à 200°C, por um período de 4 horas.

### 3.3.2 — Impregnação do $\text{Cr}(\text{CO})_6$

O processo de impregnação como meio de imobilização do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  foi escolhido, dada a sua elevada volatilidade. Em uma linha de vácuo, foi criado o seguinte sistema: (Fig. 3.1).

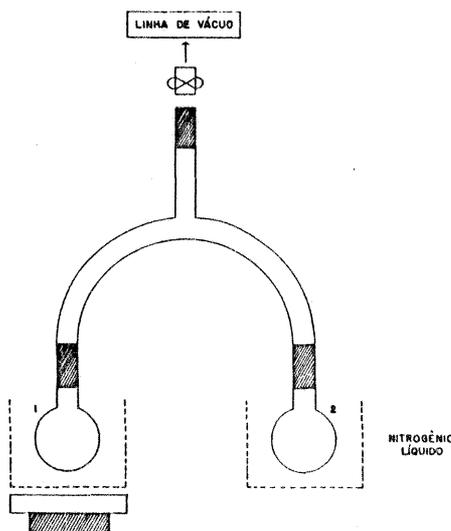


Figura 3.1 — Sistema para Impregnação do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$

A alumina, previamente ativada, foi aquecida por uma hora, à temperatura de  $150-200^\circ\text{C}$  para remoção de água de adsorção.

Em uma relação de 4:1, foram colocados a alumina- $\gamma$  e o  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , nos balões 1 e 2, respectivamente. Ambos os balões foram resfriados por meio de nitrogênio líquido, a fim de possibilitar sua evacuação. O sistema, após um período de 40 a 60 minutos de vácuo, foi aquecido lentamente, à temperatura ambiente.

Iniciou-se, então, o aquecimento do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (balão 2), mediante banho-maria, em torno de  $60-70^\circ\text{C}$ . (Temperaturas mais elevadas poderiam levar à decomposição do metal-carbonila). O balão 1 foi mantido sob constante agitação. O  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , então, começou a sublimar. A completa sublimação deu-se em torno de 60 minutos.

Uma vez sublimado, retirou-se a fita de aquecimento, esperou-se que o sistema atingisse a temperatura ambiente e, então, resfriou-se o balão do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (balão 2) com nitrogênio líquido. Desta forma, todo  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em excesso foi removido do suporte.

O  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  foi identificado por espectroscopia de infravermelho.

### 3.3.3 — Impregnação da $\text{PPh}_3$

A impregnação da  $\text{PPh}_3$  foi realizada via úmida. A  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  foi previamente ativada e, posteriormente, aquecida a  $150-200^\circ\text{C}$ . Uma solução  $0,015-0,020\text{M}$  de  $\text{PPh}_3$  em pentano foi preparada.

A  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  resultante e a solução final de  $\text{PPh}_3$  em pentano foram analisados por espectroscopia de infravermelho.

### 3.4 — Reações Fotoquímicas

As reações fotoquímicas processaram-se em um sistema, conforme abaixo: (Fig. 3.2).

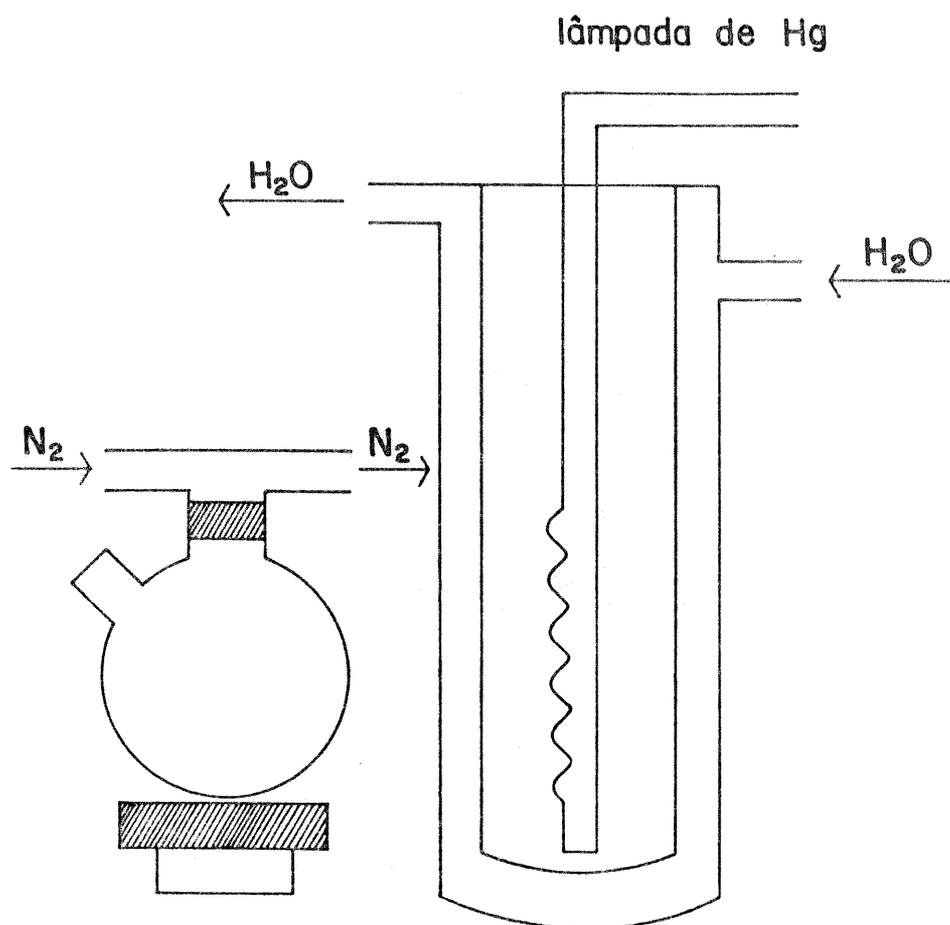


Figura 3.2 — Reator Fotoquímico

As soluções dos ligantes foram preparadas em concentração de 0,015 - 0,020 M.

3.4.1 — Reação do  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  com  $\text{L}[\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3 \text{ e } \text{P}(\text{OPh})_3]$

Em um balão com uma saída lateral, adicionaram-se  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  e a solução de pentano, contendo o ligante L. O sistema foi mantido sob atmosfera inerte. Para maior garantia de desaeração, borbulhou-se também a solução, antes do início da reação.

O filamento da lâmpada de mercúrio foi inserido dentro de uma jaqueta de resfriamento ("dedo frio"), a fim de evitar o aquecimento da solução, e posicionada de maneira que a radiação UV atingisse diretamente a solução. A distância entre o balão e a lâmpada era exatamente igual à espessura do "dedo frio".

O monitoramento da reação foi realizado mediante acompanhamento das bandas de carbonila no IV; registraram-se os espectros da fase sólida e da fase líquida antes do início da reação (tempo zero).

A reação foi realizada em atmosfera inerte. As amostras foram colhidas em intervalos de 10 minutos de irradiação. A fase líquida foi analisada em células calibradas de NaCl de IV para líquidos ( $l = 0,7 \text{ mm}$ ). A fase sólida foi preparada em nujol.

O prosseguimento da reação deu-se até o início da diminuição das bandas dos produtos formados. Filtrou-se, então,

a solução; o filtrado foi evaporado, sob vácuo e a Alumina foi lavada com diclorometano (previamente seco) e o filtrado resultante, seco sob vácuo. Ambos os filtrados foram analisados por espectroscopia de infravermelho.

### 3.4.2 — Reação da $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ e $\text{Cr}(\text{CO})_6$

Procedimento análogo ao do item 3.4.1.

### 3.4.3 — Reação de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ e $\text{L}[\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{SbPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3]$

O procedimento foi análogo ao do item 3.4.1. Entretanto, sem prévia impregnação do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  na Alumina- $\gamma$ , mas simplesmente uma adição da  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  (previamente ativada e, posteriormente, aquecida a 150-200°C) do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  e da solução do ligante.

3.4.4 — Reação homogênea do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  com  $\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{P}(\text{OPh})_3$   
e  $\text{SbPh}_3$

Procedimento análogo ao do item 3.4.1, apenas sem a presença do suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ ).

## 4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 — Impregnação do $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sobre Alumina- $\gamma$

A Figura 4.1 representa o espectro da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$  preparado em nujol. Este espectro caracteriza-se pela presença de uma banda larga na região de  $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ , relativa ao estiramento O - H e um corte a partir de  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , que impede a detecção de estiramentos e deformações abaixo desta frequência. Um grande número de materiais opacos apresentam este problema, e mesmo técnicas mais sofisticadas como a espectroscopia de infravermelho de Transformada de Fourier<sup>(210)</sup> e de refletância difusa ("DRIFTS")<sup>(211)</sup>, não conseguem contorná-lo.

A Figura 4.2 refere-se ao espectro IV da impregnação do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em Alumina- $\gamma$ , conforme procedimento descrito no item 3.3.2. A presença de uma única banda estreita à  $1983 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento CO, indica que a fixação da carbonila metálica se dá de forma física, por intermédio de interação  $\text{Al}^{+3}$  (sítio ácido) - oxigênio (da carbonila) (Figura 4.3).

Essa banda está deslocada de  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$  em relação ao espectro do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em solução de pentano (Figura 4.4). Esses dados confirmam o tipo de interação da Figura 4.3. A intera-

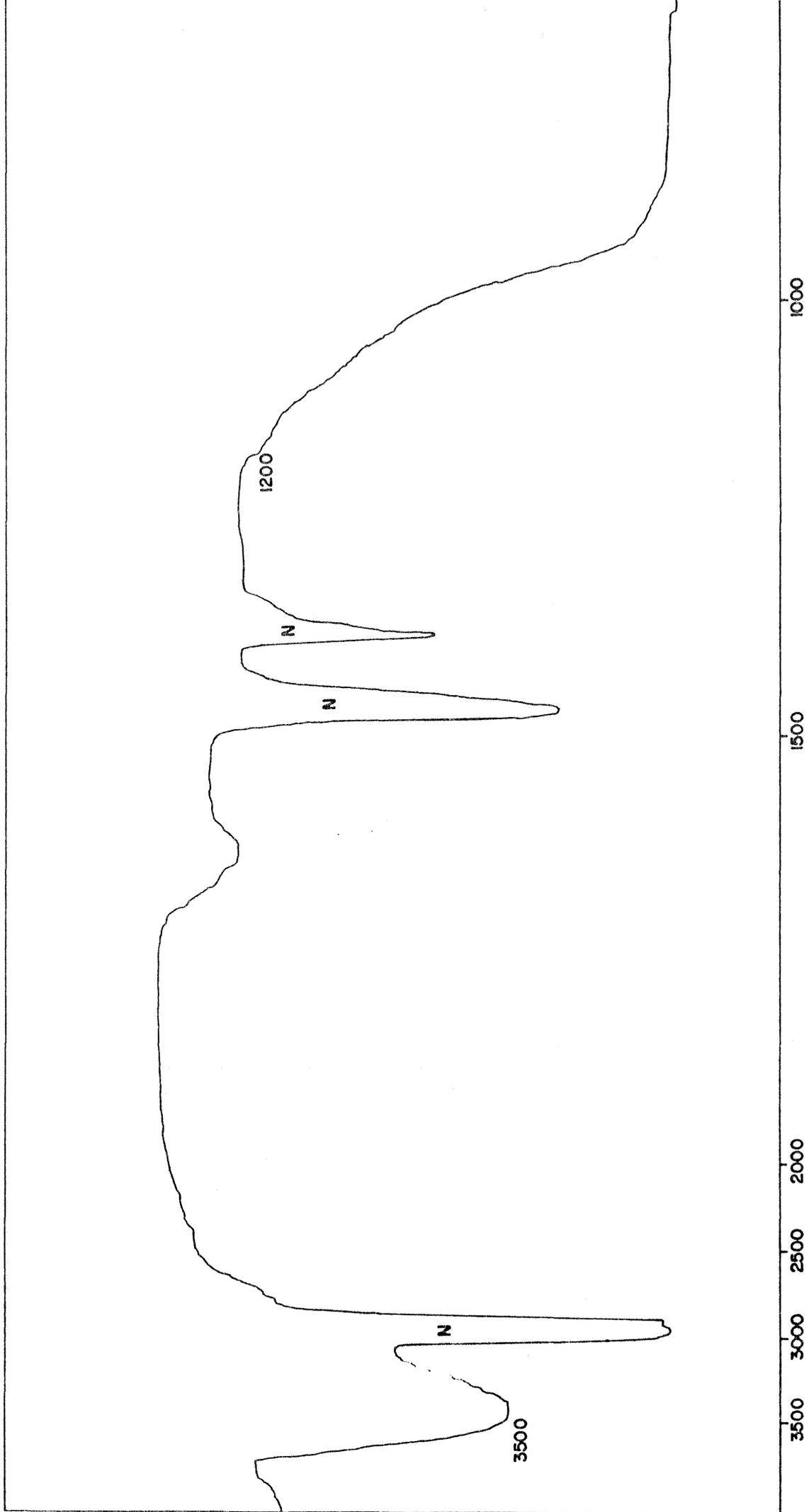


Figura 4.1 — Espectro IV da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\gamma$ , em  $\text{nujol}$ .

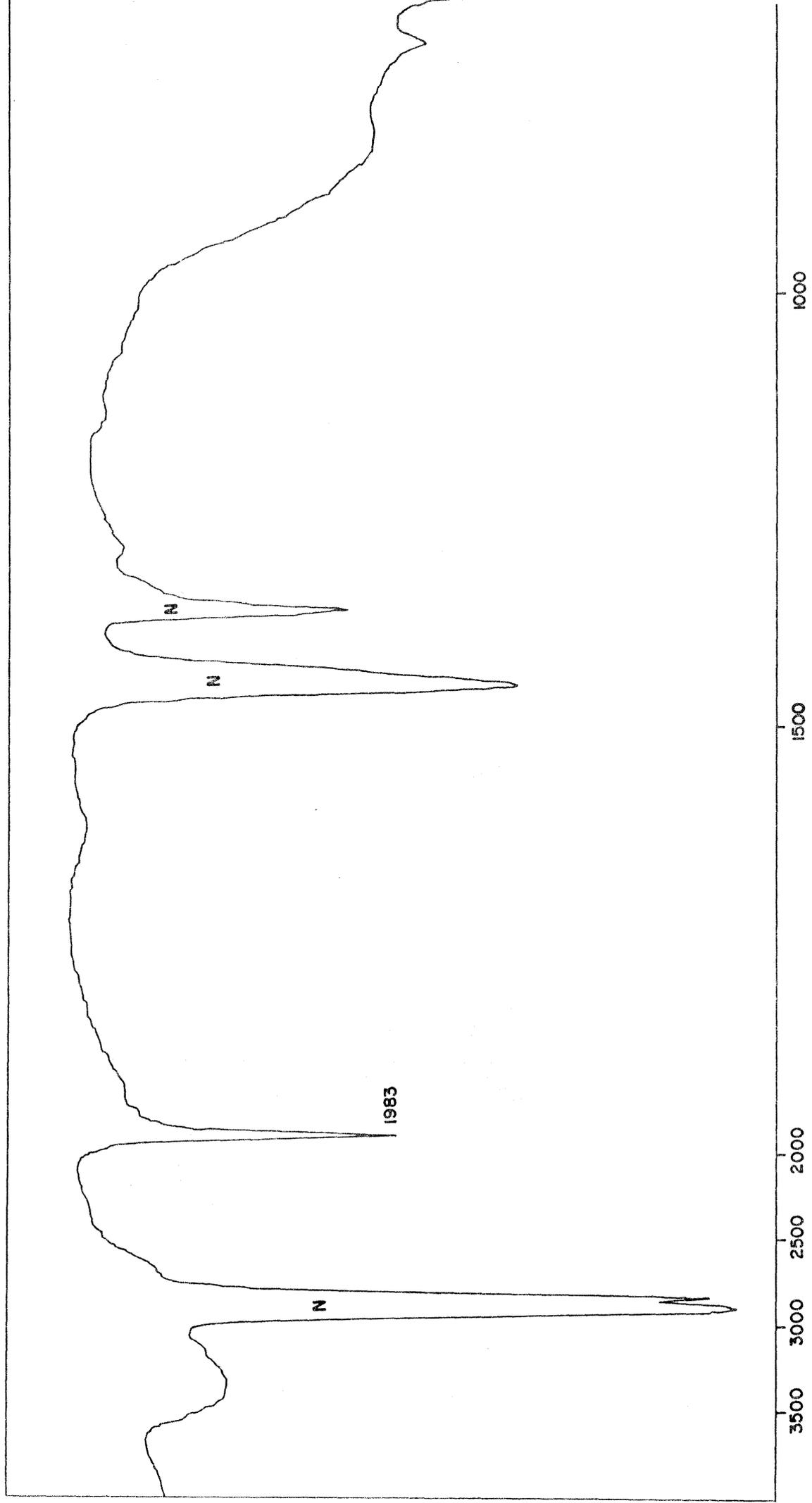


Figura 4.2 — Espectro IV de Cr(CO)<sub>6</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-γ, em nujol.

