

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“CONTROLE DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E
FOTOQUÍMICAS DE COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE
MANGANÊS (I) PELA CAPACIDADE π -DOADORA
/RECEPTORA DOS LIGANTES ANCILARES:
DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS RADICALARES
ESTÁVEIS.”

Inara de Aguiar*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Profa. Dra. Rose Maria Carlos

*** bolsista CAPES**

São Carlos - SP
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A282cp

Aguiar, Inara de.

Controle das propriedades eletroquímicas e fotoquímicas de complexos polipiridínicos de manganês (I) pela capacidade π -doadora /receptora dos ligantes ancilares : desenvolvimento de sistemas radicalares estáveis / Inara de Aguiar. -- São Carlos : UFSCar, 2009.

119 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Transferência de elétrons. 2. Reações fotoquímicas. 3. Manganês. 4. Fotoquímica. 5. Compostos de coordenação.
I. Título.

CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

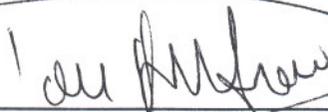
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Inara de Aguiar**, realizada em 24 de outubro de 2008:*



Prof. Dra. Rose Maria Carlos



Prof. Dr. Frank Herbert Quina



Prof. Dr. Douglas Wagner Franco

*Aos meus pais,
Gilson e Irani que sempre me apoiaram incondicionalmente,
dedico esta dissertação .*

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Prof. Dra. Rose Maria Carlos pela orientação responsável, amizade, atenção e dedicação.

Ao meu irmão Guilherme e ao Paulinho, que juntamente com meus pais sempre me deram muito apoio e carinho.

Aos meus grandes amigos da época da graduação, Alexandre, Allan, Bia, Bruno, Céia, Fernando, Fernando, Felipão, Gabriel, Indira, Juliana, Luis Fernando, Mariana e Simone, gostaria de agradecer todos os momentos de risadas, amizade, compreensão, companheirismo demonstrados ao longo dos anos.

Aos amigos do laboratório, Carolina, Danúbia, Fábio, Letícia, Mariana, Simone e Thaísa pela amizade e apoio nas horas difíceis.

Aos amigos da universidade, Angélica, Augusto, Camilla, Cláudia, Edjane, Fábio, Lincoln, Márcio, Marília e Zé pela amizade e companhia.

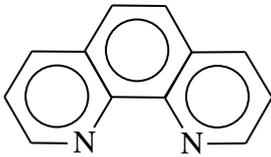
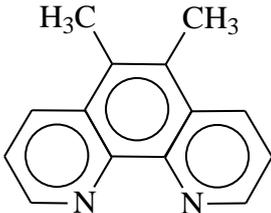
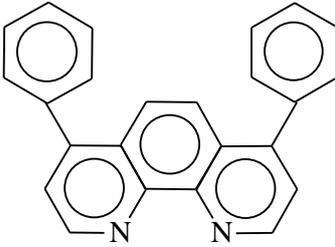
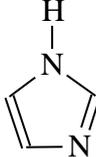
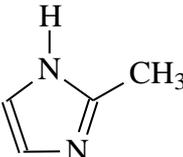
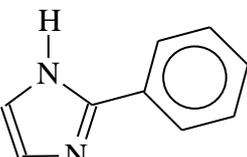
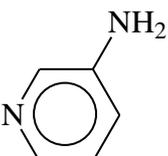
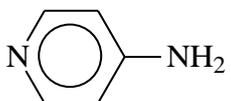
Aos amigos Camila, Evânia, Gustavo, Magão, Zé Luiz pelas horas de trabalho, pelos momentos felizes de risadas e descontração.

Aos professores Alzir Azevedo Batista, Antônio Cláudio Tedesco, USP-RP, Antônio Gilberto Ferreira, Benedito dos Santos Lima Neto, USP-SC, Bruce R. McGarvey, University of Windsor, Douglas Wagner Franco, USP-SC, Francisco das Chagas Alves Lima, UESPI, Javier Alcides Ellena, USP-SC, Juliana Feijó de Souza Daniel, UEL, que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

Aos técnicos e funcionários, Ademir, Doraí, Luciana, Paulo e Valdir pela amizade, atenção e disponibilidade durante todo tempo.

A CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS DOS LIGANTES

Abreviatura	Ligante	Estrutura
fen	1,10-fenantrolina	
5,6-fen	5,6-dimetil-1,10-fenantrolina	
4,7-fen	4,7-difenil-1,10-fenantrolina	
im	imidazol	
CH ₃ im	2-metil-imidazol	
C ₆ H ₅ im	2-fenil-imidazol	
3apy	3-amino-piridina	
4apy	4-amino-piridina	

LISTA DE ABREVIATURAS DOS COMPLEXOS

Complexos	Abreviaturas
$fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$	$fac\text{-im}$
$fac-[Mn(CO)_3(fen)(CH_3im)]^+$	$fac\text{-CH}_3\text{im}$
$fac-[Mn(CO)_3(fen)(C_5H_6im)]^+$	$fac\text{-C}_5\text{H}_6\text{im}$
$fac-[Mn(CO)_3(fen)(4apy)]^+$	$fac\text{-4apy}$
$fac-[Mn(CO)_3(fen)(3apy)]^+$	$fac\text{-3apy}$
$fac-[Mn(CO)_3(5,6-fen)(im)]^+$	$fac\text{-5,6-fen-im}$
$fac-[Mn(CO)_3(5,6-fen)(CH_3im)]^+$	$fac\text{-5,6-fen-CH}_3\text{im}$
$fac-[Mn(CO)_3(4,7-fen)(im)]^+$	$fac\text{-4,7-fen-im}$

