

Reações redox de Complexos tris-carbonil de manganês(I): Aspectos teóricos e eletroquímicos da isomerização fac-/mer-/fac- em $[Mn(CO)_3(fen)Im]$

Thiago Sevilhano Puglieri¹(IC), Danúbia C. Gava¹(IC), Bruna N. de Oliveira Cury Moreira¹(IC), Francisco C. A. Lima²(PG), Rose Maria Carlos^{1*}(PQ).

rosem@dq.ufscar.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos; ²Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: isomerização, eletroquímica, manganês(I).

Introdução

A oxidação eletroquímica e química dos complexos triscarbonil de metais de transição apresentando 18 elétrons vem sendo extensivamente estudada nos últimos anos¹. Após a oxidação por 1 elétron o complexo com 17 elétrons participa de uma série de reações químicas resultando na troca de ligante ou em processos de isomerização fac-/mer-. Os estudos de voltametria cíclica para o complexo fac- $[Mn(CO)_3(fen)IM]^+$ (**1**) levaram a um processo de isomerização cíclica do tipo fac-/mer-/fac-^{1,2}.

Neste trabalho são descritos os estudos teóricos da reação de isomerização cíclica, estudos de eletrólise a potencial controlado e fotoquímicos. Cálculos de orbital molecular usando a teoria de densidade funcional (DFT) para o complexo (**1**) em seu estado fundamental foram realizados para avaliar os efeitos da estrutura eletrônica e do estado de oxidação do centro metálico sobre o processo de isomerização induzida anodicamente. Os estudos de eletrólise a potencial controlado foram realizados para avaliar a estabilidade do processo cíclico.

Resultados e Discussão

As geometrias no estado fundamental das 4 componentes do processo redox cíclico (fac1+, fac2+-, mer2+-, mer1+) foram otimizadas mantendo a simetria Cs. As principais alterações observadas após a oxidação por 1 elétron foram uma diminuição no comprimento da ligação Mn-N(im)axial de 1,96 Å em fac1+- para 1,87 Å em fac2+- e um aumento na ligação Mn-C(CO)axial de 1,85 para 1,89 Å. As ligações Mn-C(CO) equatoriais aumentaram de 0,041 a 0,058 Å em relação a fac1+- enquanto as distancias Mn-N(fen) diminuem por 0,03 Å. As distorções geométricas na molécula precursora ainda pode ser observada nas distorções angulares das componentes fac1+- e fac2+-. O ângulo (fen)N-Mn-N(fen) aumenta de 89,98 para 95,45° com a diminuição da ligação Mn-N(im) enquanto o ângulo (CO)-C-Mn-N(fen) diminui 5,62° com o alongamento da ligação Mn-C(CO)ax. Em adição, a maior energia de relaxação calculada para a estrutura mer2+-

indicam que o deslocamento de um CO axial para a posição equatorial é favorecida. Estes dados são corroborados pela maior energia de ligação do imidazol na posição equatorial em relação a axial e nas alterações de densidade eletrônica do centro metálico e ligantes com o processo de isomerização. Estes resultados indicam que o processo de isomerização ocorre pelo mecanismo de "twist" de Bailar.

A eletrólise a potencial controlado (0,6 V, 1,2V) por 1 hora resultaram no desaparecimento do processo mer1+-/mer2+- permanecendo o processo fac1+-/fac2+. O processo cíclico é totalmente regenerado após a solução oxidada permanecer sob repouso por um período de 10 min.

Os experimentos de fotólise contínua com luz de 330, 380, 420 nm levaram ao consumo do complexo inicial e formação do isômero meridional observados por espectroscopia de absorção eletrônica e de infravermelho.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram que esta classe de complexos permite a sintonia das propriedades eletrônicas do metal e o controle de sua reatividade pela modificação de substituintes no anel da fenantrolina, e são relevantes para a aplicação em catalise enzimática e como blocos construtores em sistemas supramoleculares para a formação de novos materiais.

Agradecimentos

FAPESP _____

¹ Carlos, R. M. ; Limaneto, B. S. ; Schuytltz, M. S. ; Pereira, C. ; Castellano, E. E. ; HG, F. ; Mlanez J .. Inorg. Chim. Acta, 2005, 358, 3735-3744.

² Carlos, R. M. ; Neumann, M. G. ; Limaneto, B. S. Photochem and Photobiology, 2004, 80, 203-208.

, 2005. Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 3335.

² Curtis, M. D.; Shiu, K.; Butler, W. M. e Huffmann, J. C. J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 3335.