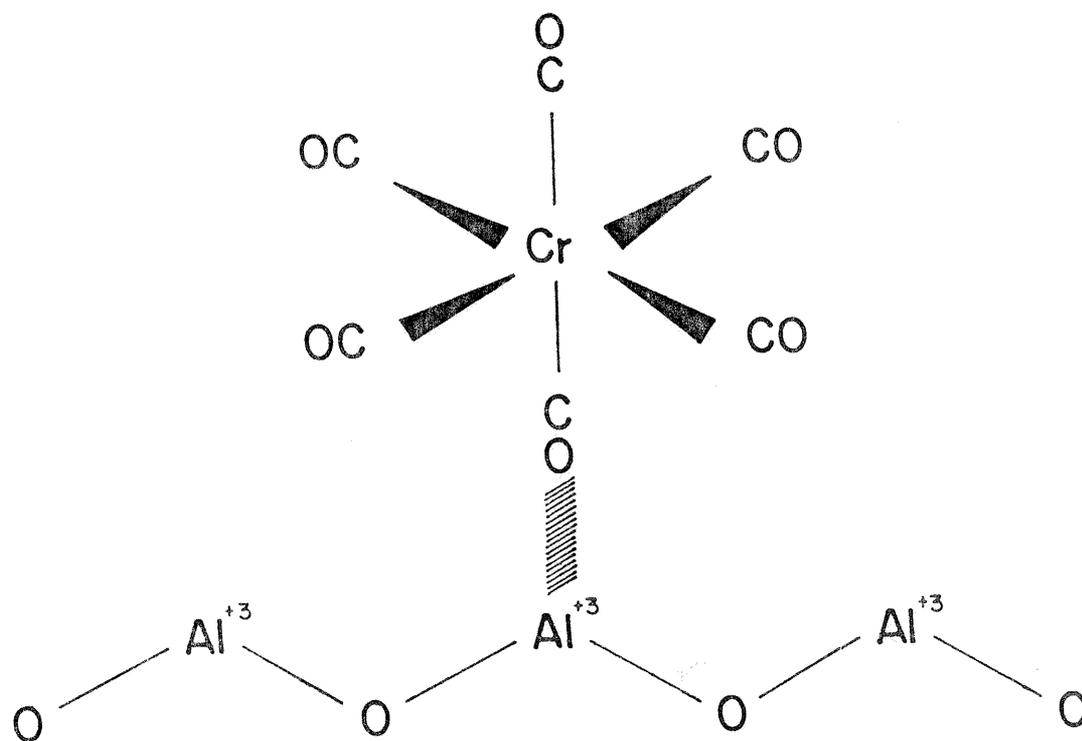


Figura 4.3.a — Representação da interação carbonila — sítio ácido.

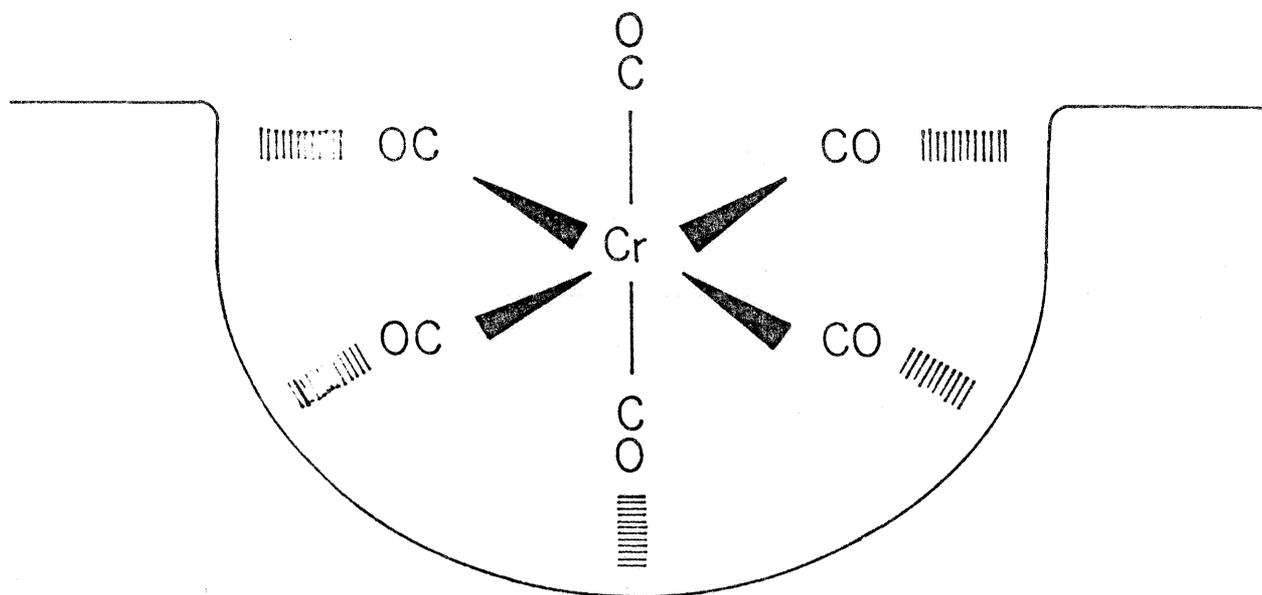
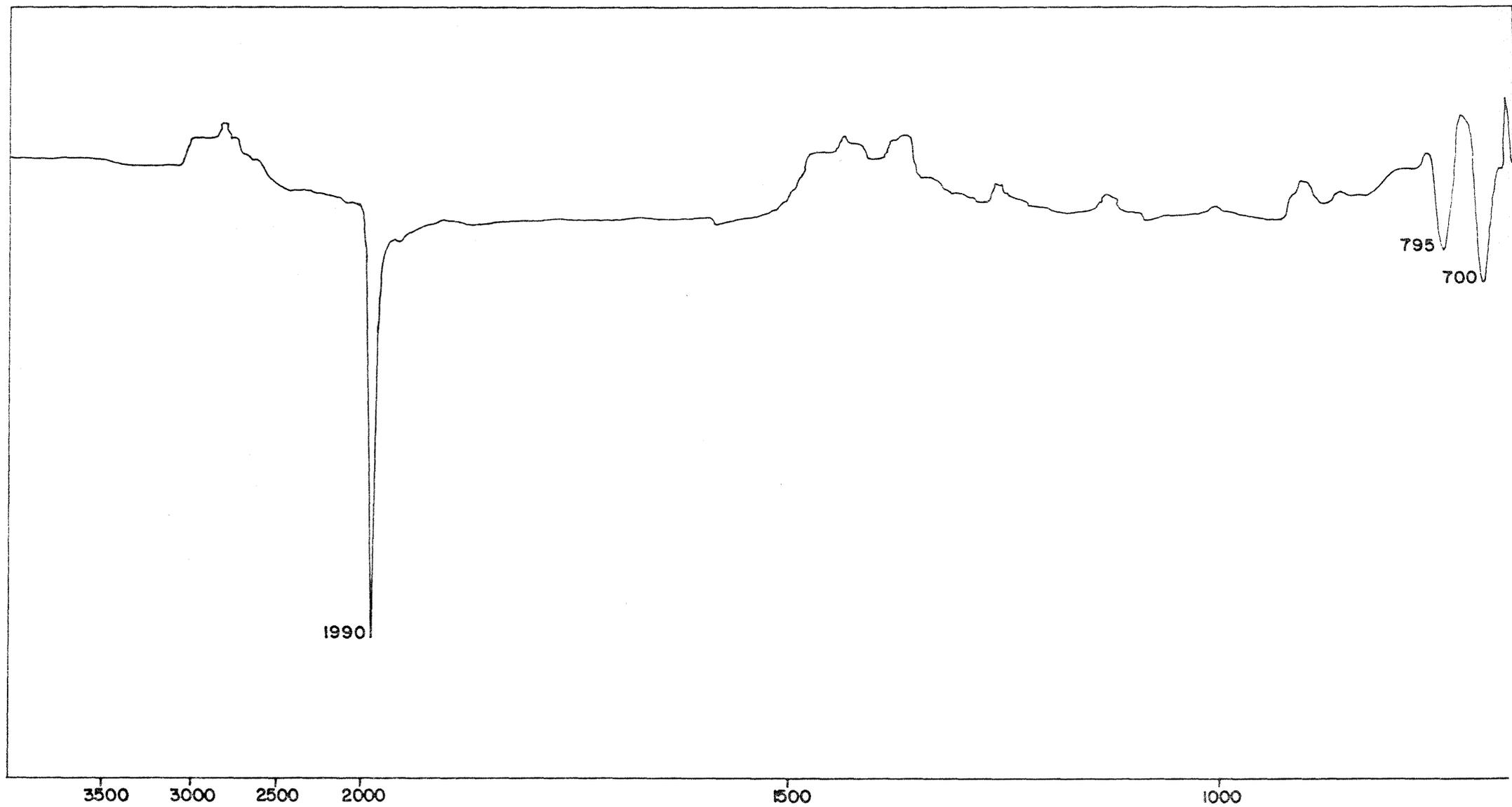


Figura 4.3.b — Representação da molécula de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  dentro de um poro.



\* Efeito isotópico -  $^{13}\text{C}$  ( $1965 \text{ cm}^{-1}$ )

Figura 4.4 — Espectro IV de  $\text{Cr(CO)}_6$  em pentano.

ção do sítio ácido de Lewis  $Al^{+3}$  com a carbonila faz com que diminua a ordem de ligação CO, diminuindo, com isso, a energia de vibração de estiramento.

Algumas vezes, a  $Al_2O_3-\gamma$ , ainda no balão e sob vácuo, adquiriu uma tonalidade levemente amarelada, típica de espécies subcarbonilas, provavelmente geradas de alguma interação mais forte com o suporte.

O espectro IV da Figura 4.5 indica a existência de várias espécies suportadas; a largura da banda abrange frequências das espécies  $Cr(CO)_6$ ,  $Cr(CO)_5$  e  $Cr(CO)_4$ . Estas espécies são extremamente instáveis e a coloração amarelada desaparece rapidamente. Este espectro foi obtido pela mistura direta do  $Cr(CO)_6$  com a  $Al_2O_3-\gamma$ , seguido de ativação por radiação ultra-violeta. A Alumina resultante adquiriu coloração amarela forte, típica de sub-espécies  $C_{4v}$  e  $D_{4h}$ .

#### 4.2 — Impregnação da $PPh_3$ em Alumina- $\gamma$

O espectro da  $PPh_3$  em pentano encontra-se na Figura 4.6. Apesar de haver bandas referentes ao estiramento do grupo fenila por todo o espectro, apenas uma banda detectada corresponde ao estiramento  $P - \phi$  ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ) (212,213).

A Alumina impregnada com  $PPh_3$  (Figura 4.7), conforme descrito no item 3.3.3, apresenta uma banda a  $1265\text{ cm}^{-1}$ , ca-

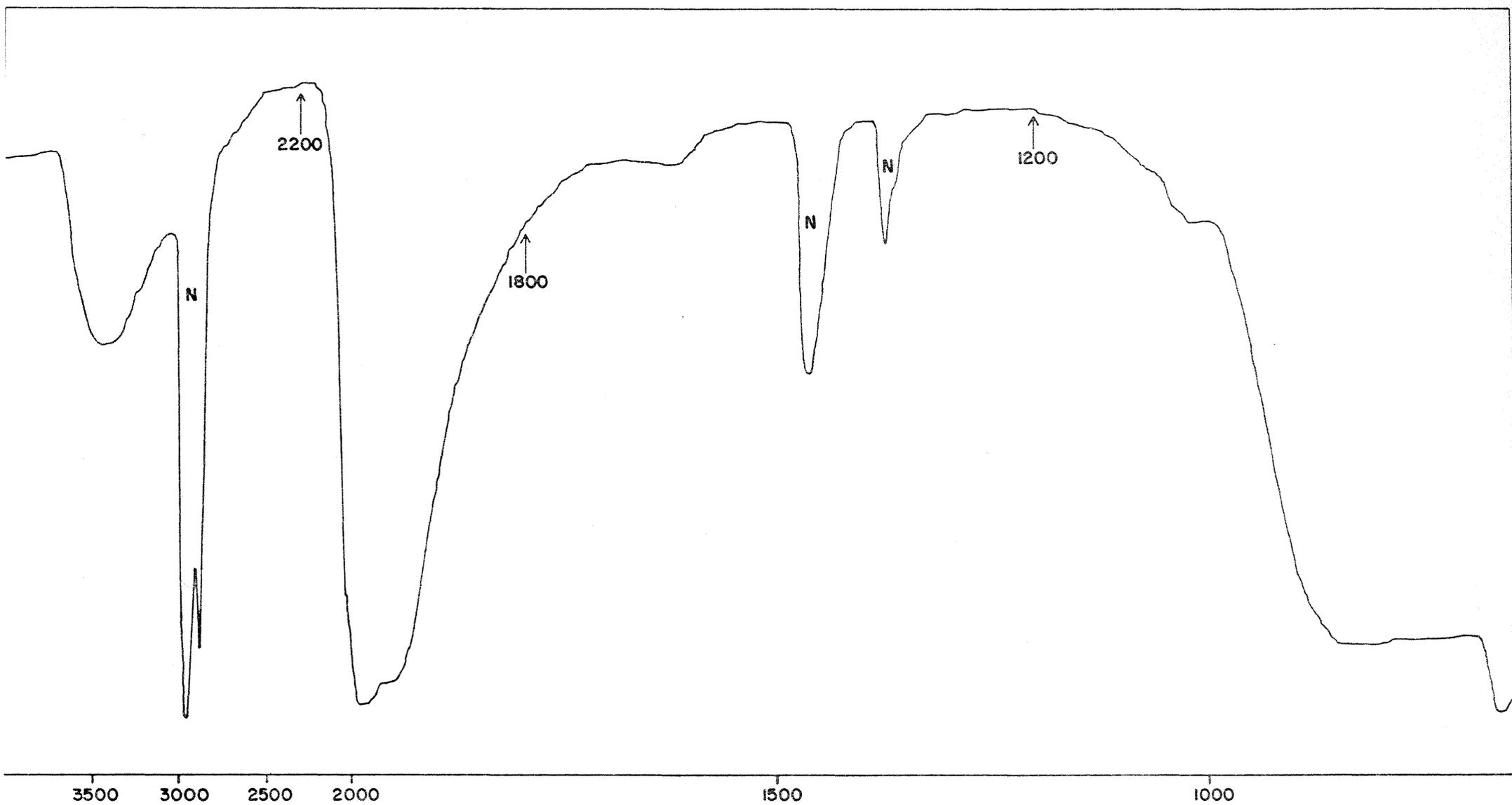


Figura 4.5 — Espectro IV de  $\text{Cr(CO)}_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ , em nujol, com ativação fotoquímica.

