

Obtenção de radicais estáveis e de vida longa a partir da fotólise de complexos *fac*- [Mn(CO)₃(phen)(L)]⁺.

Inara de Aguiar^{1*} (PG), Fabio William Rodrigues¹ (IC), Rose M. Carlos¹ (PQ).

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

Inara@dq.ufscar.br, rosem@dq.ufscar.br

Palavras Chave: imidazol, manganês (I), transferência de elétrons.

Introdução

Complexos de Mn(I) do tipo *fac*-[Mn(CO)₃(L'-L')(L)]⁺ (*fac*-**1**) são de grande interesse, devido a variação de estados redox, a reatividade de seus compostos e suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas¹

A presença de transições eletrônicas de transferência de carga MLCT (Mn⁺ phen) e LLCT (L⁺ L) induzidas pela excitação com luz pode levar a formação de espécies radiculares. A geração de radicais a partir de complexos de Mn(I) é de interesse na medicina, biologia e ciências de materiais^{2,3}. Pretende-se obter complexos estáveis do tipo *fac*-**1** que pela excitação com luz ou via eletroquímica formem radicais estáveis, que possam atuar em reações de transferência de elétrons inter- e intra-moleculares com unidades receptoras de elétrons, desta forma variou-se a acidez p dos ligantes axiais (L), buscando modificar a estabilidade dos radicais formados, devido a variação das energias relativas, onde L = imidazol (**1**), 2-metil-imidazol (**2**), 4-NH₂-piridina (**3**) e fenil-imidazol (**4**).

Resultados e Discussão

O complexo *fac*-**1** apresenta uma absorção em 378 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 3200 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$), atribuído as transições LLCT (L⁺ phen) e MLCT (Mn⁺ phen). Quando irradiado com luz contínua 355nm, observa-se a formação do isômero meridional ($\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$), *mer*-**1**. O complexo intermediário *mer*-[Mn(CO)₃(phen⁺)(imH⁺)]⁺, foi identificado por RMN de ¹H, o qual mostrou uma espécie magnética de vida longa com picos atribuídos ao ânion phen⁻, Figura 1. A fotólise acompanhada por IV, mostrou o desdobramento das bandas carbonila do isômero facial (1945cm⁻¹) para meridional (1964 e 1928 cm⁻¹), também o surgimento de estiramentos do ânion phen⁻ (1300-1600cm⁻¹) e a dissociação do próton do anel imidazol em 3219cm⁻¹. A fotólise relâmpago mostrou a nova absorção em 610nm, característica da phen⁻, e duas absorções a 480 e 510 nm atribuídas ao complexo *mer*- e ao radical *mer*-**1**. Os experimentos de fotólise relâmpago na presença do receptor de elétrons MV²⁺ levaram a uma alteração da cor da solução de amarelo (complexo de Mn(I)) para azul intenso (formação do radical MV^{•+}). A cor azul é mantida por cerca de 10 min. Os tempos de vida medidos em 480nm são reduzidos de $1 \times 10^{-6} \text{ s}$ para $3 \times 10^{-9} \text{ s}$.

^{31ª} Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

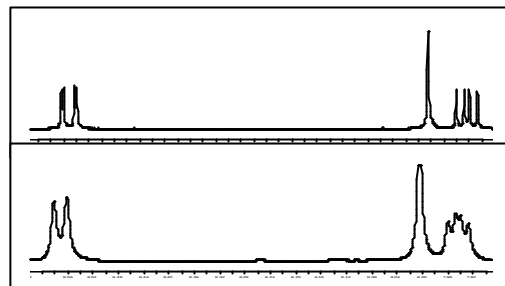


Figura 1. RMN ¹H para o complexo [Mn(CO)₃(phen)(imH)]⁺, na região dos picos da phen, antes e após 90 s de irradiação (350nm), em CH₂Cl₂.

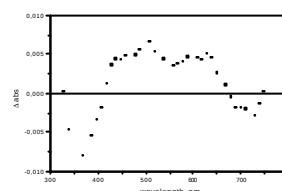


Figura 2. Espectro da diferença de absorção do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(im)]⁺ (10μmol.L⁻¹), em CH₂Cl₂, medidos 10ns após excitação a 355nm.

Conclusões

Com base nos dados obtidos de espectroscopia e dinâmica dos estados excitados para a fotoisomerização induzida *fac*-**1** para *mer*-**1**, a espécie gerada *mer*-[Mn(CO)₃(phen⁺)L⁺] possui tempo de vida longo, podendo atuar nas reações de transferência eletrônica intramoleculares.

Agradecimentos

FAPESP, CAPES e CNPq.

¹ Hasegawa, K.; Ono, T.; Noguchi, T. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4253-4265. (b) Blomberg, F.; Maurer, W.; Ruterjans, H.; J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 8149-8159. (c) AshiKawa, I.; Itoh, K. *Biopolymers* **1979**, 18, 1859-1876. Gorren, A. C. F.; denBlaauwen, T.; Canters, G. W.; Hopper, D. J.; Duine, J. A. *FEBS Letters*, **1996**, 381, 140-142.

² a) Graham, L. A.; Fout, A. R.; Kuehne, K. R.; White, J. L.; Mookherji, B.; Marks, F. M.; Yap, G. P. A.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Rabinovich, A. L.; Rabinovich, D. *Dalton Trans.* **2005**, 1, 171-180. b) Riondato, M.; Camporese, D.; Martin, D.; Suades, J.; Alvarez-Larena, A.; Mazzi, U. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 20, 4048-4055. c) Ramirez-Gutierrez, O.; Claret, J. Ribo, J. M. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2005**, 9, 436-443.

³ Di Bilio, A. J. ; Crane, B. R. ; Wehbi, A. ; Kiser, C. N. ;Abu-Omar, M. M. ; Carlos, R. M. ; Richards, J. H. ; Winkler, J. R. ; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3181-3182.