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Valores para o estiramento do CO obtidos por espectroscopia de infravermelho em pastilhas de KBr.....	34
TABELA 2. Valores para os máximos de absorção UV-vis para a série de complexos de Mn(I).....	37
TABELA 3. CHN para os complexos de Mn(I) apresentando como ligantes axiais: im, CH ₃ im, C ₆ H ₅ im, 4apy e 3apy, e ligantes equatoriais: 1,10-fen, 5,6-fen e 4,7-fen.	38
TABELA 4: Deslocamentos químicos de H ¹ e C ¹³ , δ (ppm) e constantes de acoplamento J (Hz) dos prótons do anel imidazol e da fenantrolina no complexo <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(im)] ⁺ em CH ₂ Cl ₂	39
TABELA 5. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(im)] ⁺ , os erros estão entre parênteses.	44
TABELA 6. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para a geometria otimizada por DFT para os complexos <i>fac</i> -im, <i>mer</i> -im e <i>mer</i> -im [•]	65
TABELA 7. Composição (%) e Energias (eV) dos orbitais moleculares dos complexos <i>fac</i> -im, <i>mer</i> -im and <i>mer</i> -im [•]	67
TABELA 8. Espectros de absorção experimental e calculado (TD-DFT) para os complexos <i>fac</i> -im e <i>mer</i> -im em CH ₂ Cl ₂	71
TABELA 9. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para os complexos <i>fac</i> -im e <i>fac</i> -CH ₃ im, obtidos de dados experimentais de raio-X e por otimização da geometria pelo método teórico de DFT.....	77
TABELA 10. Análise de orbitais moleculares para a estrutura otimizada facial dos complexos <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(im)] ⁺ e <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(CH ₃ im)] ⁺ em CH ₂ Cl ₂	78
TABELA 11. Análise de orbitais moleculares para a estrutura otimizada meridional dos complexos <i>mer</i> -im e <i>mer</i> -CH ₃ im em CH ₂ Cl ₂	79
TABELA 12. Análise de orbitais moleculares para a estrutura otimizada dos complexos <i>fac</i> -C ₆ H ₅ im e <i>mer</i> -C ₅ H ₆ im, em CH ₂ Cl ₂	80
TABELA 13. Análise da composição dos orbitais moleculares para a estrutura otimizada facial dos complexos <i>fac</i> -5,6-fen-im e <i>fac</i> -4,7-fen-im em CH ₂ Cl ₂	83
TABELA 14. Freqüências da carbonila ν (CO) no estado fundamental e produzidas fotoquimicamente para os complexos de Mn (I).	87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Coordenadas de simetria para as carbonilas do complexo $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	6
FIGURA 2. Estiramentos das carbonilas para compostos contendo três carbonilas, geometria facial.	7
FIGURA 3. Diagrama do tipo Jablonski.	15
FIGURA 4. Espectros de infravermelho para os complexos: (-) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, (-) <i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})\text{Br}$, (-) <i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ e (-) <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})](\text{SO}_3\text{CF}_3)$, espectros feitos em pastilha de KBr.	33
FIGURA 5. Espectros de absorção no UV-Vis em CH_2Cl_2 para os compostos: a) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$; b) <i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})\text{Br}$; c) <i>fac</i> - $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{SO}_3\text{CF}_3)$; d) <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$	36
FIGURA 6: Representação da estrutura do complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$	39
FIGURA 7. RMN de ^1H e ^{13}C para o complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$, em CD_2Cl_2	41
FIGURA 8. Projeção ORTEP do complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ e geometria otimizada pelo método DFT.	43
FIGURA 9. Fotólise contínua do complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ com luz de 350 nm em CH_2Cl_2 : (A, B, C) mudanças nos espectros de absorção, $I_0 = 1 \times 10^{-9}$ einstein. s^{-1} (D,E,F,G,H,I) mudanças nos espectros de IV, $I_0 = 1 \times 10^{-7}$ einstein. s^{-1}	47
FIGURA 10. Espectros de RMN de ^1H para o complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ em CD_2Cl_2 . (A) antes da irradiação (B) depois de 90 s de fotólise contínua.	49
FIGURA 11. Espectros de RMN de ^1H dos três picos da fenantrolina em CD_2Cl_2 para o complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ para tempos de irradiação: (A) = 0s, (B) = 60s, (C) = 90s.	50
FIGURA 12. Espectro da diferença de absorção do complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ ($10\mu\text{mol.L}^{-1}$), em CH_2Cl_2 , medidos 10ns após excitação com laser a 355nm.	52
FIGURA 13. Fotólise relâmpago para o <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ em solução de CH_2Cl_2 , monitorada à 1) 390, 2) 480, 3) 510 e 4) 610 nm.	53
FIGURA 14. Espectro de RPE, obtido para o complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ em solução de CH_2Cl_2 , a temperatura ambiente.	54
FIGURA 15. Espectros de RMN de ^1H em CD_3CN para o complexo <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$: (A) após 60s de irradiação, (B) após adicionar uma gota de D_2O à solução irradiada.	56
Figura 16. Fotos da mistura reacional <i>fac</i> -im e MV^{2+} , em CH_3CN a 22 °C. Antes da irradiação (Foto 1), após a irradiação com luz de 355 nm (Foto 2 e 3) e 45 minutos depois (Foto 4). (A) Espectro do <i>fac</i> - $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ e MV^{2+} a) antes de irradiar e b) durante a reação de	

recombinação regenerando o composto MV^{2+} , inserido: experimento realizado com uma maior concentração de MV^{2+}	60
FIGURA 17. Cinética de decaimento do MV^{*+} observada durante a reação térmica de recombinação $MV^{*+} \rightarrow MV^{2+}$, na temperatura de 22 °C.....	61
FIGURA 18. (A) Mb(III) e <i>fac</i> -im após 20s de fotólise contínua com luz de 355 nm em tampão fosfato (pH 7.4) e (B) citocromo-C obtidos durante a reação térmica com uma solução fotolisada do complexo <i>fac</i> -im em tampão fosfato pH 7,4.	63
FIGURA 19. Geometrias otimizadas pelo método DFT para os complexos <i>fac</i> -im, <i>mer</i> -im e <i>mer</i> -im [•]	66
FIGURA 20. Superfícies de contorno para os orbitais moleculares do complexo <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(im)] ⁺	68
FIGURA 21. Espectros de absorção eletrônica teórico para o complexo <i>fac</i> -im (A) e <i>mer</i> -im (B), em diclorometano. Energia	72
FIGURA 22. Diagrama ORTEP para o complexo <i>fac</i> -CH ₃ im.	76
FIGURA 23. Superfícies de contorno para os orbitais moleculares dos complexos <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(CH ₃ im)] ⁺ e <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(C ₆ H ₅ im)] ⁺	81
FIGURA 24. Espectros de absorção eletrônica obtidos durante fotólise contínua em CH ₂ Cl ₂ para os complexos (A) <i>fac</i> -im, (B) <i>fac</i> -CH ₃ im, (C) <i>fac</i> -C ₆ H ₅ im, (D) <i>fac</i> -4apy, (E) <i>fac</i> -3apy.	85
FIGURA 25. Espectros de infravermelho obtidos durante fotólise contínua em CH ₂ Cl ₂ para os complexos (A) <i>fac</i> -im, (B) <i>fac</i> -CH ₃ im, (C) <i>fac</i> -C ₆ H ₅ im, (D) <i>fac</i> -4apy, (E) <i>fac</i> -3apy.....	86
FIGURA 26. Voltamogramas cíclicos obtidos para os complexos em CH ₂ Cl ₂ ([Mn]~1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , 0,1 mol.L ⁻¹ PTBA) em cela de 3 mL consistindo de 2 eletrodos de disco de Pt, 0,5mm eletrodo de trabalho e 0,1 mm contra-eletrodo, Ag/AgCl como eletrodo de referência mergulhado em solução de PTBA em um capilar de Luggin. (A,B) <i>fac</i> -im, (C,D) <i>fac</i> -CH ₃ im, (E,F) <i>fac</i> -C ₆ H ₅ im.	89
FIGURA 27. Voltamogramas cíclicos obtidos para os complexos (A e B) <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (4,7-fen)im] ⁺ e (C e D) <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (5,6-fen)(CH ₃ im)] ⁺ em CH ₂ Cl ₂ ([Mn]~1 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , 0,1 mol.L ⁻¹ PTBA)	91
FIGURA 28. Eletrólise oxidativa (1,0 V) do complexo <i>fac</i> -im (~1 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , 1 mol.L ⁻¹ PTBA em CH ₂ Cl ₂ acompanhada <i>in situ</i> por espectroscopia de absorção eletrônica (A) e de infravermelho (B, C, D).....	92

RESUMO

CONTROLE DAS PROPRIEDADES ELETROQUÍMICAS E FOTOQUÍMICAS DE COMPLEXOS POLIPIRIDÍNICOS DE MANGANÊS (I) PELA CAPACIDADE Π -DOADORA/RECEPTORA DOS LIGANTES ANCILARES: DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS RADICALARES ESTÁVEIS