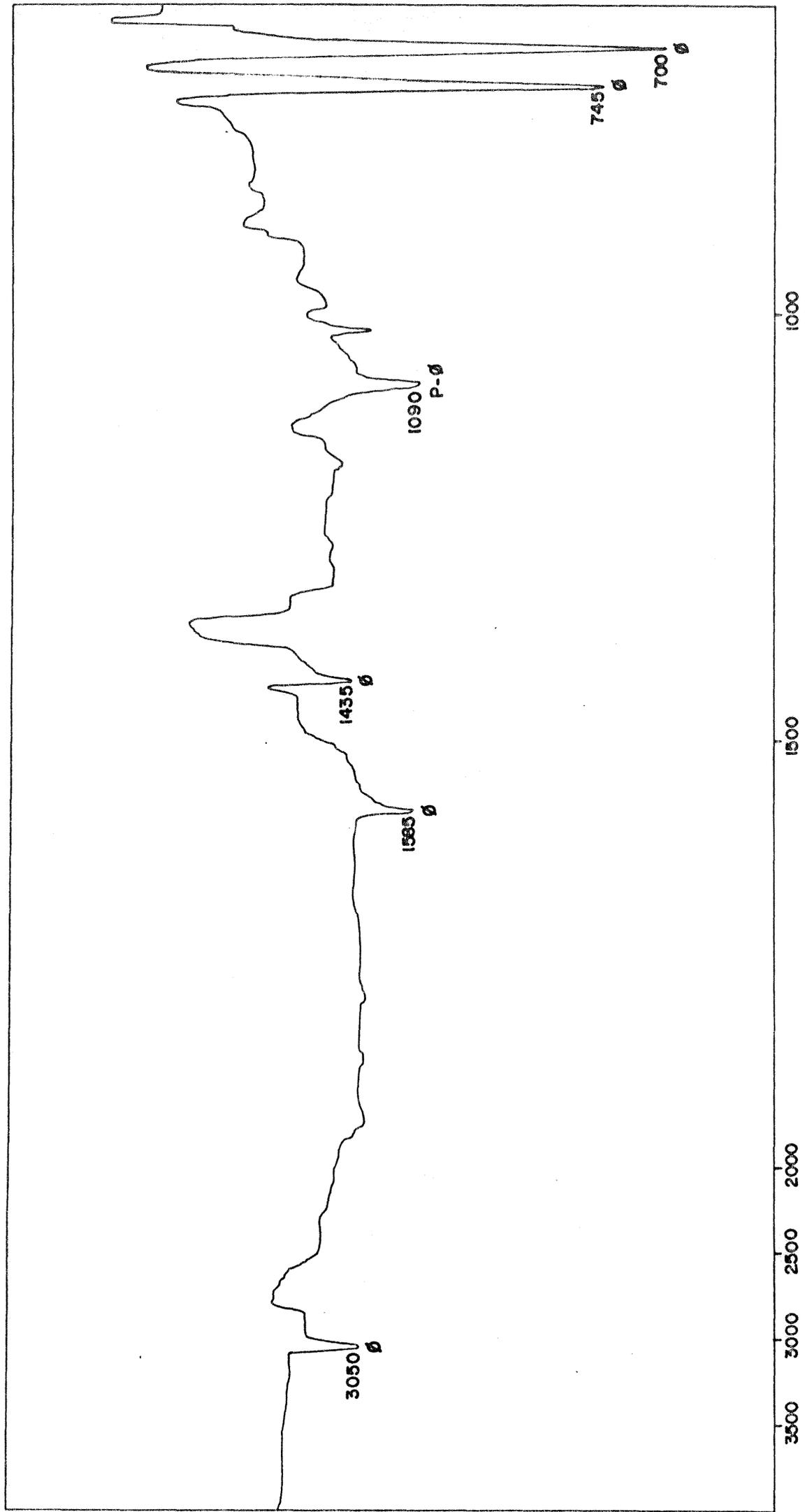


Figura 4.6 — Espectro IV de  $\text{PPh}_3$ , em pentano.

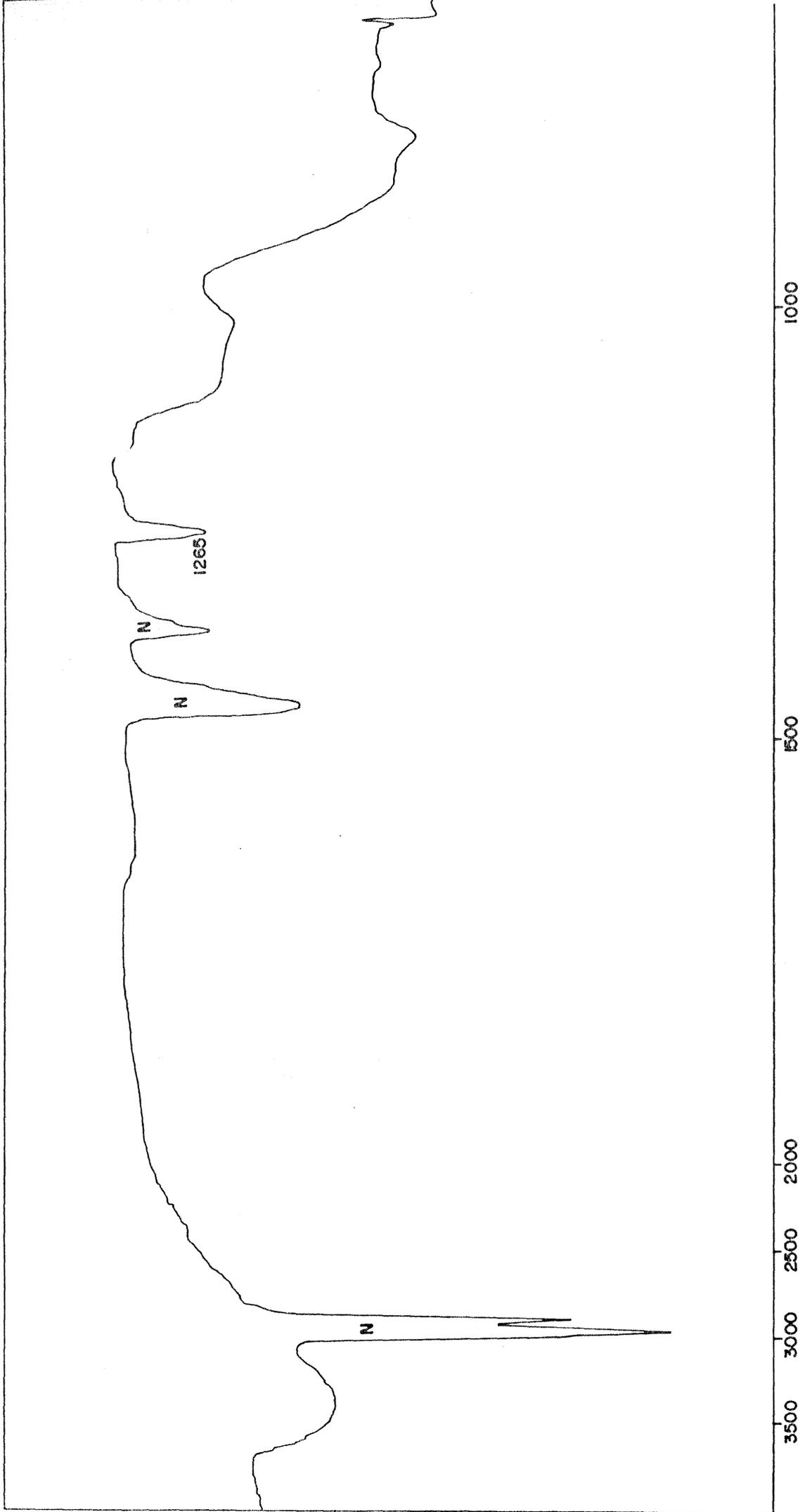


Figura 4.7 — Espectro IV de  $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ , em nujol.

racterística de estiramento  $\nu = O(213,214)$ . Neste caso, verificou-se uma funcionalização da Alumina.

#### 4.3 — Reação Fotoquímica de $Cr(CO)_6/Al_2O_3-\gamma$ com $PPh_3$

Os espectros a seguir mostram o comportamento do  $Cr(CO)_6$ , em presença de  $PPh_3$  em quantidades estequiométricas, conforme procedimento descrito no item 3.4.1. A Tabela 4.1 apresenta as frequências de estiramento das carbonilas dos produtos formados.

Analisando os espectros (Figura 4.8), verifica-se que o  $Cr(CO)_6$ , impregnado sobre a Alumina- $\gamma$ , passa totalmente para a solução no decorrer da reação. Após dois minutos de irradiação, a Alumina adquire uma tonalidade amarelo forte, e a solução, amarelo pálido.

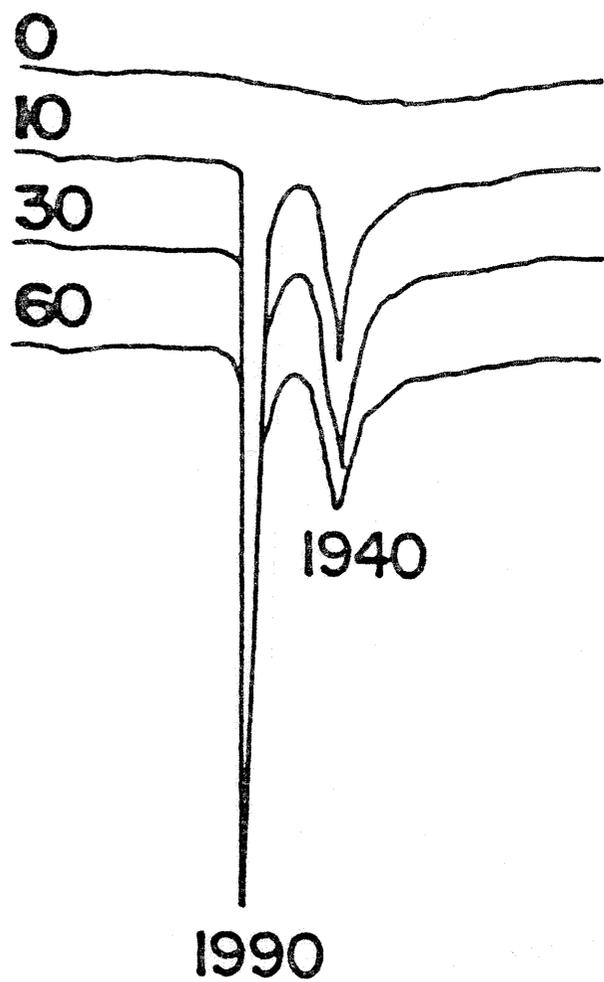
O monitoramento da fase líquida (Figura 4.8.a) indica a presença de uma banda em  $1940\text{ cm}^{-1}$  (além daquela correspondente ao  $Cr(CO)_6$ , em  $1990\text{ cm}^{-1}$ ), que permanece constante no decorrer de toda a irradiação. Paralelamente, tem-se um consumo de  $Cr(CO)_6$ . A banda em  $1940\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos de vibração E e  $A_1$ , que se encontram sobrepostos. Os outros modos,  $A_1$  e  $B_1$ , não são detectados.

Na fase sólida (Figura 4.8.b), em 10 minutos de irradiação, já se detecta uma banda larga em  $1875\text{ cm}^{-1}$ , atribuída,

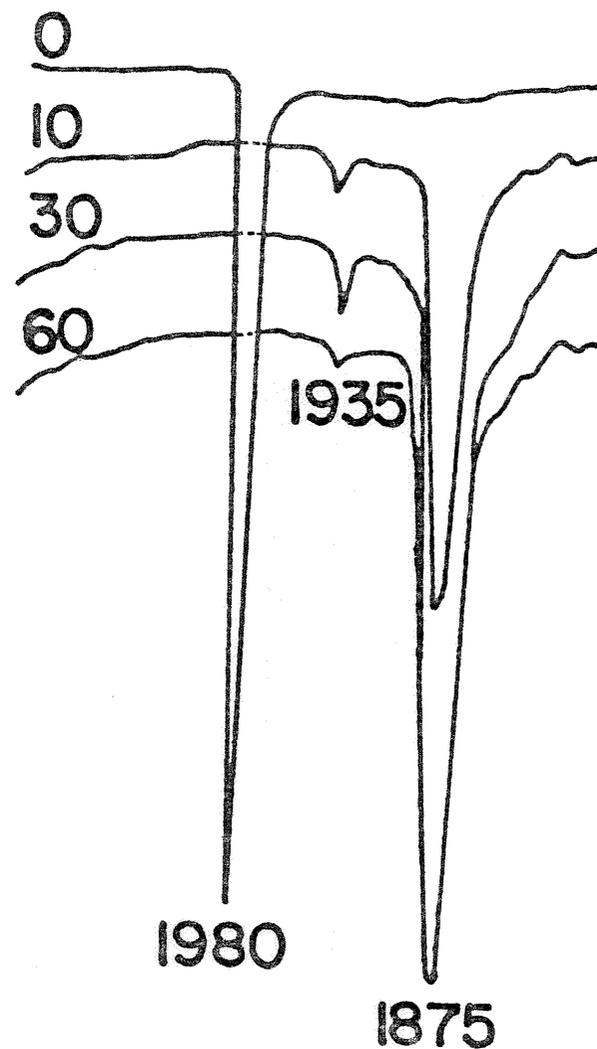
Tabela 4.1 — Freqüências de Estiramentos da Carbonila para o  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  e seus derivados

Espécie Metal-Carbonila	Freqüência do Estiramento CO obtida ( $\text{cm}^{-1}$ )	Freqüência do Estiramento CO da literatura ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referência
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1990s( $T_{1u}$ )	1987s( $T_{1u}$ )	215
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$			
L = $\text{PPh}_3$	1940s( $E + A_1$ )	2066w( $A_1^2$ ), 1942s( $E + A_1^1$ )	72
L = $\text{P(OPh)}_3$	2100w( $A_1^2$ ), 1965s( $E + A_1^1$ )	2080w( $A_1^2$ ), 1960s( $E + A_1^1$ )	72
L = $\text{AsPh}_3$	2100w( $A_1^2$ ), 1948s( $E + A_1^1$ )	2066w( $A_1^2$ ), 1942s( $E + A_1^1$ )	72
L = $\text{SbPh}_3$	2100w( $A_1^2$ ), 1950s( $E + A_1^1$ )	2065w( $A_1^2$ ), 1943s( $E + A_1^1$ )	72
<i>trans</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}_2$			
L = $\text{PPh}_3$	1880s( $E_u$ )	1886s( $E_u$ )	42
L = $\text{P(OPh)}_3$	1930s( $E_u$ )	1930s( $E_u$ )	72
L = $\text{AsPh}_3$	2020w( $A_{1g}$ ), 1895s( $E_u$ )	—	*
L = $\text{SbPh}_3$	2000w( $A_{1g}$ ), 1900s( $E_u$ )	—	*

\* Não foram encontrados dados na literatura.



