

Fotoquímica de $fac-[Mn(CO)_3(L-phen)(L-im)]^+$ associada com a fixação redutiva do dióxido de carbono

Danúbia Cristina Gava* (IC), Inara de Aguiar (PG), Rose Maria Carlos¹ (PQ)

dani_cxgx@hotmail.com

¹ Departamento de Química - UFSCar, São Carlos - SP - Brasil

Palavras Chave: fotocatalise, manganês (I), redução do CO₂.

Introdução

As propriedades fotocatalíticas dos complexos polipiridínicos de Ru(II) e Re(I) em direção a redução do CO₂ vem sendo extensivamente estudados¹. Apesar da transferência de elétrons para os estados excitados destes complexos ser iniciada por um composto doador de elétrons (TEA), a fotocatalise direta ainda não foi bem explorada. Neste projeto pretendemos obter compostos do tipo $fac-[MnCO_3(L'-phen) L]^+$, L'-phen = Hphen, 5-CH₃-phen, 5,6-CH₃-phen, 4,7-C₆H₅-phen e L = im, 2-CH₃-im que possam atuar como fotosensibilizadores diretos para a redução do CO₂.

Neste trabalho estão descritos os estudos fotoquímicos (fotólise contínua e resolvida no tempo) dos complexos $fac-[Mn(CO)_3(phen)im]^+$, $fac-[Mn(CO)_3(5-CH_3-phen)(CH_3-im)]^+$ e $fac-[Mn(CO)_3(5,6-CH_3-phen)(CH_3-im)]^+$ na presença e ausência de atmosfera de CO₂ visando a redução do CO₂ para CO.

Resultados e Discussão

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos de Mn(I) estudados neste trabalho são caracterizados por uma absorção intensa e larga na região do visível ($\lambda_{max} = 380-390$ nm, $\epsilon \sim 3200$) atribuída à duas transições sobrepostas: MLCT $d\pi(Mn(I)) \rightarrow L'-phen$ e LLCT $\pi(im) \rightarrow \pi^*(L'-phen)$. A fotólise contínua com luz de 350 nm resulta no decaimento contínuo dos máximos de absorção no visível e na formação de produtos com absorção a 560 nm sugerindo a isomerização $fac-$ para $mer-$. A fotólise contínua também foi acompanhada por infra vermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por ressonância magnética de próton, RMN H¹. Estas duas técnicas espectroscópicas juntamente com os experimentos de fotólise relâmpago com sistema de detecção UV-Vis indicaram a formação de uma espécie radicalar de vida longa, $mer-[Mn(CO)_3(phen^{\bullet})(CH_3-im^{\bullet+})]$.

Uma vez que os experimentos de fotólise relâmpago deram indícios da formação de um radical com tempo de vida longo iniciamos estudos para interceptar este radical também por técnicas resolvidas no tempo usando para isso molécula receptora de elétrons (CO₂). Estes experimentos apesar de serem voltados para avaliação

espectroscópica e de dinâmica dos estados excitados tem importantes implicações para a aplicação deste composto como fotosensibilizador para reações de transferência de elétrons.

A Figura 1 mostra os resultados preliminares obtidos para o experimento de absorção de transiente realizado em solução de diclorometano equilibrada com CO₂. Os resultados obtidos a 480 nm mostraram uma cinética de decaimento monoexponencial com tempo de 51 ns (100%) 1/3 do resultado obtido na ausência do supressor (154 ns, 80%), 5 ns (20%). O decréscimo em tempo de vida sugere que parte da densidade eletrônica π é transferida do ligante phen[•] via o metal para o sistema π do CO₂ contribuindo para sua redução para CO. A identificação dos compostos produzidos (formato, hidreto, complexos carbonílicos)² e o significado destes resultados estão sob investigação, mas estes resultados confirmam a formação do radical estável $[Mn^{2+}(CO)_3(phen^{\bullet}) im^{\bullet+}]$ com absorção a 480 nm.

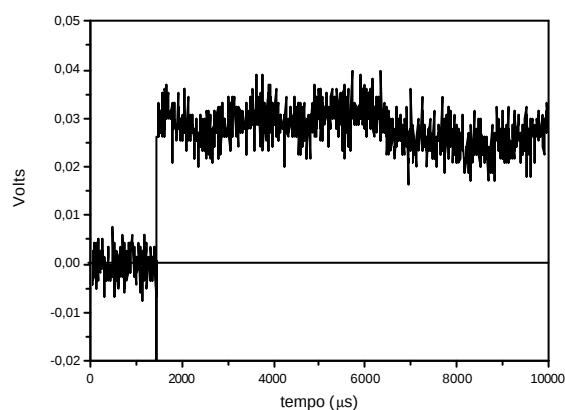


Figura 1 Alterações nos sinais do transiente a 480 nm sob fotólise relâmpago com irradiação a 355 nm sob atmosfera de CO₂.

Conclusões

Os resultados obtidos são relevantes para aplicações destes compostos como fotocatalisadores diretos em reações de conversão do CO₂ para CO.

Agradecimentos

FAPESP

¹ Hawecker, J.; Lehn, J.M.; Ziessel, R. J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1985**, 56.

² Ishida, O.; Tanaka, K.; Tanaka, K. Chem. Letters **1987**, 1035.
Toyohara K, Nagao H, Mizukawa T, Tanaka K , Inorg Chem **1995**, 34, 5399.