Estudos espectroscópicos (IV, RMN ^{13}C , ^1H e UV-Vis), fotoquímicos e eletroquímicos são descritos para a série de complexos do tipo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L})](\text{SO}_3\text{CF}_3)$, onde L'-L' = 1,10-fenantrolina, 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina e 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e L = imidazol, 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol, 4-amino-piridina e 3-amino-piridina. O espectro de absorção destes complexos apresenta duas absorções nas regiões de 250 – 300 e 350 – 450 nm. Para o complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ em CH_2Cl_2 , a absorção de menor energia ocorre em aproximadamente 378 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 3600 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Os cálculos teóricos de orbitais moleculares para os complexos *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{L})]^+$, L = im, CH_3im , indicam que a banda de menor energia pode ser atribuída à sobreposição de duas transições eletrônicas: LLCT (im \rightarrow fen) e MLCT (Mn \rightarrow fen). Os voltamogramas cíclicos dos complexos *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L})]^+$ são caracterizados por um par redox atribuído ao par Mn(I/II). Após vários ciclos observa-se a formação de novos processos redox indicando que o complexo inicialmente formado, *fac*-Mn(II), é parcialmente convertido em novos produtos. A eletrólise oxidativa (1,0 V) do complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ em CH_2Cl_2 acompanhada por IV apresenta novas bandas (1380 – 1606 cm^{-1}) atribuídas a fen^{\bullet} , apesar de o complexo oxidado manter a geometria facial. No mesmo experimento é observado um deslocamento na frequência e intensidade da banda referente às vibrações de deformação axial do N-H, 3200-3500 cm^{-1} , devido à desprotonação do ligante imidazol. Estes resultados combinados com os experimentos de RPE confirmam a geometria

fac-Mn(II) e sugerem a redução do ligante fenantrolina. Os espectros de absorção eletrônica obtidos durante os experimentos de fotólise contínua (CH₂Cl₂, 350 nm) para esta série de complexos, mostram o deslocamento do máximo de absorção na região do visível para menores energias indicando a formação do complexo meridional, *mer*-[Mn(CO)₃(L'-L')(L)]⁺ ($\lambda_{\text{max}} = \sim 550$ nm). A formação de um radical de vida longa durante a irradiação também foi confirmada por RMN de ¹H e espectroscopia de IV. As propriedades fotocatalíticas do *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ são espectroscopicamente demonstradas por experimentos de supressão oxidativa usando metilviologênio (MV²⁺) como receptor de elétrons. Os espectros de UV-vis obtidos durante a reação de recombinação (MV^{•+} → MV²⁺) apresentaram um ponto isobéstico em 426 nm. A fotólise em 355 nm do *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ em tampão fosfato pH 7,4 também fornece o radical de vida longa o qual é facilmente oxidado por proteínas de Fe(III) (mioglobina e citocromo-C), formando Fe(II). Isso faz do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ um bom modelo para os estudos de transferência de elétrons de proteínas modificadas por complexos de Mn(I) tal como Mn(histidina)proteína.

ABSTRACT

CONTROL OF PHOTOCHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE MANGANESE (I) POLYPYRIDIL COMPLEXES BY π -DONOR/ACCEPTOR ABILITY OF ANCILAR LIGANDS: DEVELOPMENT OF STABLE RADICAL SYSTEM.

Spectroscopic (IR, ^{13}C , ^1H NMR and UV–Vis), photochemical and electrochemical studies are reported for a series of *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L})](\text{SO}_3\text{CF}_3)$ complexes where $\text{L}'\text{-L}' = 1,10\text{-phenanthroline}$, $5,6\text{-dimethyl-}1,10\text{-phenanthroline}$ and $4,7\text{-diphenyl-}1,10\text{-phenanthroline}$ and $\text{L} = \text{imidazole}$, $2\text{-methyl-imidazole}$, $2\text{-phenyl-imidazole}$, 4-amino-pyridine and 3-amino-pyridine . The tricarbonyl complexes exhibit two major bands in the 250–300 and 350–450 nm region of the UV–Vis spectrum. The electronic absorption spectrum of *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{im})]^+$ in CH_2Cl_2 are characterized by a strong absorption band at ~ 378 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 3600 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$). The theoretical calculations of molecular orbital complex for the *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{L})]^+$, $\text{L} = \text{im}$, CH_3im , indicated that the lowest energy bands can be attributed to the overlap of two transitions, LLCT ($\text{im} \rightarrow \text{phen}$) and MLCT ($\text{Mn} \rightarrow \text{phen}$). One electron-oxidation of *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L})]^+$ produces one redox couple. However, after multiple scans the *fac*-Mn(II) species partially converts into a new species. Bulky oxidative electrolysis (1.0 V) of *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{im})]^+$ in CH_2Cl_2 monitored by FTIR caused the appearance of new bands ($1380 - 1606 \text{ cm}^{-1}$) assigned to $\text{phen}^{\cdot+}$ localized modes while the oxidized complex has retained its facial geometry. Also observed are the shifts of the frequencies and intensities of N-H stretching modes, $3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$, during imidazole oxidation. These results combined with EPR experiments confirms the geometry *fac*-Mn(II) and suggests the oxidation of imidazole. When *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L})]^+$ in CH_2Cl_2 is irradiated with 350 nm continuous light, the absorption features are gradually shifted to represent those of the meridional complex *mer*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L})]^+$

($\lambda_{\text{max}} = \sim 550 \text{ nm}$). The net photoreaction under these conditions is a photoisomerization, although, the presence of the long-lived radical species were also detected by ^1H NMR and FTIR spectroscopy.

The photocatalytic property of $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{im})]^+$ is spectroscopically demonstrated by oxidative quenching using methylviologen as electron-acceptor ion. The UV-vis spectra monitored during the slow (45 minutes) thermal back reaction exhibited isosbestic conversion at 426 nm. 355 nm laser photolysis of $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{im})]^+$ in phosphate buffer pH 7.4 also gives the long-lived intermediate, which is readily trapped by ferrihemeproteins (myoglobin and cytochrome-C), giving rise to the formation of their heme proteins(II). It turns out that the $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{im})]^+$, is a useful model for the surface bonded redox unit in such a Mn(histidine)-modified protein.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. COMPLEXOS DE MN(I)	3
1.2. MODOS VIBRACIONAIS DAS CARBONILAS EM COMPLEXOS HEXACOORDENADOS	5
1.3. TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS	8
1.3.1. ESTADOS EXCITADOS ELETRONICAMENTE	10
1.3.2. ESTADOS EXCITADOS CENTRADOS NO METAL (MC) OU DE CAMPO LIGANTE (LF).....	11
1.3.3. ESTADOS EXCITADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA	11
1.3.4. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DOS COMPLEXOS HEXACOORDENADOS CONTENDO CARBONILAS.	13
1.4. PROCESSOS FOTOFÍSICOS E FOTOQUÍMICOS	14
1.4.1. DESATIVAÇÃO RADIATIVA.....	16
1.4.2. DESATIVAÇÃO NÃO RADIATIVA	17
1.4.3. SUPRESSÃO BIMOLECULAR	18
1.4.4. REAÇÕES FOTOQUÍMICAS.....	19
2.OBJETIVOS	22
3. PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	23
3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.2.1. SÍNTESES.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS TRICARBONIL DE MN(I).....	30
4.1.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	31
4.1.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA ULTRAVIOLETA-VISÍVEL	35
4.1.4. ANÁLISE ELEMENTAR.....	37
4.1.5. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	38
4.2. INVESTIGAÇÕES ESTRUTURAIS, ESPECTROSCÓPICAS E FOTOQUÍMICAS PARA O COMPLEXO $FAC-[MN(CO)_3(FEN)(IM)]^+$	43
4.2.1. ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPLEXO $FAC-[MN(CO)_3(FEN)(IM)]^+$	43
4.2.2. INVESTIGAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS E FOTOQUÍMICAS.....	44
4.2.3. REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS INTERMOLECULARES FOTOINDUZIDAS ENTRE O COMPLEXO $FAC-[MN(CO)_3(FEN)(IM)]^+$ E N,N-DIMETIL-4,4'-BIPYRIDINA (MV^{2+}).....	57
4.2.4. REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS INTERMOLECULARES FOTOINDUZIDAS ENTRE O COMPLEXO $FAC-[MN(CO)_3(FEN)(IM)]^+$ E METALOPROTEÍNAS DE FE (III).	61
4.2.5. ESTUDOS TEÓRICOS	63
4.2.6. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS OBTIDOS PARA O COMPLEXO $FAC-IM$	72
4.3. INVESTIGAÇÕES ESTRUTURAIS, ESPECTROSCÓPICAS, FOTOQUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS PARA OS COMPLEXOS $FAC-[MN(CO)_3(L'-L')(L')^+]$	75
4.3.1. ESTRUTURA CRISTALINA	75
4.3.2. ANÁLISE DOS ORBITAIS MOLECULARES (OM).....	77