(a)



(b)

Figura 4.8 — Monitoramento por IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{PPh}_3$ ;  
 (a) em solução de pentano; (b) em  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  (nujol)

neste trabalho, ao modo de vibração  $E_u$  da espécie *trans* -  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ , único modo ativo no infravermelho, dentro da simetria  $D_{4h}$ . Esta banda cresce e, no decorrer da reação, é a maior entre elas (excetuando-se a do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  não consumido) . Além dessa banda, uma outra, de intensidade pequena, em  $1935 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à espécie  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ , é detectada. Esta banda cresce e logo após, é consumida.

A partir das atribuições feitas, observou-se que a formação da estrutura dissustituída dá-se exclusivamente sobre a  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  e, ainda, seletivamente na forma *trans*. A forma *cis* encontra-se totalmente descartada, já que a mesma implicaria na presença de quatro bandas ativas no infravermelho. (Por exemplo, para *cis* -  $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ , temos as seguintes frequências de estiramento da carbonila:  $2023 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^2$ ),  $1929 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^1$ ),  $1911 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$ ) e  $1899 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_2$ ))<sup>(44)</sup>.

A presença de uma banda em  $1935 \text{ cm}^{-1}$  na  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ , juntamente com o fato da intensidade da mesma, em solução, manter-se constante, sugere o seguinte mecanismo: a espécie  $C_{4v}$ , gerada em solução é impregnada sobre o suporte, através de interação carbonila-alumina (Figura 4.9.a). A imobilização desta espécie via átomo de fósforo implicaria em um deslocamento da banda de estiramento da carbonila para frequências mais altas, o que não ocorre. Por outro lado, uma nova substituição poderia levar, potencialmente, a dois isômeros: *cis* e *trans* (Figura 4.9.b e 4.9.c).

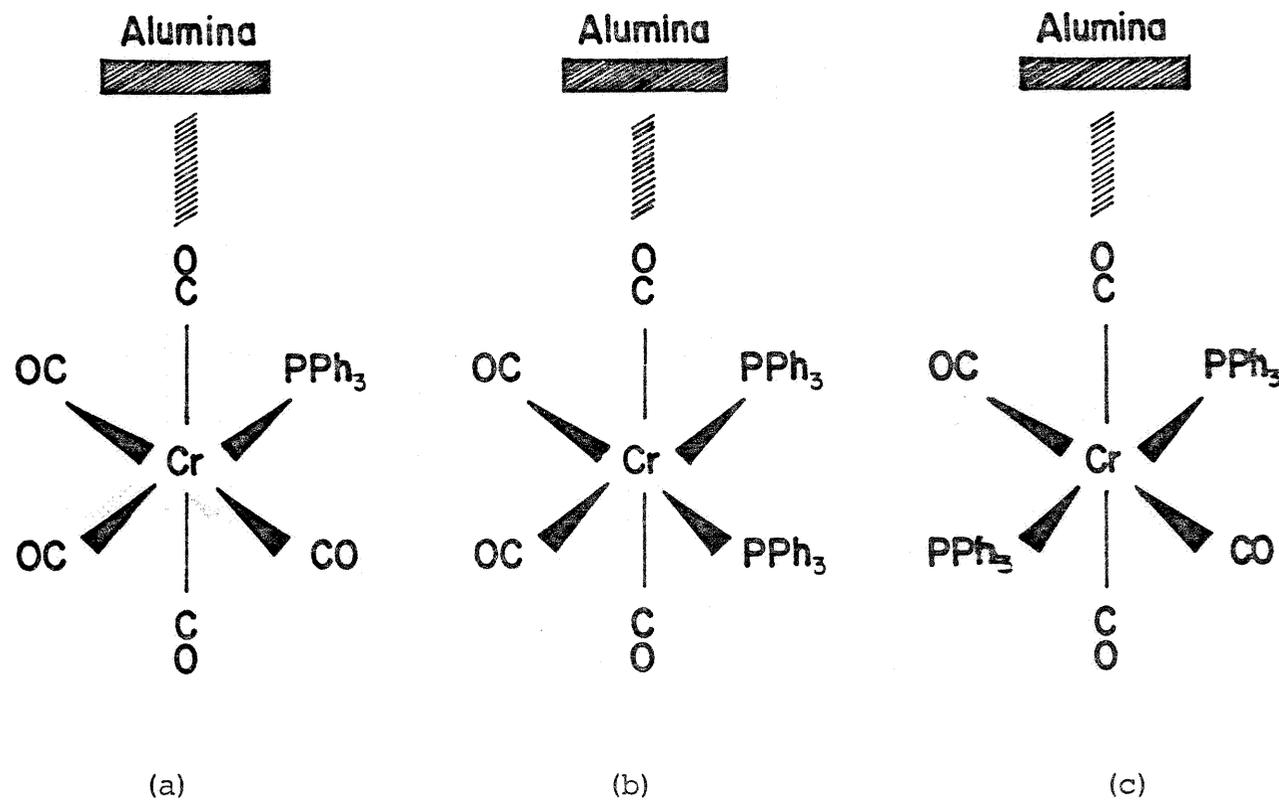


Figura 4.9 — Representação das interações das espécies: (a)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e (c) *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Conforme já mencionado, a substituição de uma carbonila por um ligante L (que, em geral, é um aceptor  $\pi$  mais fraco que o grupo CO), implica em um aumento de densidade eletrônica sobre o átomo de cromo, fortalecendo a ligação M-C *trans* de maneira que as carbonilas em posição *cis* em relação ao ligante tornam-se mais lábeis frente a uma substituição. Entretanto, isto é válido, caso forem considerados, apenas efeitos eletrônicos. Sabe-se que, com o aumento do ângulo de cone, passam a predominar os fatores estéricos, levando preferencialmente à formação do isômero *trans* <sup>(148)</sup>. Neste caso, o volume do ligante PPh<sub>3</sub> ( $\theta = 145^\circ$ ) <sup>(47)</sup>, juntamente com a presença do suporte e, por conseguinte, um maior impedimento estérico, levam à formação única e exclusivamente do isômero *trans*, que por sua vez é estabilizado sobre a Alumina.

Se compararmos estes resultados com aqueles obtidos pela mesma reação fotoquímica, porém em meio homogêneo, observar-se-á que são necessários cerca de 60 minutos para que se detecte a formação de espécie dissubstituída (Figura 4.10). Além disso, a largura desta banda indica a presença de mais de uma espécie dissubstituída, ou seja, os isômeros *cis* e *trans*.

Desta forma, para o caso em que o ligante é a trifenilfosfina, verifica-se que a Alumina, além de acelerar a velocidade de substituição do Cr(CO)<sub>6</sub>, age de forma estereoespecífica, gerando e imobilizando sobre si, a espécie *trans*-Cr(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, livre do produto de partida, Cr(CO)<sub>6</sub> e da espécie monossubstituída, Cr(CO)<sub>5</sub>PPh<sub>3</sub>, que permanece em solução.

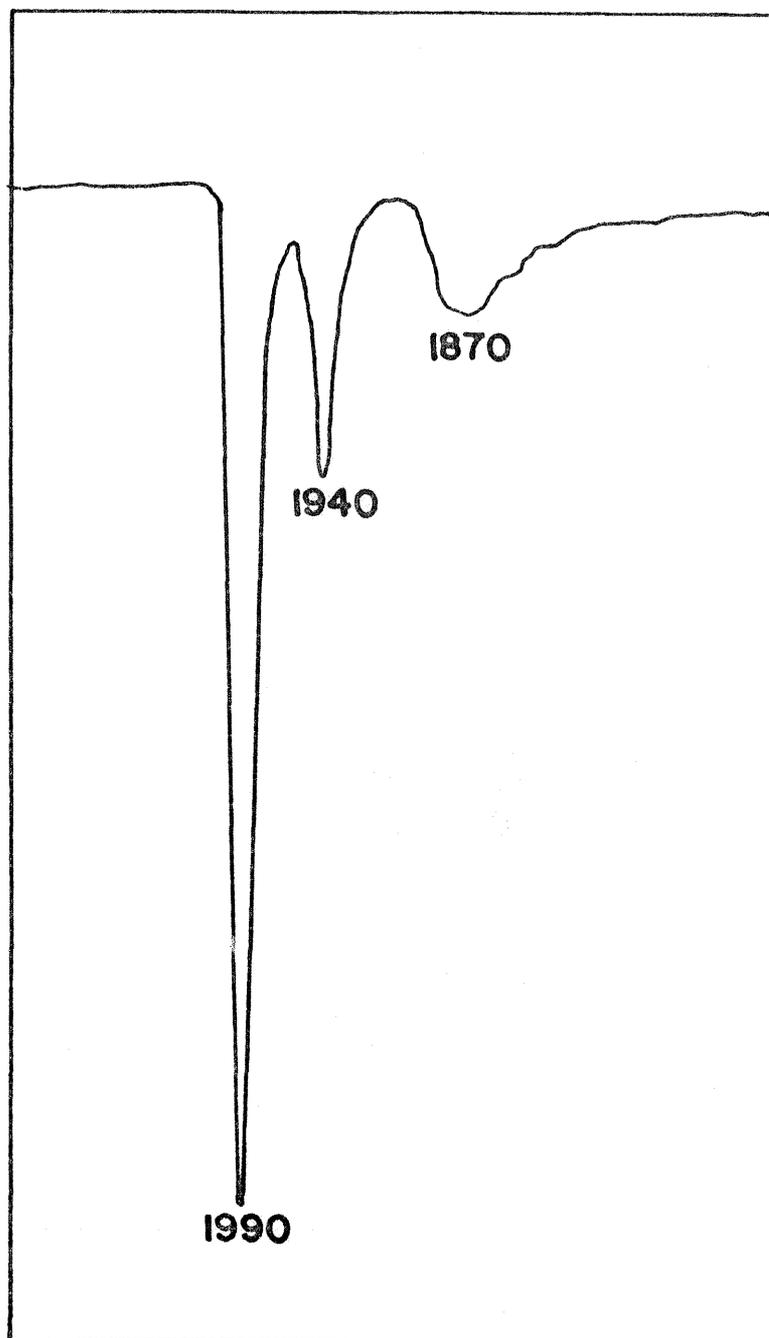


Figura 4.10 — Espectro IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{PPh}_3$ , em meio homogêneo (pentano), ( $t = 60 \text{ min}$ ).

O mesmo comportamento é observado quando a proporção  $\text{Cr}(\text{CO})_6:\text{Al}_2\text{O}_3$  é modificada para 10% em  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . Entretanto, observa-se, neste caso, a banda referente ao estiramento  $P = 0$ . Isto ocorre, provavelmente, dada à disponibilidade de sítios ativos na Alumina para a impregnação da  $\text{PPh}_3$ .

A espécie *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$  foi extraída com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e o espectro IV dos cristais amarelos corresponde à atribuição feita (Figura 4.11).

Partindo-se de quantidades estequiométricas de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  e  $\text{PPh}_3$ , obteve-se um rendimento em torno de 60% para a espécie dissubstituída, calculado após extração desta espécie.

Por outro lado, quando  $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  e  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em solução de pentano, são irradiados por mais de 2 horas, (conforme descrito no item 3.4.2), observou-se que na solução, não ocorre substituição do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (Figura 4.12), cuja quantidade permanece constante por todo o período de irradiação. Na Alumina (Figura 4.13) não se detecta nenhum  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , nem quaisquer espécies subcarbonilas. A banda referente ao estiramento  $P = 0$  permanece inalterada.

Ao que parece, existe uma competição entre o  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  e a  $\text{PPh}_3$  pelos sítios ácidos da Alumina- $\gamma$ . Com a introdução prévia da  $\text{PPh}_3$ , o fósforo da fosfina encontra-se saturado e não se liga a espécies subcarbonilas, eventualmente geradas em solução.

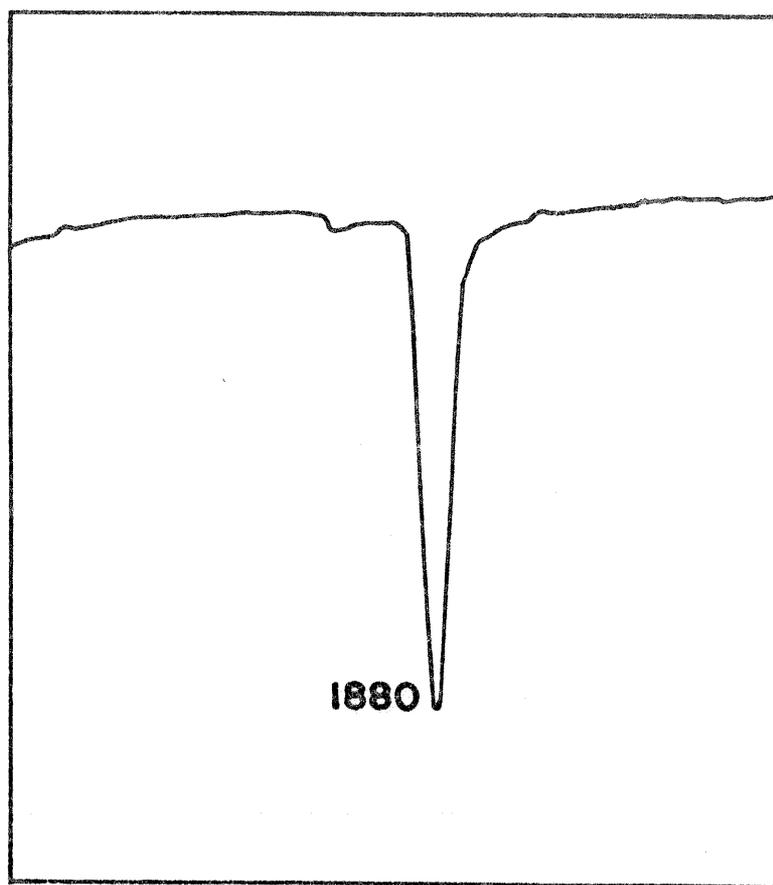


Figura 4.11 — Espectro IV de  $trans\text{-Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ , em nujol.

