

As diferenças nas propriedades fotoquímicas de complexos tris-carbonil de manganês do tipo *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(L)]⁺.

Fernando José Zurlo Junior¹ (IC)*, Inara de Aguiar¹ (PG), Rose Maria Carlos¹ (PQ)

*fernandozurlo@hotmail.com

¹DQ-UFSCar, Universidade Federal de São Carlos, Campus São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235 - SP-310

Palavras Chave: transferência de elétrons, complexos de Mn(I), reações fotoquímicas.

Introdução

Complexos de manganês são essenciais em muitos processos foto-ópticos, em particular em dispositivos de conversão de energia solar para energia elétrica e/ou estocagem química de energia. Nestes processos, os estados excitado centrado no metal ($d_{Mn} \rightarrow d^*_{Mn}$, MC) e os estado excitados de transferência de carga do metal para o ligante ($d_{Mn} \rightarrow \pi^*_L$, MLCT)¹ são os responsáveis pelas propriedades fotocatalíticas destes complexos. Neste trabalho, é realizada uma análise comparativa do comportamento fotoquímico de uma série de complexos *tris*-carbonil de manganês em solução aquosa sob atmosfera de N₂ e em atmosfera de CO₂.

Resultados e Discussão

Os complexos *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(im)]⁺ (I), *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(4me-im)]⁺ (II) e *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(hist)]⁺ (III) foram preparados em linha de Schlenk sob atmosfera de N₂ super puro e na ausência total de oxigênio, sendo a pureza e estrutura caracterizadas pelas técnicas espectroscópicas de RMN de próton (8,02-9,56 ppm referentes a fenantrolina e 6,40-7,02 ppm para o imidazol); frequência de estiramento da carbonila na região do IV (I 2037, 1940, 1920; II 2038, 1946, 1933 e III 2052, 1986 degenerada) e absorção eletrônica na região do visível, ($\lambda_{MAX} = 380$ nm e $\epsilon \approx 3600$ mol⁻¹Lcm⁻¹ em CH₂Cl₂). A irradiação com luz de 350 nm em solução aquosa dos complexos resultou na formação do isômero meridional para o complexo I (560 nm) e na formação de um complexo binuclear de coloração verde intensa para os complexos II e III (absorções 570 e 800 nm) seguida pela formação de grandes quantidades de bolhas na solução fotolisada, **Figura 1**. Os espectros de RMN obtidos durante a fotólise mostraram que todos os ligantes permanecem coordenados ao centro metálico durante o processo fotoquímico apesar do alargamento dos picos relacionados ao ligante fenantrolina característico da formação de espécies paramagnéticas. A fotólise também foi acompanhada pelas alterações no pH, **Figura 2**, da solução onde observou-se uma variação de quase 2 unidades de pH para os complexos II e III e pouca variação para o complexo I. Os experimentos fotoquímicos realizados em atmosfera de CO₂ não

levaram a alterações significativas no pH da solução durante o processo fotoquímico mas resultaram numa variação de pH brusca de pH antes das fotólise. A reação de TE fotoinduzida dos complexos I, II e III com metilviologêneo (MV²⁺) foi realizada em água e em acetonitrila, observando-se em ambas a formação do MV⁺. Para o complexo I observou-se a redução imediata do MV²⁺ (incolor) para MV⁺ (azul intensa) seguida pelo consumo quantitativo e lento do MV⁺ foto-gerado e seu retorno para MV²⁺. Para os complexos II e III observou-se a formação de uma quantidade significativa de MV⁺ reduzido após a fotólise destes complexos em solução aquosa, sendo o produto gerado estável por períodos maiores que três dias quando mantido na ausência de oxigênio.

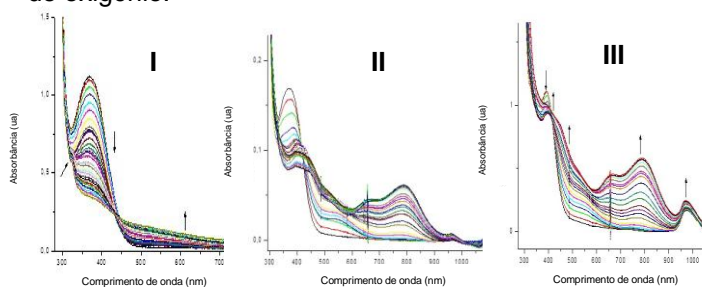


Figura 1. Gráfico da fotólise em água acompanhada por UV-Vis, dos complexos I, II e III.

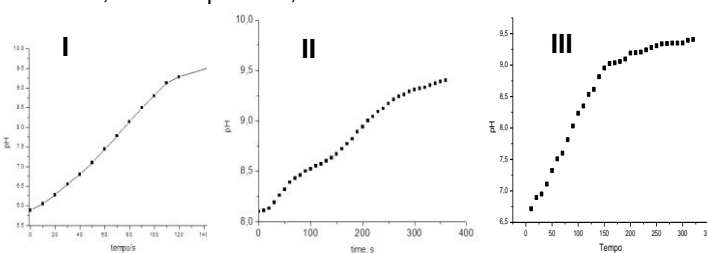


Figura 2. Gráfico da fotólise em água acompanhada por pH para os complexos I, II e III em atmosfera de N₂.

Conclusões

Os resultados obtidos até o momento são promissores para a aplicação destes complexos em processos fotocatalíticos.

Agradecimentos

FAPESP

¹Carlos, R. M.; Carlos, I. A.; Lima Neto, B. S.; Neumann, M. G., Inorg. Chim. Acta. 2000, 299, 231.