4.4. INVESTIGAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS E FOTOQUÍMICAS PARA OS COMPLEXOS FAC-[MN(CO)₃(L'-L')(L)]⁺	84
4.5. INVESTIGAÇÕES ELETROQUÍMICAS PARA OS COMPLEXOS FAC-[MN(CO)₃(L'-L')(L)]⁺	88
5. CONCLUSÃO	95
6. PLANOS FUTUROS.....	95
7. REFERÊNCIAS	96
8. ANEXOS	105

1. INTRODUÇÃO

O controle das propriedades fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas dos complexos de metais de transição com configuração eletrônica d^6 são interessantes por apresentarem vantagens em diversos campos da ciência como foto- e eletrocatalise¹, sensores fotônicos², transferência de elétrons e de energia intra- e intermoleculares via fotoquímica^{1,3}, quimi- e eletroquimi- luminescência⁴, eletrônica molecular e fotônica^{5,6}.

Entre os complexos mais estudados estão os complexos de rênio do tipo *fac*-[Re(CO)₃(L)(bpy)]ⁿ⁺ (n = 0, +1; bpy = 2,2'-bipiridina; L = haleto, ou ligante N-doador) e seus derivados^{7,8}. O espectro eletrônico destes compostos é caracterizado por bandas de absorção intensas na região do UV-Vis atribuídas a transições de MLCT $M(d\pi) \rightarrow \text{bpy}(\pi^*)$. Nestes estudos a absorção da luz pelos complexos de Re(I) leva a população dos estados excitados de MLCT formando $\{\text{Re(II)} \rightarrow (\text{bpy}^{\cdot-})\}^*$ que podem retornar ao estado fundamental emitindo luz e/ou participar de reações de transferência de elétrons intra- ou intermolecular, equações 1-4. Em aplicações recentes baseadas neste fenômeno, compostos de Re(I) foram sintetizados para atuarem como sondas luminescentes de DNA e proteínas, e como sistemas modelos para reações de transferência de elétrons (TE) em metaloproteínas⁹. Também devido a estas propriedades os complexos de Re(I) vêm sendo investigados para a redução fotoquímica do CO₂ a CO e incorporados em unidades poliméricas com interesse na construção de fios moleculares e sistemas de interconversão do tipo on-off¹⁰.

Um dos problemas associados à participação dos complexos de Re(I) nos processos de TE fotoinduzidos é a prevenção da etapa de recombinação (equação 2), que é responsável pela baixa eficiência e muitas vezes dificulta o processo de TE fotoinduzido. Isto torna necessária a adição de compostos supressores (S) que estabilizem o estado de oxidação +2 do centro

Re. Este artefato também dificulta a análise dos produtos formados, interfere no processo de **TE** e gera produtos indesejáveis.



Em comparação aos compostos de Re(I), a química dos complexos de Mn(I) ainda não é muito explorada, mesmo considerando o comportamento redox de muitas enzimas de manganês em microorganismos, plantas e animais como a superóxido dismutase, a catalase, a redutase¹¹, além da importância do centro de manganês no fotossistema (II). Nestes sistemas o número de oxidação do manganês varia de +2 a +5. Esta é uma propriedade importante que torna a química dos compostos de Mn(I) bastante versátil. Por outro lado, a sensibilidade à luz dos compostos de Mn(I) levando a formação de intermediários radiculares que se decompõe, tem dificultado o uso destes compostos em processos de **TE** fotoinduzidos.

Três métodos podem ser usados para modular as propriedades espectroscópicas e, portanto a reatividade dos complexos de Mn(I): (i) uso de ligantes distais com diferentes forças de campo ligante, de forma a ajustar os níveis de energia dos orbitais $d\pi$ do centro metálico, (ii) uso de ligantes polipiridínicos para a coordenação ao centro metálico de Mn(I) de forma a dar maior estabilidade ao complexo formado e, portanto, fortalecer a interação Mn-CO e (iii) introdução de grupos funcionais com diferentes propriedades π -doadoras/receptoras no ligante polipiridínico para ajustar os níveis de energia do orbital π^* (estes orbitais estão relacionados aos eventos eletroquímicos, fotoquímicos e fotofísicos). Estas alterações nos níveis de energia dos orbitais

$d\pi$ e π^* visam deslocar a absorção para o vermelho, aumentar o tempo de vida dos estados excitados de MLCT, aumentar o poder oxidante/redutor dos complexos tanto no estado fundamental como no estado excitado, e conseqüentemente aumentar a atividade fotocatalítica para favorecer as reações de transferência de elétrons intra- e intermoleculares.

1.1. Complexos de Mn(I)

Até 1950 a química dos complexos carbonílicos de manganês era pouco explorada, apesar de complexos carbonílicos de Cr, Fe e Co já serem estudados¹². A caracterização do decacarbonil dimanganês, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, em 1954 levou ao desenvolvimento da química “organomanganês”.

A presença de ligantes de campo forte fornece estabilidade aos complexos de Mn(I) que apresentam configuração eletrônica d^6 , spin baixo. Entre os ligantes de campo forte mais utilizados está o monóxido de carbono, um ligante receptor- π , capaz de estabelecer uma forte retrodoação entre os orbitais $d\pi$ do metal e π^* do CO^{13,14}.

Compostos do tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}]$ começaram a ser estudados na década de 60^{15,16,17}. Complexos como $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}]$ e $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ foram facilmente preparados a partir do $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ e X_2 , onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , de acordo com a equação 5. Estes complexos apresentaram geometria octaédrica (simetria C_{4v})¹⁸.



O orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO) destes complexos tem características de metal $d\pi$ e de haleto $p\pi$, sendo que a contribui-

ção do haleto aumenta na ordem $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ com a diminuição na contribuição $d\pi$ do metal¹⁸.

A substituição de um ou mais CO no complexo $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{X}]$ por ligantes doadores/receptores σ -/ π - pode ser facilmente realizada, originando complexos do tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Br}]$, que apresentam isomeria facial¹⁹.

Complexos tricarbônicos de Mn(I) contendo ligantes heterocíclicos estão sendo estudados há alguns anos. Um dos focos destes estudos têm sido a investigação sistemática de compostos com diferentes combinações de ligantes^{20,21,22}.