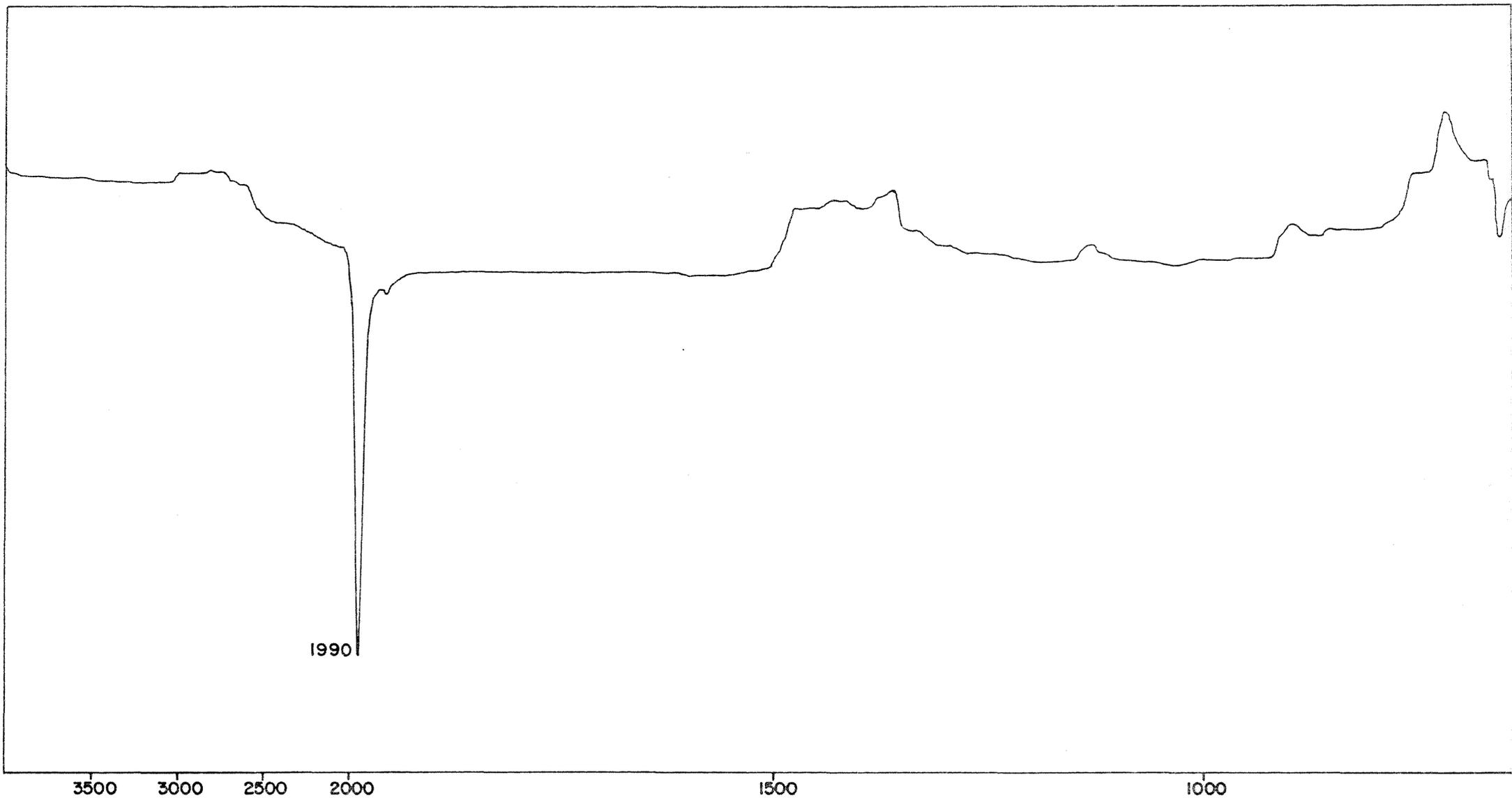


Figura 4.12 — Espectro IV da reação fotoquímica  $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{Cr}(\text{CO})_6$ ; fase líquida (pentano), (t = 2 horas).

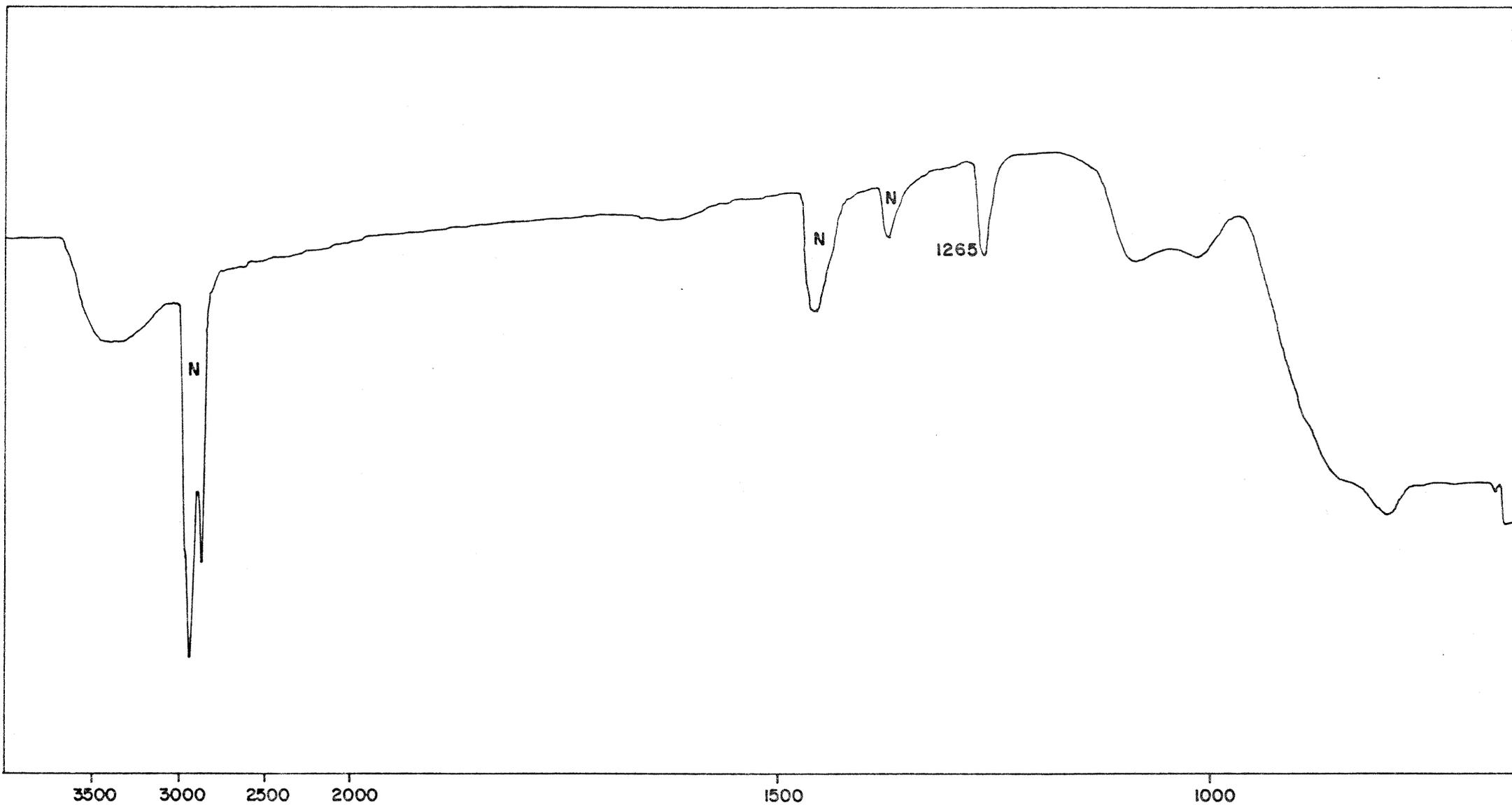


Figura 4.13 — Espectro IV da reação fotoquímica  $\text{PPh}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma + \text{Cr}(\text{CO})_6$ ; fase sólida (alumina), em nujol; (t = 2 horas).

#### 4.4 — Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ com $\text{P}(\text{OPh})_3$

Em analogia aos resultados obtidos para o ligante trifenilfosfina, verificou-se que, para espécies subcarbonílicas, onde L = trifenilfosfito, a espécie monossubstituída,  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{P}(\text{OPh})_3)$ , ( $\bar{\nu} = 2100 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1^2$ ) e  $1965 \text{ cm}^{-1}$  (E e  $A_1^1$  sobrepostos) permanece em solução (Figura 4.14), enquanto a espécie dissubstituída, *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OPh})_3)_2$  ( $\bar{\nu} = 1930 \text{ cm}^{-1}$ , ( $E_u$ )), impregna-se sobre a  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ . (Figura 4.15). Entretanto, a largura de banda pode indicar traços da espécie *cis*.

Em meio homogêneo, a reação se processa de forma similar à da trifenilfosfina, resultando em produtos mono- e dissubstituídos do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . (Figura 4.16).

O produto é extraído da  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e apresenta um rendimento em torno de 50%.

#### 4.5 — Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ com $\text{AsPh}_3$

Os espectros da solução (Figura 4.17.a) caracterizam-se pela presença de uma banda em  $1948 \text{ cm}^{-1}$ , atribuível ao modo de vibração da espécie de simetria  $C_{4v}$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsPh}_3$ .

Sobre a Alumina (Figura 4.17.b), mais uma vez detecta-se uma banda em  $1940 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente provavelmente ao mesmo modo bivibracional que o da espécie em solução. Novamente, a formação da espécie dissubstituída sobre o suporte pare

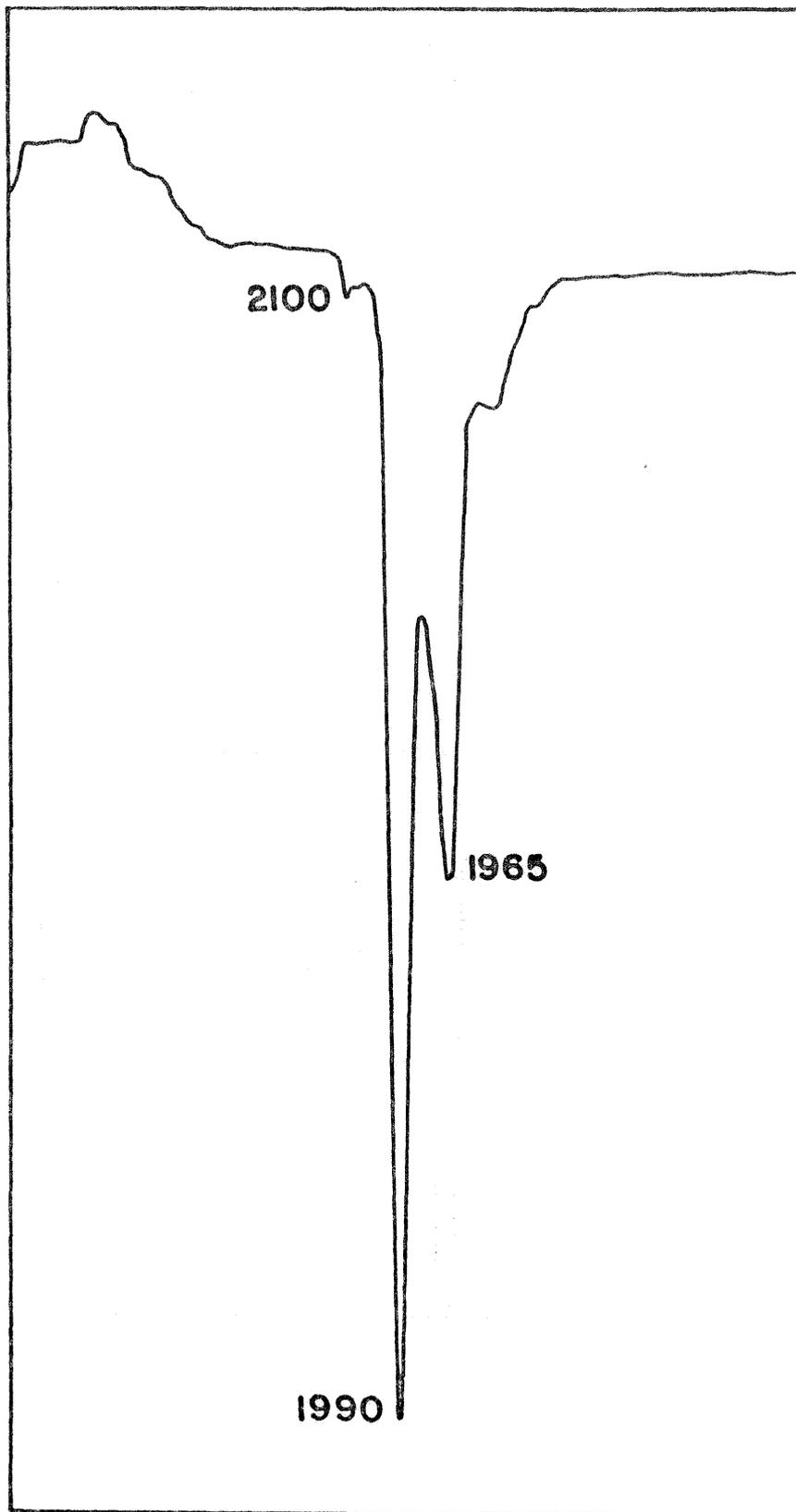


Figura 4.14 — Espectro IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{P}(\text{OPh})_3$ ; fase líquida (pentano), ( $t = 20$  min)

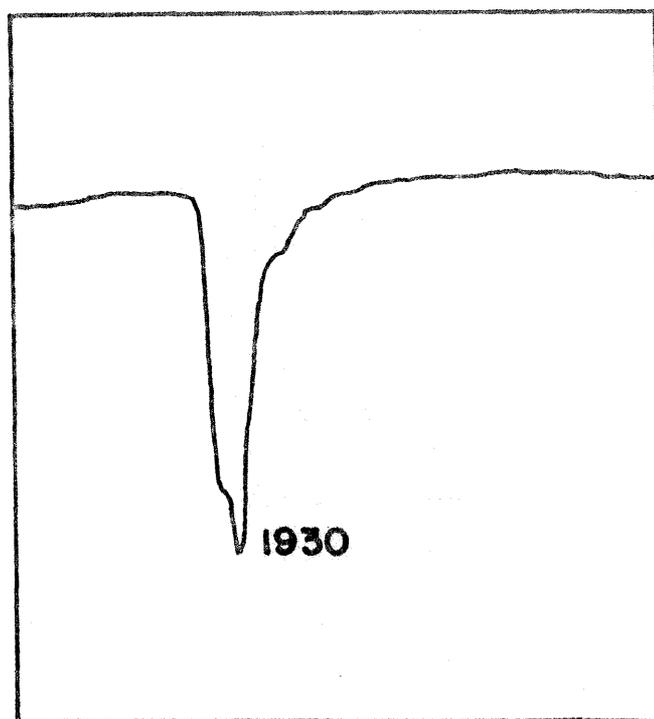


Figura 4.15 — Espectro IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{P}(\text{OPh})_3$ ; fase sólida (alumina), em nujol; ( $t = 30 \text{ min}$ )