Em 1963, um dos primeiros estudos espectroscópicos envolvendo o isomerismo dos complexos de Mn(I) foi descrito para complexos do tipo $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L})_2\text{X}]$ ²³. O aumento na temperatura de 37 °C para 60 °C favorece a isomerização do complexo facial (*fac*-) em meridional (*mer*-). Nestes estudos foi proposto que o isomerismo ocorreria via mecanismo intermolecular envolvendo a dissociação de um ligante. Em 1977, mediante oxidação eletroquímica, compostos do tipo *fac*-Mn(II) foram gerados e também isomerizavam a *mer*-Mn(II)⁰.

Por exemplo, para a série de complexos do tipo $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{X}$, onde PPh_3 = trifenilfosfina e X = haletos, observou-se duas formas isoméricas distintas sendo que a velocidade de isomerização *cis*- para *trans*- (com relação à fosfina) aumentava com o aumento do tamanho do anel da fosfina²⁵. Os complexos *fac*-Mn(CO)₃(dpm)X, dpm = difenilfosfina-metano e X = haletos, não seguem esta ordem devido à natureza bidentada do ligante, mas o isomerismo facial para meridional (em relação aos grupos carbonil) é possível²⁶. No entanto, somente os isômeros faciais são observados após oxidação eletroquímica. Comportamento similar foi observado para os complexos $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{L-L})_2]^{0/+2}$, L-L = dpm; M = Cr, Mo, W, Mn, e *fac*-

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{X})]$ (X = haleto; $\text{L}'\text{-L}' = 2,2'$ -bipiridina (bpy), piridina-2-carbaldeído-N-isopropilimina^{26,27}).

A isomerização *fac*- para *mer*- dos complexos *fac*- $[\text{Mn}(\text{Br})(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]$ foi proposta ocorrer via um mecanismo de ruptura de ligação onde o correspondente isômero *mer*- é formado via um intermediário bipiramide trigonal. Neste caso, os valores de ΔG^\ddagger são sempre negativos como esperado para um processo dissociativo²⁰. Por outro lado, nenhuma isomerização *mer*- para *fac*- foi observada para *mer*- $[\text{Mn}(\text{X})(\text{CO})_3(\text{L-L})]$ (L-L = fosfina ou arsina bidentada) apesar do isômero *fac*- ser termodinamicamente favorecido²⁶. A isomerização só é observada após a oxidação química dos complexos²⁶. Para L-L = fosfina, o mecanismo “*twist*” é proposto com base nos valores positivos de ΔG^\ddagger e a dependência limitada do substituinte e do solvente na velocidade da reação.

É conhecido que a isomerização geométrica de complexos de metais de transição induzida por reações de transferência de elétrons é dependente tanto da estabilidade relativa como do comportamento redox dos vários isômeros geométricos obtidos para cada configuração eletrônica do metal. Desta forma, os parâmetros cinéticos e termodinâmicos também são dependentes dos fatores estéricos, eletrônicos e estruturais das espécies redox envolvidas.

1.2. Modos vibracionais das carbonilas em complexos hexacoordenados

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos em uma molécula. Um espectro na região do infravermelho é obtido pela passagem de luz infravermelha, através de uma amostra, sendo que uma fração da radiação incidente é absorvida em uma

dada energia. Para que esta energia seja absorvida é preciso que ocorra uma variação no momento de dipolo elétrico da molécula²⁸.

A radiação infravermelha encontra-se na faixa de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} , entre a região do visível e das microondas. Esta radiação, quando absorvida se converte em energia de vibração molecular. A frequência da radiação absorvida depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria ao redor do átomo metálico²⁹. Os espectros na região do infravermelho são obtidos através da medida da intensidade relativa de luz transmitida ou absorvida, em função do comprimento de onda.

Esta técnica pode ser utilizada para obter informações sobre o efeito da coordenação dos ligantes, assim como a natureza das ligações metal-ligante, pois o aparecimento de novas bandas pode ocorrer devido ao abaixamento de simetria do composto.

O complexo $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ apresenta cinco grupos CO que dão origem a cinco estiramentos diferentes pertencentes ao grupo pontual C_{4v} : A_1 (radial), A_1 (axial), B_1 (radial) e E (radial, duas vibrações degeneradas), Figura 1. Como as duas vibrações E são degeneradas, são esperadas somente quatro absorções, sendo que três delas ($2A_1$ e E) são ativas no infravermelho.

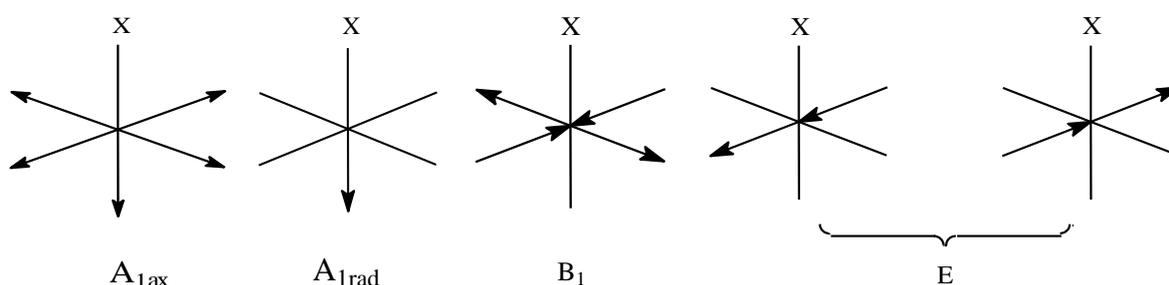


FIGURA 1. Coordenadas de simetria para as carbonilas do complexo $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$.

Como o valor de $\nu_{\text{máx}}(\text{CO})$ é uma medida da força da ligação C-O, à medida que a ordem da ligação vai sendo reduzida devido a coordenação da carbonila ao centro metálico de Mn(I), o valor de $\nu_{\text{máx}}(\text{CO})$ que no CO livre³⁰ é 2147 cm^{-1} também deve diminuir, pois a retrodoação fortalece a ligação metal-ligante, mas enfraquece a ligação C-O. Isto ocorre devido ao deslocamento da densidade eletrônica para os orbitais π do CO.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos tricarbonil de manganês, que apresentam grupo pontual C_s são característicos, apresentando três bandas intensas na região de 2100 a 1900 cm^{-1} , referentes às vibrações das carbonilas (A' , A'_1 e A''). Para um complexo tricarbonil apresentando conformação facial são esperadas três absorções de intensidades semelhantes, enquanto que na conformação meridional o espectro deve apresentar duas absorções com intensidades semelhantes, e uma de menor intensidade (a de maior frequência) devido ao cancelamento de momento de dipolo entre os dois ligantes CO equivalentes cis ao ligante ancilar. Considerando que a oscilação de dipolos de dois grupos CO pode ser igual, é esperado que A'' tenha o dobro de intensidade de A'_1 ³¹, Figura 2.

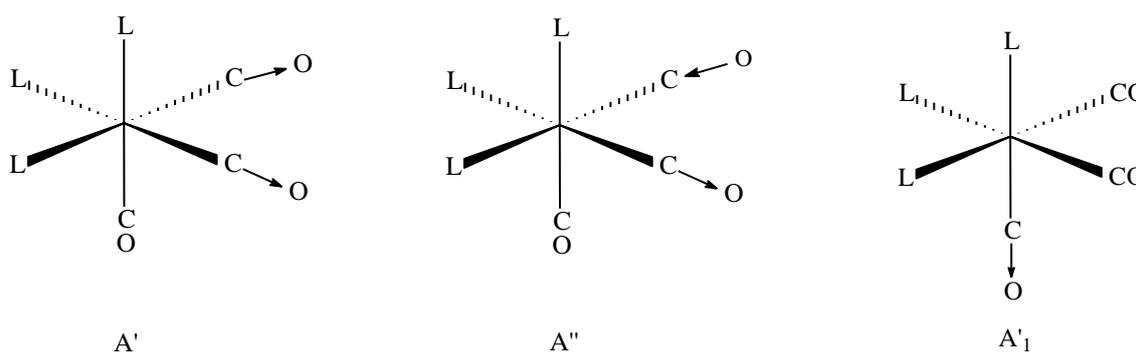


FIGURA 2. Estiramentos das carbonilas para compostos contendo três carbonilas, geometria facial.

1.3. Transições eletrônicas

À temperatura ambiente, a maioria das moléculas encontra-se no estado vibracional zero do estado fundamental. Através da absorção de um fóton, um elétron é promovido do estado vibracional zero, para um estado eletrônico e vibracional de energia maior^{32,33,34}.

O tempo necessário para ocorrer uma transição eletrônica ($\sim 10^{-16}$ s) é tão rápido quando comparado ao movimento nuclear ($\sim 10^{-12}$ s), o núcleo durante uma transição eletrônica não altera apreciavelmente sua posição relativa ou sua energia cinética²⁹. Este efeito é denominado transição de “Franck-Condon”. Como consequência todas as transições eletrônicas são indicadas por linhas verticais nos diagramas de energia potencial³³.

As transições eletrônicas podem ocorrer através dos mecanismos de dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico³⁵. O único mecanismo importante para a absorção da luz em solução de íons complexos é o mecanismo de dipolo elétrico³⁵. Uma transição que é acompanhada por uma grande mudança no momento de dipolo será intensa enquanto que pequenas alterações no momento de dipolo levam a transições fracas em intensidade.

É possível discutir uma transição eletrônica em termos da força de oscilador, f , cuja relação com ϵ é a seguinte³⁵:

$$f = 4,32 \times 10^{-9} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\nu \quad (6)$$

A força do oscilador é uma função da força de dipolo, D , a qual define o momento de transição, P :

$$D^{1/2} = \langle \Psi_1 | \hat{M} | \Psi_2 \rangle = P \quad (7)$$

Onde M é o operador momento de dipolo com componentes M_x , M_y e M_z . A fatoração da função de onda total em Ψ_{elet} , Ψ_{vib} e Ψ_{rot} , seguida pela separação de Ψ_{elet} nas componentes spin e orbital leva a:

$$\Psi_{elet} = \Psi_{spin} \times \Psi_{orbital} \quad (8)$$

Combinando as equações 7 e 8, e fatorando:

$$D^{1/2} = \langle \Psi_{orb1} | \hat{M} | \Psi_{orb2} \rangle \langle \Psi_{spin1} | \Psi_{spin2} \rangle \quad (9)$$

(\hat{M} não envolve spin).

Para uma transição eletrônica ser permitida, as duas integrais na equação 9 não devem ser iguais a zero, isto requer que as funções de onda nos estados excitado e fundamental tenham o mesmo spin ($\Delta S=0$) e que as funções de onda orbital tenham diferentes paridades uma vez que M tem paridade ímpar. Assim, transições d-d são proibidas, mas transições s-p, p-d, d-f são permitidas. Esta regra é conhecida como regra de Laporte.

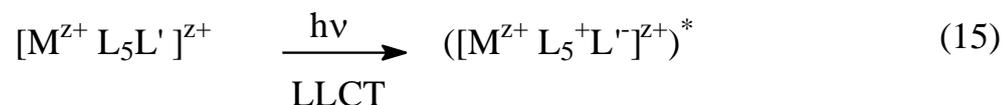
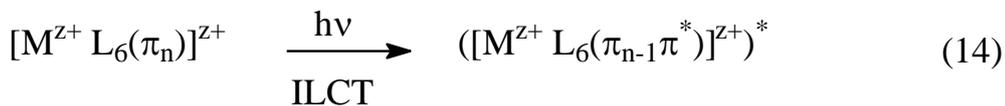
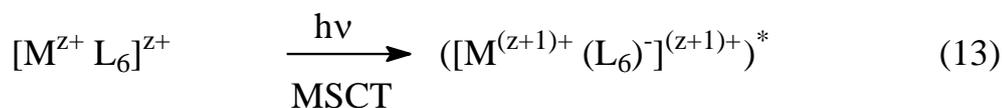
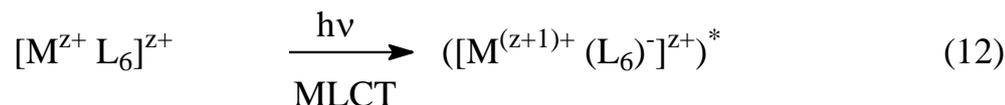
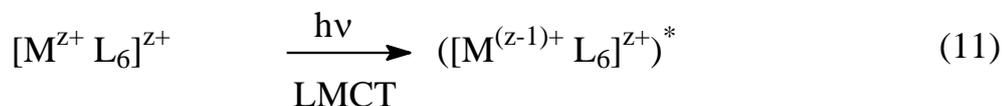
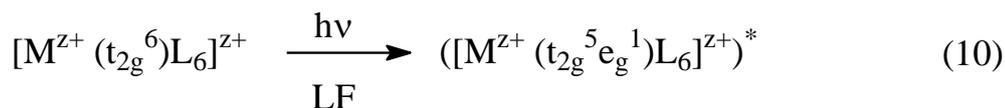
Experimentalmente, transições proibidas por spin e por paridade são observadas. A regra de seleção é relaxada em sistemas de átomos pesados onde há um acoplamento spin-órbita substancial^{34,35,36}.

A regra de seleção de paridade é relaxada com combinações não simétricas de vibrações nos estados excitado e fundamental. Valores típicos para transições proibidas por paridade, tipo d-d, e transições proibidas por spin, quando elas são observadas, variam de 10^{-3} mol⁻¹.L.cm⁻¹ e 10^{-1} mol⁻¹.L.cm⁻¹, respectivamente.

1.3.1. Estados Excitados Eletronicamente

Para complexos metálicos d^6 mononucleares octaédricos de baixo spin com ligantes aromáticos existem seis tipos de transições que podem ser observadas nos espectros eletrônicos: transições de campo ligante (LF, formadas pelas transições d-d); transições de transferência de carga: metal para ligante (MLCT), ligante para metal (LMCT), ligante para ligante (LLCT), metal para solvente (MSCT) e transições internas do ligante (IL) tais como as transições π_L para π_L^* localizadas em ligantes aromáticos.

Estes seis tipos de transições, que podem ser encontradas em complexos de manganês, estão descritas nas equações 10 a 15:



1.3.2. Estados Excitados Centrados no Metal (MC) ou de campo ligante (LF)

Os estados excitados centrados no metal surgem das transições eletrônicas entre dois orbitais, principalmente localizados sobre o metal^{35,37}. Para um sistema metálico d^6 , isto envolve a promoção de um elétron t_{2g} (de simetria π em relação à ligação M-L) para um orbital e_g (σ antiligante em relação a ligação M-L). Esta redistribuição “angular” de carga não modifica consideravelmente a densidade eletrônica sobre o metal ou sobre os ligantes.

A energia necessária para promover um elétron do conjunto de orbitais t_{2g} para e_g depende da força de campo ligante, Δ ou $10Dq$, que é uma propriedade dependente do metal e do ligante^{37,38}.