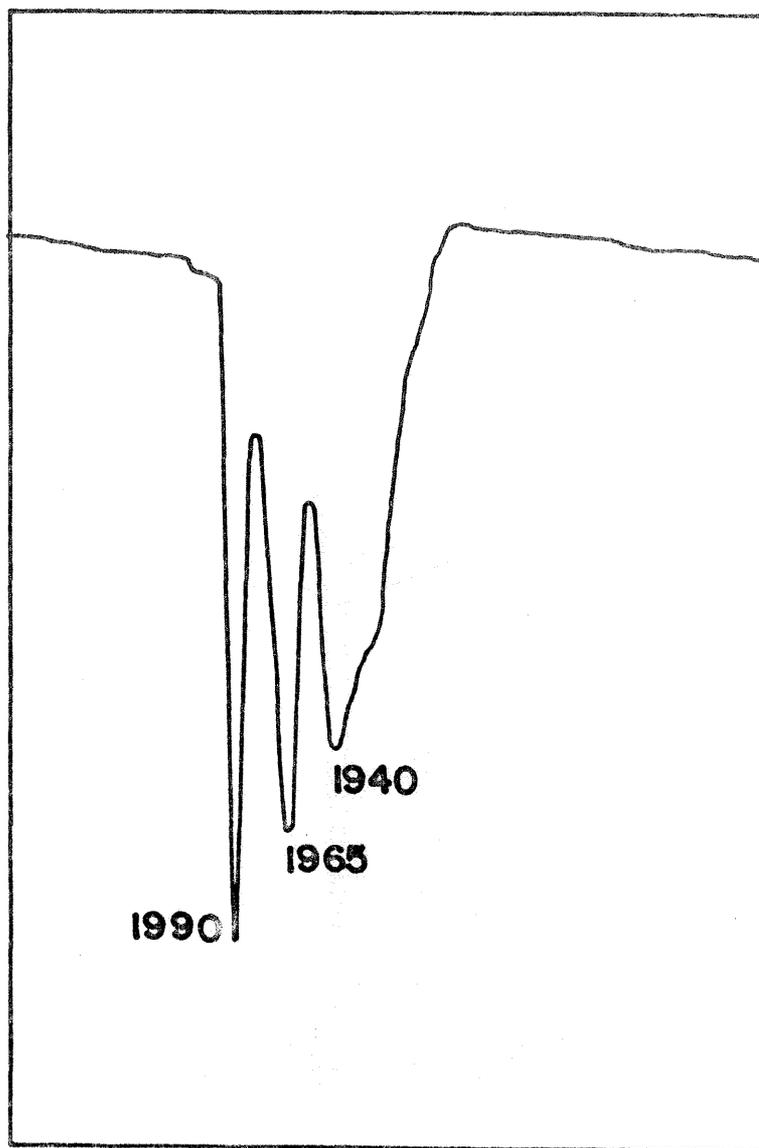


Figura 4.16 — Espectro IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{P}(\text{OPh})_3$ , em meio homogêneo (pentano); ( $t = 2\text{h}30\text{min}$ )

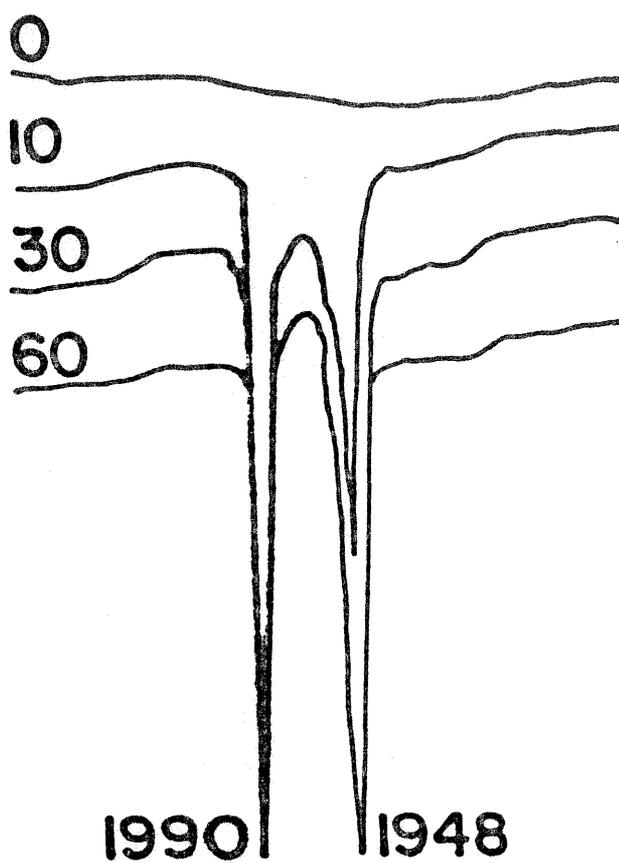


Figura 4.17 — Monitoramento por IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6 / \text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{AsPh}_3$ ; (a) em solução de pentano.

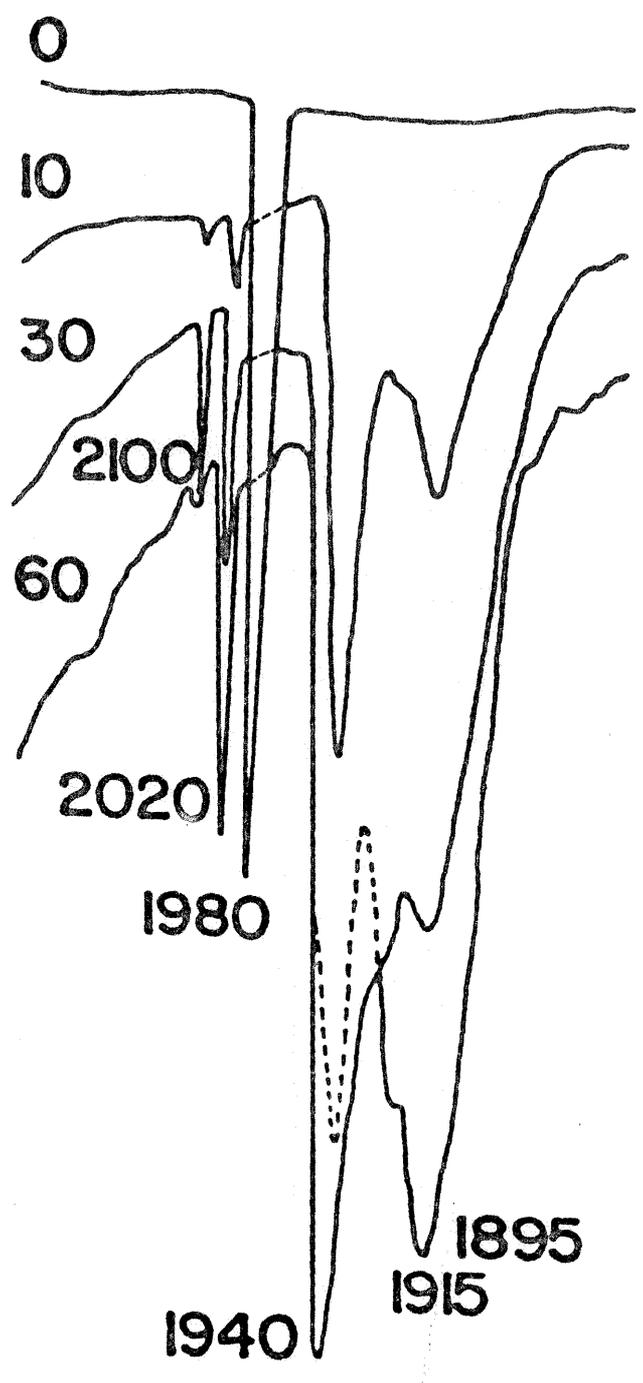


Figura 17 — (b) em  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  (nujol)

ce envolver uma impregnação prévia da espécie  $C_{4v}$ . Com relação a esta espécie, verifica-se a presença de uma banda fraca em  $2100\text{ cm}^{-1}$  atribuível ao modo  $A_1$  radial, mais intenso que no caso do ligante  $PPh_3$ , talvez devido ao abaixamento de simetria. Essa banda desaparece com o decorrer da reação. Também nesse espectro, a espécie  $trans-Cr(CO)_4(AsPh_3)_2$  pode ser identificada através da banda em  $1895\text{ cm}^{-1}$  ( $E_u$ ), por analogia ao mesmo modo de vibração da espécie  $trans-Cr(CO)_4(PPh_3)_2$ . Neste caso, detecta-se em  $2020\text{ cm}^{-1}$ , o modo de vibração  $A_{1g}$  da espécie  $D_{4h}$ , tornado ativo por abaixamento de simetria.

A largura da banda em  $1895\text{ cm}^{-1}$ , a presença de um ombro em  $1915\text{ cm}^{-1}$ , juntamente com dados comparativos da literatura (por exemplo,  $cis-Mo(CO)_4(AsPh_3)_2$  apresenta as seguintes frequências de estiramento da carbonila:  $2023\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $1929\text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ),  $1915\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$ ) e  $1899\text{ cm}^{-1}$  ( $B_1$ ))<sup>(38)</sup> sugerem que a formação da espécie  $cis-Cr(CO)_4(AsPh_3)_2$  também ocorra, já que o ângulo de cone do ligante (menor do que o da  $PPh_3$ ) não contribue tanto à preponderância de fatores estéricos.

Dada a mistura de produtos obtidos, não foi possível calcular o rendimento desta reação.

#### 4.6 — Reação Fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ com $\text{SbPh}_3$

Como nos casos anteriores, logo após o início da reação fotoquímica, o suporte adquiriu uma coloração amarela-forte e o suporte, uma tonalidade amarela-claro.

Observando-se as Figuras 4.18.a e 4.18.b, verifica-se que os espectros obtidos são bem mais complexos do que os anteriores.

Na solução (Figura 4.18.a), desde o início tem-se a presença de uma banda em  $1950 \text{ cm}^{-1}$ , cuja intensidade permanece constante. Comparando com dados da literatura<sup>(38)</sup>, este estiramento foi atribuído aos modos de vibração E e  $A_1$  da espécie monossubstituída  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SbPh}_3$ . Ainda com relação a esta espécie, o pico de pequena intensidade à  $2100 \text{ cm}^{-1}$  pertence ao modo de vibração  $A_1$ , também de simetria  $C_{4v}$ . Durante um certo intervalo de reação (30-60 min), uma outra banda ( $1910 \text{ cm}^{-1}$ ), de pequena intensidade, é detectada. Em analogia a espécies análogas, sua atribuição parece estar relacionada com a formação da espécie dissustituída, a seguir discutida.

Na fase sólida (Figura 4.18.b), conforme já mencionado, tem-se um espectro bastante mais complexo. Como nos casos anteriores, tem-se também aqui a detecção de uma banda, correspondente à espécie  $C_{4v}$  ( $1942 \text{ cm}^{-1}$ ). A partir de 30 min. de irradiação, oito bandas de estiramento, passam a ser observadas. Uma série de observações e suposições podem, então, ser feitas. A primeira banda que cresce na  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  é a correspon

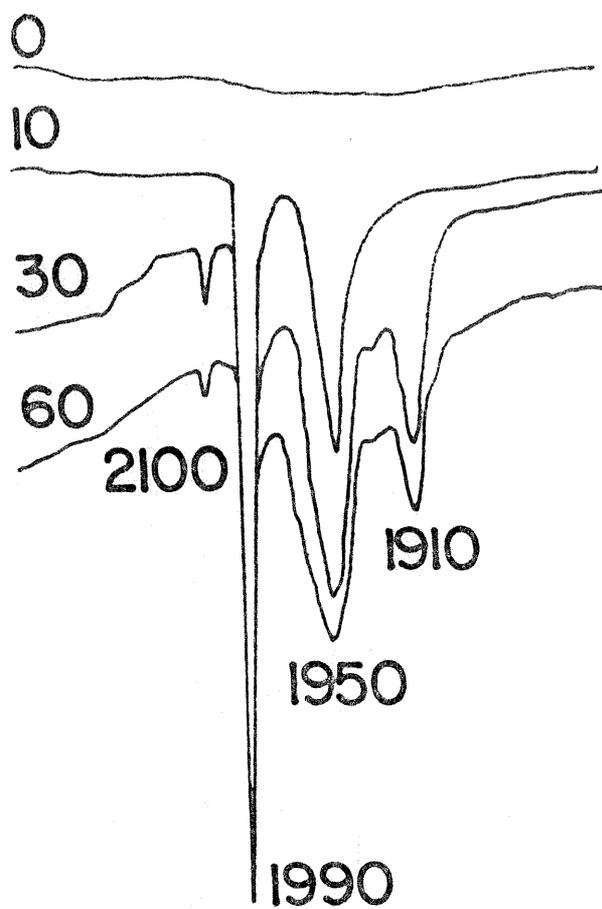


Figura 4.18 — Monitoramento por IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6 / \text{Al}_2\text{O}_3-\gamma + \text{SbPh}_3$ ; (a) em solução de pentano

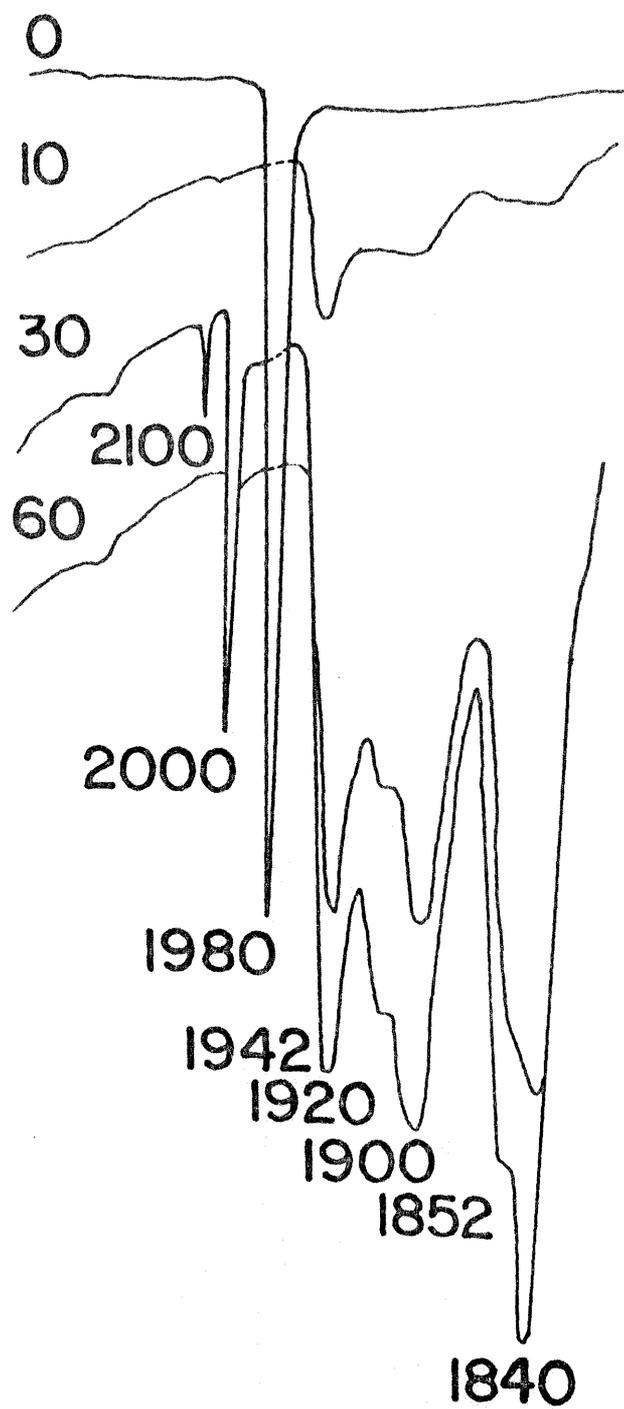


Figura 4.18 — (b) em  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  (nujol)

dente à espécie  $C_{4v}$ , que confere com o mecanismo até aqui proposto. Dada a interação com o suporte, o modo  $A_1$ , desta mesma espécie, encontra-se em maior intensidade do que em solução. Da mesma forma que anteriormente, a diminuição desta banda é acompanhada do crescimento de outras, correspondentes a outras espécies subcarbonilas.

Também na fase sólida, pode-se detectar a espécie  $D_{4h}$ , *trans*- $Cr(CO)_4(SbPh_3)_2$ , a partir das bandas referentes aos modos  $A_{1g}$  ( $2000\text{ cm}^{-1}$ ), tornada ativa no infravermelho pelo abaixamento de simetria por interações com o suporte, e  $E_u$  ( $1900\text{ cm}^{-1}$ ). Ambas as bandas crescem no decorrer da reação, acompanhadas pela diminuição da banda correspondente à espécie  $C_{4v}$ .