1.3.3. Estados Excitados de Transferência de Carga

As transições de campo ligante envolvem essencialmente um rearranjo angular dos elétrons. É possível mover um elétron de um orbital d centrado no metal para um orbital centrado no ligante, ou seja, é possível fazer uma redistribuição radial na distribuição eletrônica. A atribuição das bandas de absorção como sendo de transferência de carga é baseada na consideração de que o centro metálico e os ligantes são sistemas separados que interagem fracamente entre si³⁹. Assim o estado fundamental pode ser descrito por uma configuração eletrônica que consiste de um orbital molecular “localizado” e assim, o centro metálico apresenta um estado de oxidação definido. Desta forma, as transições de transferência de carga podem ser vistas como transições que adicionam (ou removem) um elétron de camada parcialmente preenchida do metal e assim mudam seu estado de oxidação de -1 (ou +1).

As bandas de transferência de carga ligante para metal (LMCT) podem ser observadas também na região do visível, particularmente em complexos contem-

dos ligantes altamente redutores, tais como Γ e Br^- . É comum observar-se que a energia destas bandas diminui quando o íon central torna-se mais oxidante e os ligantes mais redutores.

Em um complexo octaédrico podemos distinguir quatro tipos de bandas de LMCT: $\pi_L \rightarrow \pi_M(t_{2g})$, $\pi_L \rightarrow \sigma_M^*(e_g)$, $\sigma_L \rightarrow \pi_M(t_{2g})$ e $\sigma_L \rightarrow \sigma_M^*(e_g)$, onde π_L e σ_L são orbitais moleculares localizados principalmente sobre os ligantes e $\pi_M(t_{2g})$ e $\sigma_M^*(e_g)$ são os orbitais que recebem maior contribuição dos orbitais d do íon metálico. Em complexos octaédricos d^6 , spin baixo, os orbitais t_{2g} do metal estão preenchidos, assim as transições $\pi_L \rightarrow \pi_M(t_{2g})$ e $\sigma_L \rightarrow \pi_M(t_{2g})$ não podem ocorrer. Ao contrário nos complexos octaédricos de spin baixo contendo menos de seis elétrons d (tais como complexos de Ru^{III} e Ir^{IV}) os orbitais t_{2g} do metal estão disponíveis, podendo estar presente as bandas de LMCT.

As transições de transferência de carga metal para ligante, $\pi_M(t_{2g}) \rightarrow \pi_L^*$ e $\sigma_M^*(e_g) \rightarrow \pi_L^*$, podem ocorrer em complexos cujo átomo central tenha potencial de ionização mais negativo e ligantes contendo orbitais π vazios ou incompletos (CN^- , CO , SCN^-). Ao contrário das transições de LF, as transições de MLCT geralmente são sensíveis ao solvente⁴⁰.

As transições de transferência de carga para o solvente (MSCT) nos compostos de coordenação resultam em uma transferência radial de densidade eletrônica do metal para o meio circunvizinho (solvente). As energias destas transições são geralmente muito sensíveis à polaridade do solvente, temperatura e presença de sais³⁵.

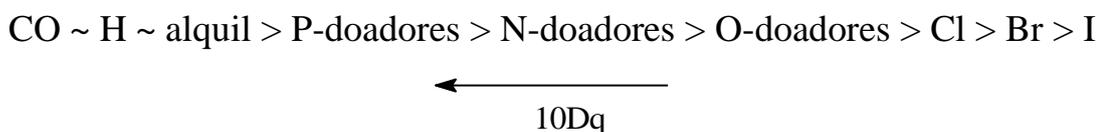
As transferências de cargas internas do ligante $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$ não alteram substancialmente a densidade eletrônica sobre o metal ou sobre o ligante, não sendo esperada a ocorrência de reações redox. O ligante enquanto coordenado pode sofrer uma reação fotoquímica que pode afetar a estabilidade do complexo. É também possível que o estado excitado gerado pela irradiação de uma transi-

ção interna do ligante possa sofrer decaimento para um estado excitado mais baixo, seguido por reações características deste estado populado indiretamente como, por exemplo, uma conversão interna para um estado de LF, seguido por uma reação de substituição do ligante.

1.3.4. Espectro de absorção dos complexos hexacoordenados contendo carbonilas.

Os espectros de absorção descritos⁴¹ para complexos do tipo $[M(CO)_6]^+$, d^6 , apresentam absorções em regiões de energia elevadas. As transições do tipo $M \rightarrow \pi^*CO$ são as mais energéticas, possuindo um menor comprimento de onda quando comparadas com as transições centradas no metal.

Para a série de complexos isoestruturais e isoeletrônicos $[V(CO)_6]^-$, $[Cr(CO)_6]$ e $[Mn(CO)_6]^+$ os valores de $10Dq$ variam como o esperado, o aumento no estado de oxidação do centro metálico eleva a energia de transição da MLCT. Como o observado para os complexos de Cr, Mo e W, a substituição de uma carbonila levando ao abaixamento de simetria de O_h para C_{4v} nos complexos de Re e Mn, causa um deslocamento na banda de MLCT, que segue a ordem da série espectroquímica⁴¹:



Estudos realizados com complexos apresentando abaixamento de simetria como o *fac*- $[ReX(CO)_3L]$ e *fac*- $[ReX(CO)_3L'_2]$, onde $L = 1,10$ -fenantrolina e $L' =$ piridina e piridinas substituídas, apresentaram bandas de alta energia, MLCT e IL. Alterando-se o solvente um deslocamento moderado na banda de MLCT pode ser observado, em solventes mais polares pode-se observar um aumento na energia de transição da banda de MLCT.

1.4. Processos Fotofísicos e Fotoquímicos

Após a absorção de luz, uma molécula excitada, A^* , pode perder seu excesso de energia eletrônica retornando ao estado fundamental através de processos de desativação fotofísicos (equações 17, 18, 19) e/ou processos de desativação fotoquímicos (equação 20)³⁹.



Os processos de desativação fotofísicos se dividem em radiativos e não radiativos. Os processos de desativação radiativos liberam energia na forma de luz, (fluorescência e fosforescência) e os não radiativos na forma de calor, (cruzamento entre sistemas e conversão interna).

O diagrama de Jablonski⁴², Figura 3, ilustra os estados energéticos e as possíveis interconversões. As seguintes definições de estado são utilizadas:

S_0 = estado fundamental singlete;

S_1, S_2 = primeiro, segundo estados singlete excitados;

T_1, T_2, T_3 = primeiro, segundo e terceiros estados tripletos excitados;

CI = conversão interna;

CIS = cruzamento intersistemas.

A absorção de luz promove a molécula de um estado eletrônico fundamental S_0 para um nível vibracional e rotacional excitado (S_1, S_2, S_3, \dots). Normalmente, o primeiro processo após absorção de luz é a relaxação vibracional para o nível zero em S_1 via conversão interna ($S_2 \rightarrow S_1, S_3 \rightarrow S_1$).

Os processos fotofísicos que podem ocorrer a partir do estado singlete S_1 são:

- 1- Desativação da molécula para o nível S_0 emitindo um fóton via processo radiativo denominado fluorescência, ($S_1 \rightarrow S_0$).
- 2- Desativação via processo não radiativo para S_0 através de conversão interna, onde ocorre dissipação de energia através dos modos vibracionais com transferência de calor para o meio, ($S_1 \rightarrow S_0$).
- 3- Cruzamento inter-sistemas para T_1 , ($S_1 \rightarrow T_1$) onde a molécula pode relaxar para S_0 emitindo um fóton via processo radiativo denominado fosforescência, ($T_1 \rightarrow S_0$) ou desativar por um processo não radiativo através de conversão inter-sistemas, ($T_1 \rightarrow S_0$).