Apesar destas atribuições, restam ainda dois grupos de bandas: um na região de  $1900\text{ cm}^{-1}$  e outro na região de  $1850\text{ cm}^{-1}$ . Do primeiro grupo, verifica-se um alargamento muito grande, entre  $1900$  e  $1930\text{ cm}^{-1}$ , em se tratando de carbonilas metálicas, cujas bandas são, em geral, extremamente intensas e nítidas. Este alargamento, aliado à presença de uma banda em  $1920\text{ cm}^{-1}$  (sh), pode indicar a existência da espécie *cis*- $Cr(CO)_4(SbPh_3)_2$ , cuja simetria implica em 4 bandas ativas no infravermelho ( $A_1^1$ ,  $A_1^2$ ,  $B_1^1$  e  $B_1^2$ ), três das quais, segundo dados da literatura, encontram-se entre  $1900$  e  $1930\text{ cm}^{-1}$ .

Considerando o mecanismo proposto no item 4.3, e tendo em vista o ângulo de cone menor da  $SbPh_3$ , uma competição entre fatores eletrônicos (favorecendo a espécie *cis*) e fato-

res estéricos (favorecendo a espécie *trans*) pode acarretar uma mistura de isômeros, de maneira que o suporte não se mostra seletivo como nos casos anteriores.

Com relação ao par de bandas em  $1852\text{ cm}^{-1}$  e  $1840\text{ cm}^{-1}$ , duas suposições podem ser feitas. Uma delas é a formação de espécies dímeras, dotadas de carbonila ponte, cujos estiramentos para espécies neutras situam-se em torno de  $1800\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ . Uma outra alternativa pode ser encontrada na estabilização do fragmento fotolítico  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ , gerado durante a reação e não reagido com o ligante  $\text{SbPh}_3$  e, portanto, estabilizado sobre o suporte, mediante ligação  $\text{Al}^+ - [\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ . Cabe aqui mencionar que esta espécie já foi detectada em matrizes e apresenta as seguintes bandas:  $1855\text{ cm}^{-1}$  (E) e  $1838\text{ (A}_1\text{) cm}^{-1}$  (38). Nos casos anteriores, quando gerada esta espécie, ela logo sofria o ataque dos ligantes, retornando a uma estrutura hexacoordenada. Entretanto, a velocidade de ataque da molécula de  $\text{SbPh}_3$ , em função de seu maior volume, leva à parte das moléculas insaturadas buscarem estabilização sobre o suporte.

A reação homogênea (Figura 4.19) confirma as afirmações acima, já que inexitem bandas na região de  $1800\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$ .

Dada a mistura de produtos obtidos, não foi possível calcular o rendimento desta reação.

Cabe ainda mencionar que, para todos os ligantes, os resultados e as conclusões obtidas independem da impregnação prévia do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  sobre o suporte, bastando apenas a presença

da Alumina- $\gamma$ .

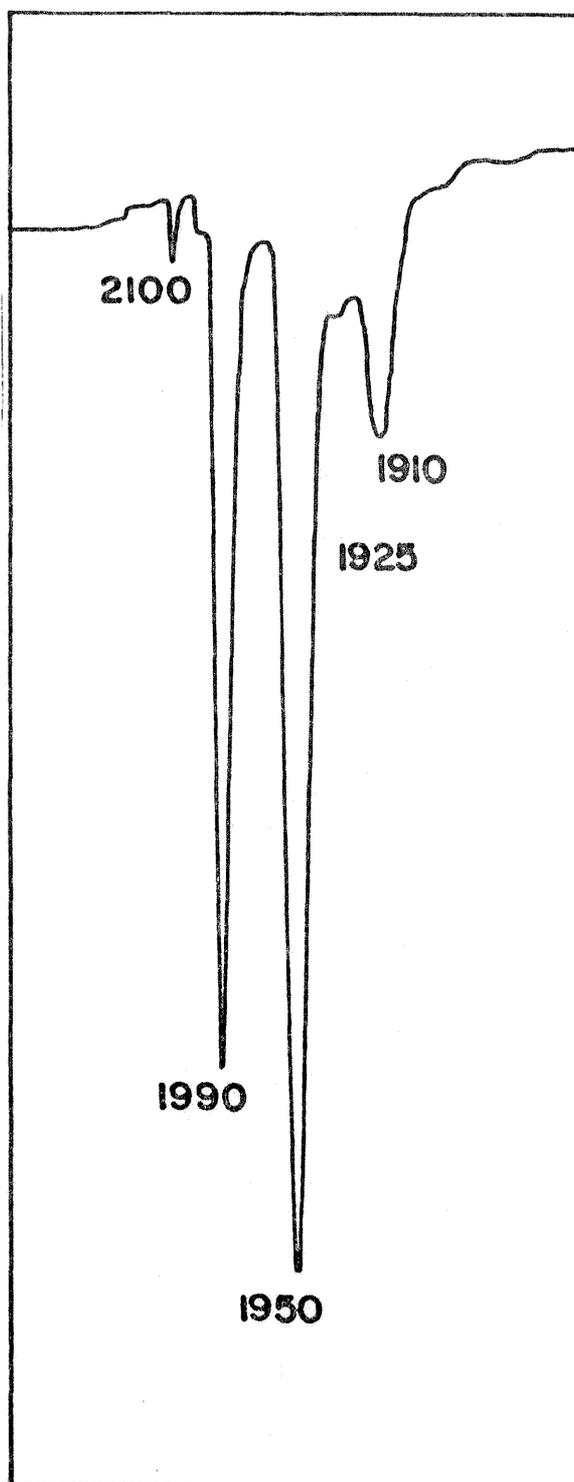


Figura 4.19 — Espectro IV da reação fotoquímica  $\text{Cr}(\text{CO})_6 + \text{SbPh}_3$ , em meio homogêneo (pentano), ( $t = 60 \text{ min}$ )

## 5 — CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu o estudo do comportamento de ligantes trivalentes do Grupo V A frente à reação de substituição do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , impregnado em  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ .

Verificou-se uma grande estereoespecificidade, para os ligantes, onde o átomo central é o fósforo. Ao contrário do que ocorre nestas mesmas reações em fase homogênea, a presença do suporte leva à formação única e exclusivamente da espécie dissustituída *trans* sobre si, quando  $L = \text{PPh}_3$  e  $\text{P}(\text{OPh})_3$ , permanecendo em solução, a espécie monossustituída. O aumento do tamanho do átomo central do ligante (e, conseqüente diminuição do valor do ângulo de cone) reduz tal seletividade, como é o caso da trifenilarsina e trifenilestibina, onde o alargamento das bandas pode ser atribuído a uma mistura das espécies *cis* e *trans*.

Cabe salientar, que os resultados obtidos não dependem de uma impregnação prévia do  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  sobre o suporte, mas sim da presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$  no decorrer da reação. Isso leva-nos a atribuir um papel catalítico deste óxido nesta reação. Apesar de não haver sido feito um tratamento cinético no sistema estudado, pode-se observar que, além da existência da es

pécie  $D_4h$  unicamente sobre o suporte, a velocidade de formação da mesma, em presença de  $Al_2O_3$ , supera em muito a da obtida em reação homogênea.

Os resultados obtidos demonstram a potencialidade destes sistemas, não apenas do ponto de vista do estudo de intermediários gerados e da reação propriamente dita, mas também em suas aplicações em reações, onde as espécies cataliticamente ativas sejam aquelas, seletivamente, obtidas sobre o suporte.

## 6 — REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. STRAUGHAN, B.P. e WALKER, S. *Spectroscopy*. V.II. John Wiley & Sons, USA, 1976.
2. CALIFANO, S. *Vibrational States*. John Wiley & Sons, USA, 1976.
3. ORCHIN, M. e JOFFÉ, H.H. *J. Chem. Educ.* 1970, 47, 246,372, 510.
4. COTTON, F.A. *Chemical Applications of Group Theory*. Wiley - Interscience, 2ª ed., USA, 1971.
5. DRAGO, R.S. *Physical Methods in Chemistry*. W.B. Saunders Company, USA, 1977.
6. JAIN, Y.S. e BHATTACHARJEE, R. *Molec. Phys.* 1986, 57, 376.
7. BHATTACHARJEE, R. e JAIN, Y.S. *Spectrochim. Acta.* 1988, 44A, 227.
8. BHATTACHARJEE, R. e JAIN, Y.S. *Spectrochim Acta.* 1988, 44A, 943.
9. COTTON, F.A. e WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, 4ª ed., USA, 1980, p.1051.

10. CABLE, I.W. e SHELINE, R.K. *Chem. Rev.* 1956, 56, 1.
11. ABEL, E.W. e STONE, F.G.A. *Quart. Rev.* 1969, 17, 325.
12. RÜDORFF, W. e HOFMAN, U. *Z. Physik. Chem.* 1935, 28B, 351.
13. STROHMEIER, V.W. *Z. Naturforsch.* 1964, 19B, 540.
14. SHELINE, R.K. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 5761.
15. STERNBERG, H.W.; FRIEDEL, R.A.; SCHUFLER, S.L. e WENDER, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 2675.
16. SCHUFLER, S.L.; STERNBERG, H.W. e FRIEDEL, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2687.
17. HAWKINS, N.J.; MATTRAW, H.C.; SABOL, W.W. e CARPENTER, D. R. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 2422.
18. GRAY, H.B. e BEACH, N.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 2922.
19. GRAY, H.B. e BEACH, N.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5713.
20. JOHNSON, J.B. e KLEMPERER, W.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 7132.
21. HIGGINSON, B.R.; LLOYD, D.R.; BURROUGHS, P.; GIBSON, D.M. e ORCHARD, A.F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.* 1973, 69, 1659.
22. CONNOR, J.A.; HALL, M.B.; HILLIEK, J.H. e MEREDITH, W.N.E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans II.* 1973, 69, 1677.
23. BRATERMAN, P.S.; BAU, R. e KAESZ, H.D. *Inorg. Chem.* 1967, 6, 2097.

24. JONES, L.H.; McDOWELL, R.S. e GOLDBLATT, M. *Inorg. Chem.* 1969, 8, 2349.
25. TERZIS, A. e SPIRO, T.G. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 643.
26. BIGORGNE, M. *Spectrochim. Acta.* 1976, 32A, 673.
27. SKINNER, H.A. e CONNOR, J.A. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 79.
28. REES, B. e MITSCHLER, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 7918.
29. MONCRIEFF, D.; FORD, P.C.; HILLER, I.H. e SAUNDERS, V.R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 1108.
30. YAMAMOTO, A. *Organotransition Metal Chemistry.* J. Wiley & Sons, USA, 1986.
31. PETTIT, L.D. *Quart. Rev.* 1971, 25, 1.
32. DIECK, H.I. e KÜHL, E. *Z. Naturforsch.* 1982, 37B, 324.
33. ACKERMANN, M.N.; BARTON, C.R.; DEODONE, C.J.; SPECHT, E. M.; KEILL, S.C.; SCHREIBER, W.E. e KIM, H. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 397.
34. DÍAZ, C. e YUTRONIC, N. *Polyhedron*, 1987, 6, 503.
35. COTTON, F.A. e RICHARDSON, D.C. *Inorg. Chem.* 1966, 5, 1851.
36. PLASTAS, H.J.; STEWART, J.M. e GRIM, S.O. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4326.
37. HALL, M.B. e FENSKE, R.F. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 1619.

38. BRATERMAN, P.S. *Metal Carbonyls Spectra*. Academic Press, USA, 1975.
39. GUNS, M.F.; CALYES, E.G. e KELEN, G.P.V. *J. Mol. Struct.* 1979, 53, 45.
40. KING, R.B. *Inorg. Chem.* 1963, 2, 936.
41. JONES, C.E. e COSKRAN, K.J. *Inorg. Chem.* 1971, 10, 55.
42. COTTON, F.A. e KRAIHANZEL, C.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 4432.
43. GRAHAM, W.A.G. *Inorg. Chem.* 1968, 7, 315.
44. COTTON, F.A. *Inorg. Chem.* 1964, 3, 702.
45. STROBEL, F. e RIDGE, D.P. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 891.
46. KAPPES, M.M.; JONES, R.W. e STALEY, R.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 888.
47. TOLMAN, C.A. *Chem. Rev.* 1977, 77, 313.
48. VENANZI, L.M. *Pure Appl. Chem.* 1980, 52, 1117.
49. XIAO, S.X.; TROGLER, W.C.; ELLIS, D.E. e YELLIN, Z.B. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7033.
50. BITTERWOLF, T.E. *Polyhedron.* 1988, 7, 409.
51. MATHIEU, R.; LENZI, M. e POILBLANC, R. *Inorg. Chem.* 1970, 9, 2030.
52. DERENCSENY, T.T. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 665.

53. GRIM, S.O.; WHEATLAND, D.A. e McFARLANE, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 5573.
54. BITTERWOLF, T.E. *Polyhedron*. 1988, 7, 1377.
55. BODNER, G.M. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 2694.
56. BODNER, G.M.; MAY, M.P. e MCKINNEY, L.E. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 1951.
57. YARBROUGH, L.W. e HALL, M.B. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 2269.
58. DÍAZ, C. e YUTRONIC, N. *Polyhedron*, 1989, 8, 1099.
59. MUKERJEE, S.L.; NOLAN, S.P.; HOFF, C.D.; VEGA, R.L. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 81.
60. BUSH, R.C. e ANGELICI, R.J. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 681.
61. RAHMAN, M.M.; LIU, H.Y.; ERIKS, K.; PROCK, A. e GIRRING, W.P. *Organometallics*. 1989, 8, 1.
62. TOLMAN, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 2956.
63. FERGUSON, G.; ROBERTS, P.J.; ALYEA, E.C. e KHAN, M. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 2965.
64. De SANTO, J.T.; MOSBO, J.A.; STORHOFF, B.N.; BOCK, P.L. e BLOSS, R.E. *Inorg. Chem.* 1980, 19, 3086.
65. ALYEA, E.C.; FERGUSSON, G. e SOMOGYVARI, A. *Inorg. Chem.* 1982, 21, 1369.
66. MATTHEWS, C.N.; MAGEE, T.A. e WOTIZ, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 2273.

67. HIEBER, W. e ABECK, W. *Z. Naturforsch.* 1952, 7B, 320.
68. HIEBER, W.; ABECK, W. e PLATZER, H.K. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1955, 280, 252.
69. HIEBER, W. e MÜHLBAUER, F. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1935, 221, 341.
70. BEHRENS, H. e KLEK, W. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 1957, 292, 251.
71. ABEL, E.W.; BENNETT, M.A.; BURTON, R. e WILKINSON, G. *J. Chem. Soc.* 1958, 4559.
72. MAGEE, T.A.; MATTHEWS, C.N.; WANG, T.S. e WOTIZ, J.H. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 3200.
73. NICHOLLS, B. e WHITING, M.C. *J. Chem. Soc.* 1959, 551.
74. ABEL, E.W.; BENNETT, M.A. e WILKINSON, G. *J. Chem. Soc.* 1959, 2323.
75. ALYEA, E.C.; LENKINSKI, R.E. e SOMOGYVARI, A. *Polyhedron.* 1982, 1, 130.
76. MEEK, D.W. e MAZANEC, T.J. *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 266.
77. JAITNER, P. e WOHLGENANNT, W. *Mh. Chem.* 1982, 113, 699.
78. ALYEA, E.C. e SOMOGYVARI, A. *Can. J. Chem.* 1988, 66, 397.
79. BREEMEN, R.B.; MARTIN, L.B. e SCHREIBER, A.F. *Anal. Chem.* 1988, 60, 1314.
80. NYHOLM, R.S. e SHORT, L.N. *J. Chem. Soc.* 1953, 2670.

81. CHATT, J. e HART, F.A. *Chemistry and Industry*. 1958, 1474.
82. MERIWETHER, L.S. e FIENE, M.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 4200.
83. CLARK, R.J. e HOBERMAN, P.I. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 1771.
84. GROBE, J. e ZIMMERMANN. *Z. Naturforsch.* 1981, 36b, 482.
85. HIEBER, V.W. e PETERHANS, J. *Z. Naturforsch.* 1959, 14b, 462.
86. CHATT, J. e HART, F.A. *J. Chem. Soc.* 1960, 1378.
87. CHATT, J. e WATSON, H.R. *J. Chem. Soc.* 1961, 4980.
88. NIGAM, H.L.; NYHOLM, R.S. e STIDDARD, M.H.B. *J. Chem.Soc.* 1960, 1803.
89. REDDY, V.V.S. *Inorg. Chim. Acta.* 1988, 144, 177.
90. ANGELICI, R.J. e GRAHAM, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 3658.
91. GRAHAM, J.R. e ANGELICI, R.J. *Inorg. Chem.* 1967, 6, 2082.
92. DOBSON, G.R. *Acc. Chem. Res.* 1976, 9, 300.
93. BASOLO, F. e PEARSON, R.G. *"Mechanisms of Inorganic Reactions"*. 2ª ed., Wiley, New York, N.Y., 1967.
94. HOWELL, J.A.S. e BERKINSHAW, P.M. *Chem. Rev.* 1983, 83, 557.
95. HENRICI-OLIVE, G. e OLIVE, S. *Coordination and Catalysis*. Verlag Chemie, New York, N.Y., 1977.

96. STROHMEIER, W. e HOBE, D.V. *Chem. Ber.* 1961, 94, 761.
97. ADAMSON, A.W.; WALTZ, W.I.; ZINATO, E.; WALTZ, D.W.;  
FLEISCHAUER, P.D. e LINDHOLEN, R.D. *Chem. Rev.* 1968,  
68, 541.
98. WRIGHTON, M. *Chem. Rev.* 1974, 74, 401.
99. STOLZ, I.W.; DOBSON, G.R. e SHELINE, R.K. *J. Am. Chem.  
Soc.* 1962, 84, 3589.
100. STOLZ, J.W.; DOBSON, G.R. e SHELINE, R.K. *J. Am. Chem.  
Soc.* 1963, 65, 1013.
101. GRAHAM, M.A.; POLIAKOFF, M. e TURNER, J.J. *J. Chem. Soc.  
A.* 1971, 2939.
102. BONNEAU, R. e KELLY, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102,  
1220.
103. KELLY, J.M.; LONG, C. e BONNEAU, R. *J. Phys. Chem.* 1983,  
87, 3344.
104. PERUTZ, R.N. e TURNER, J.J. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97,  
4791.
105. PERUTZ, R.N. *Chem. Rev.* 1985, 85, 77.
106. PERUTZ, R.N. *Chem. Rev.* 1985, 85, 97.
107. ANDRÉA, R.R.; VUURMAN, M.A.; STUFKENS, D.J. e OSKAM, A.  
*Rech. Trav. Chim. Pays-Bas.* 1986, 105, 372.
108. KAZLAUSKAS, R.J. e WRIGHTON, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1982,  
104, 5784.
109. POPE, R.R. e WRIGHTON, M.S. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2792.

110. DOBSON, G.R. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 677.
111. LEES, A.J. e ADAMSON, A.W. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 4381.
112. BURDETT, J.K.; DOWNS, A.J.; GASKILL, G.P.; GRAHAM, M.A.;  
TURNER, J.J. e TURNER, R.F. *Inorg. Chem.* 1978, 17,  
523.
113. CHURCH, S.P.; GREVELS, F.W.; HERMANN, H. e SCHAFFNER, K.  
*Inorg. Chem.* 1984, 23, 3830.
114. NASIELSKI, J.; KIRSCH, P.; WILPUTTE-STEINERT, L. *J. Or-  
ganometal. Chem.* 1971, 29, 269.
115. KÜNDIG, E.P. e OZIN, G.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96,  
3820.
116. PERUTZ, R.N. e TURNER, J.J. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 262.
117. JEAN, Y. e EISENSTEIN, O. *Polyhedron.* 1988, 7, 405.
118. BETHUNE, D.S.; LAUNARD, J.R.; OSS, J.A. e SORAKAIN, P.D.  
*J. Chem. Phys.* 1981, 74, 2304.
119. MOORE, B.D.; POLIARO, M.; SVEPSON, M.B. e TURNER, J.J.  
*J. Phys. Chem.* 1985, 89, 850.
120. EL-SAYED, M.A. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 187.
121. POLIAKOFF, M. e WEITZ, E. *Adv. Organom. Chem.* 1986, 25,  
277.
122. FLETCHER, T.R. e ROSENFLED, R.N. *J. Am. Chem. Soc.* 1983,  
105, 6358.
123. SEDER, T.A.; CHURCH, S.P.; OUDERKIRK, A.J. e WEITZ, E.  
*J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1432.

124. FLETCHER, T.R. e ROSENFELD, R.N. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 2203.
125. ELIAN, M. e HOFFMANN, R. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 1058.
126. MORALEJO, C.; LANGFORD, C.H. e SHARMA, D.K. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2205.
127. BRECKENRIDGE, W.H. e SINAI, N. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 3557.
128. TUMAS, W.; GITLIN, B.; ROSAN, A.M. e YARDLEY, J.T. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 55.
129. MATHIEU, R. e POILBLANC, R. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 1958.
130. LEWIS, K.E.; GOLDEN, D.M. e SMITH, G.P. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 3905.
131. BRECKENRIDGE, W.H. e STEWART, G.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 364.
132. FENSKE, R.F. e DEKOCK, R. *Inorg. Chem.* 1970, 9, 1053.
133. COTTON, F.A.; MUSCO, A.; YAGUPSKY, G. *Inorg. Chem.* 1967, 6, 1357.
134. KAESZ, H.D.; BAU, R.; HENDRICKSON, D. e SMITH, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, 89, 2844.
135. DOBSON, G.R. e PAXSON, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 5925.
136. ATWOOD, J.D. e BROWN, T.L. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 3160.

137. ATWOOD, J.D.; WOVKULICH, M.J. e SONNENBERGER, D.C. *Acc. Chem. Res.* 1983, 16, 350.
138. ARGERMUND, K.; GREVELS, F.W.; KRUGER, C. e SKIBBE, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 904.
139. WEILLER, B.H. e GRANT, E.R. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 1252.
140. GREVELS, F.W.; JACKE, J. e ÖSKAR, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 7536.
141. BACHMAN, C.; DEMUYNCK, J.; VEILLARD, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 2366.
142. NAKAMURA, S. e DEDIEU, A. *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)*. 1984, 64, 461.
143. BOYLES, M.L.; BROWN, D.V.; DRAKE, D.A.; HOSTETLER, C.K.; MAVES, C.K. e MOSBO, J.A. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 3126.
144. GUGGENBERGER, L.J.; KLABUNDE, V.; SCHUNN, R.A. *Inorg. Chem.* 1973, 12, 1143.
145. DARENSBOURG, D.J. e GRAVES, A.H. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1257.
146. KUKUSHKIN, V.Y. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1988, 33, 1065.
147. JENKINS, J.M.; MOSS, J.R. e SHAW, B.L. *J. Chem. Soc. A.* 1969, 2796.
148. DANIEL, C. e VEILLARD, A. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1170.
149. POLIAKOFF, M. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2022, 2892.

150. OISHI, S. *Organometallics*. 1988, 7, 1237.
151. SCHADT, M.J. e LEES, A.J. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 672.
152. MARX, D.E. e LEES, A.J. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 620.
153. CHAN, L. e LEES, A.J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 513.
154. CREAVER, B.S.; GREVELS, F.W. e LONG, C. *Inorg. Chem.* 1969, 28, 2231.
155. WRIGHTON, M.S.; GRAFF, J.L.; KAZLAUSKAS, R.J.; MITCHENER, J.C. e REICHEL, C.L. *Pure Appl. Chem.* 1982, 54, 161.
156. DAHLGREN, R.M. e ZINK, J.J. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 3154.
157. STROHMEIER, W. e GERLACH, K. *Z. Allg. Anorg. Chem.* 1961, 94, 399.
158. STOLZ, I.W.; HASS, H. e SHELINE, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 716.
159. GROBE, J. e ZIMMERMANN, H. *Z. Naturforsch.* 1981, 36b, 301.
160. GROBE, J. e VAN, D.L. *Z. Naturforsch.* 1981, 36b, 666.
161. WELCH, J.A.; PETERS, K.S. e VALDA, V. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 1941.
162. CHURCH, S.P.; GREVELS, F.W.; HERMANN, H. e SCHAFFNER, K. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 418.
163. SCHADT, M.J.; GRESALFI, N.J. e LEES, A.J. *Inorg. Chem.* 1985, 24, 2942.

164. DOBSON, G.R.; ASALI, K.J.; BASSON, S.S. e DOBSON, C.B.  
*Polyhedron*, 1987, 6, 337.
165. DÍAZ, C. e YUTRONIC, N. *Polyhedron*. 1988, 7, 673.
166. DÍAZ, C. *Polyhedron*. 1986, 5, 2001.
167. ZULU, M.M. e LEES, A.J. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 85.
168. ZULU, M.M. e LEES, A.J. *Inorg. Chem.* 1986, 27, 1139.
169. HOWE, R.F. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 486.
170. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, Ministério das Minas e Energias. *Perfil Analítico do Alumínio*. Brasília, 1982 (nº 55). p.31.
171. MURRELL, L.L. *Advanced Materials in Catalysis*. Burton, J.L., Garten, R.L., Eds. Academic Press, New York, 1977. p.235.
172. OHLWEILER, O.A. *Química Inorgânica*. V.I. Ed. Edgar Blücher Ltda, S.P., 1973. p.347.
173. DROGUETT, S.E. *Elementos de Catalisis Heterogenea*. Chesneau, E.V. Eds., E.U.A., 1983. p.39.
174. ULRICH, H.J.; STUMM, W. e ĆOSOVIĆ, B. *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, 37.
175. McBRIDE, M.B. e WESSELINK, L.G. *Environ. Sci. Technol.* 1988, 22, 703.
176. DUAILIBI Fº, J. e ROCHA, J.C. *Inf. INT.* 1988, 20, 19.
177. HARTLEY, F.R. e VEZEY, P.N. *Adv. Organom. Chem.* 1977, 15, 189.

178. POSNER, G.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 487.
179. TANABE, K. *Catalysis, Science and Technology*. V.2. J. R. Anderson, M. Boudart, Eds., Springer-Verlag, 1981. p.231.
180. COMMERCIAL MANAGER HARSHAW CHEMIE B.V. *Folheto Informativo*. De Meesn, Netherlands. p.11.
181. MACIVER, D.S.; TOBIN, H.H. e BARTH, R.T. *J. Catal.* 1963, 2, 485.
182. KNÖZINGER, H. *Catalysis by Acids and Bases*. B. Imelic. et al., Eds.; Netherlands, 1985. p.111.
183. PERI, J.B. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 211.
184. PERI, J.B. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 220.
185. BAILEY, D.C. e LANGER, S.H. *Chem. Rev.* 1981, 81, 109.
186. BANKS, R.L. *Chem. Abstr.* 1964, 61, 1690e.
187. BANKS, R.L. *Chem. Abstr.* 1971, 18, 151339s.
188. BRENNER, A.; HUCUL, D.A. e HARDWICK, S.J. *Inorg. Chem.* 1979, 18, 1478.
189. BRENNER, A. *J. Molec. Catal.* 1979, 5, 157.
190. HUCUL, D.A. e BRENNER, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 830.
191. HARTLEY, F.R. *Supported Metal Complexes*. D. Reidel Publishing Company; The Netherlands, 1985. p.71.

192. BURWELL Jr., R.L. *J. Catal.* 1984, 86, 301.
193. LANIECKI, M. e BURWELL, R.L. *J. Colloid. Interface Sci.* 1900, 75, 95.
194. GOLDWASSER, J.; FANG, S.M., HOVALLA, M. e HALL, W.K. *J. Catal.* 1989, 115, 34.
195. CHUNG, J.S.; ZHANG, J.P.; BURWELL Jr., R.L. *J. Catal.* 1989, 116, 506.
196. HOWE, R.F. e LEITH, J.R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans I.* 1973, 69, 967.
197. BRENNER, A. e BURWELL Jr., R.L. *J. Chem. Soc., Faraday Trans I.*, 1978, 74, 353.
198. BRENNER, A. e HUCUL, D.A. *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 2484.
199. BOWMAN, R.G. e BURWELL Jr., R.L. *J. Catal.* 1980, 63, 463.
200. JOHNSTONE, R.A.; WILBY, A.H. e ENTWISTLE, J.D. *Chem. Rev.* 1985, 85, 129.
201. HUCUL, D.A. e BRENNER, A. *J. Phys. Chem.* 1981, 85, 496.
202. ODEBUNMI, E.O.; ZHAO, Y.; KNÖZINGER, H.; TESCHE, B.; MANNING, W.H.; GATES, B.C. e HULSE, J. *J. Catal.* 1984, 86, 95.
203. HOWE, R.F.; DAVIDSON, D.E. e WHAN, D.A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans I.* 1972, 68, 2266.
204. CANDLIN, J.P. e THOMAS, H. *Adv. in Chem. Series.* 1974, 132, 212.

205. MAEZAWA, A.; KITAMURA, M.; OKAMOTO, Y. e IMANARA, T.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1988, 61, 2295.
206. ZECCHINA, A.; PLATERO, E.E. e AREAN, C.O. *Inorg. Chem.*  
1988, 27, 102.
207. RAO, K.M.; SPOTS, G.; GUGLIELMINOTTI, E. e ZECCHINA, A.  
*Inorg. Chem.* 1989, 28, 243.
208. CREAVERN, B.S.; LONG, C.; RUSSELL, G.; HAMILTON, J. e Mc  
QUILLAN, G.P. *Inorg. Chim. Acta.* 1988, 146, 25.
209. BRENNER, A. e HUCUL, D.A. *J. Catal.* 1980, 61, 216.
210. PARRY, D.B. e HARRIS, J.M. *App. Spectr.* 1988, 42, 997.
211. VENTER, J.J. e VANICE, M.A. *App. Spectr.* 1988, 42, 1096.
212. CLARK, R.J.H.; FLINT, C.D. e HEMPLEMAN, A.J. *Spectro-*  
*chim Acta.* 1987, 43A, 805.
213. COLTHUP, N.B.; DALY, L.H. e WIBERKY, S.E. *Introduction*  
*to Infrared and Raman Spectroscopy.* Academic Press,  
2ª ed., USA, 1975. p.435.
214. KATZIN, L.I.; MASON, G.W. e PEPPARD, D.F. *Spectrochim.*  
*Acta.* 1978, 34A, 57.
215. HAAS, H. e SHELINE, R.K. *J. Chem. Phys.* 1967, 47, 2996.