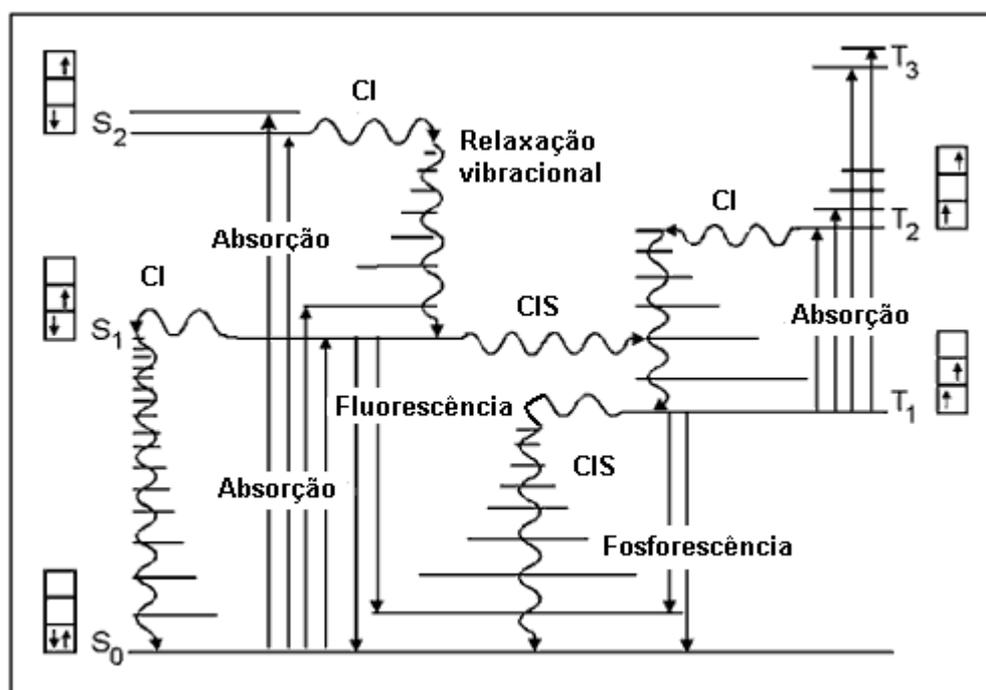
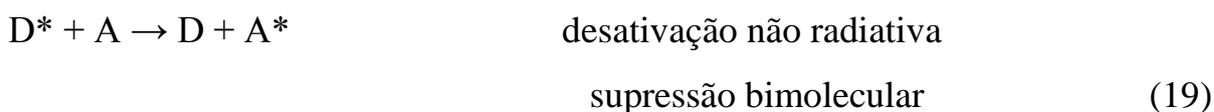
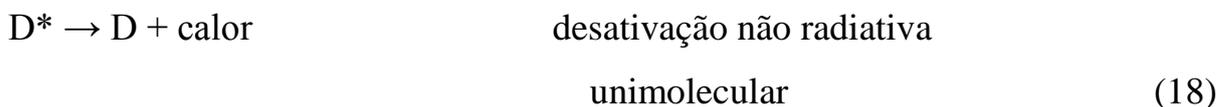


FIGURA 3. Diagrama do tipo Jablonski.

Os processos fotoquímicos são definidos como transições entre estados eletrônicos excitados, com formação de estruturas de diferentes configurações

de S_0 . São geralmente iniciadas por moléculas S_1 ou T_1 que reagem quimicamente, gerando produtos fotoquímicos.



1.4.1. Desativação Radiativa

A possibilidade de uma desativação radiativa ou emissão espontânea ocorrer segue a mesma forma como mostrado para absorção estimulada³⁹ (equação 6). A velocidade de desativação radiativa depende do momento de transição (equação 7) e segue as mesmas regras de seleção que a absorção estimulada³⁹. Para a emissão espontânea, as transições entre estados de mesma multiplicidade de spin (fluorescência) geralmente são mais rápidas que as transições entre estados com multiplicidade de spin diferentes (fosforescência). A emissão proibida por spin e a velocidade de interconversão aumentam em complexos que tem constantes de acoplamento spin-órbita grandes. Diversos trabalhos^{36,43,44} tem questionado a validade de se classificar termos por multiplicidade de spin para muitos complexos 4d e 5d com elevadas constantes de acoplamento spin-órbita.

1.4.2. Desativação Não Radiativa

Um processo de desativação não radiativa é um processo unimolecular no qual a diferença de energia entre os estados inicial e final é convertida em calor para o meio^{32,39}. Este processo consiste numa conversão isoenergética da energia eletrônica de um estado superior dentro da energia vibracional de um estado inferior da mesma molécula, seguido pela dissipação do excesso de energia vibracional do estado de energia menor para o meio.

Em solução, as moléculas apresentam um grande número de “colisões” com o solvente (10^{13} s^{-1}). Devido a esta alta velocidade de colisão, uma molécula excitada vibracionalmente dissipa seu excesso de energia vibracional em um tempo muito curto. Tal processo, o qual é chamado relaxação vibracional, é extremamente rápido em relação a todos os outros fenômenos, incluindo transições radiativas e não radiativas.

A probabilidade de ocorrer uma transição não radiativa entre dois estados eletrônicos aumenta quando a diferença de energia eletrônica entre estes estados diminui e quando a energia vibracional do estado de menor energia é alta^{32,39}.

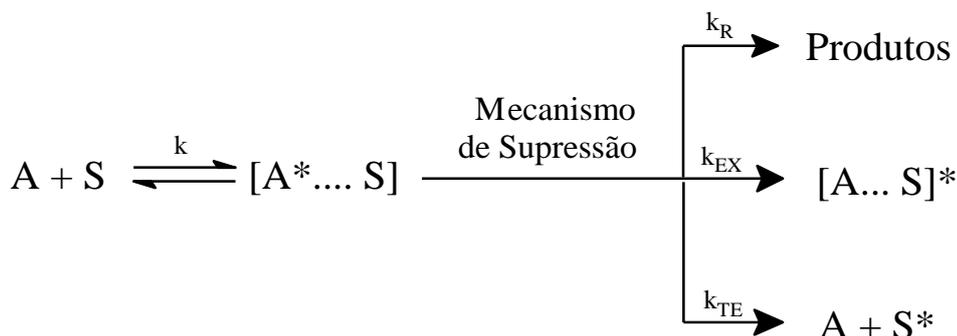
Os processos de desativação não radiativa devem também obedecer às regras de seleção de spin e simetria³⁹. As transições não radiativas entre estados de mesma multiplicidade de spin (conversão interna) são “permitidas por spin”, embora as transições não radiativas entre estados de diferente multiplicidade de spin (cruzamento entre sistemas) sejam “proibidas por spin”. Esta regra pode ser invalidada pelas interações spin-órbita devido à presença de átomos pesados. Para os regulamentos de simetria, a regra de seleção de paridade para transições não radiativas ($u \leftrightarrow u$ e $g \leftrightarrow g$, permitidas e $u \leftrightarrow g$ proibida) é oposta às regras de seleção para transições radiativas. Isto porque o

operador “perturbações” para transições não radiativas é simétrico em natureza, enquanto que para transições radiativas é assimétrico³⁹.

1.4.3. Supressão Bimolecular

Em solução uma molécula excitada eletronicamente, A*, que tenha um tempo de vida longo o suficiente para colidir com outras moléculas, pode ser desativada por uma molécula supressora, S em um processo bimolecular^{32,45,46}. A supressão bimolecular pode ocorrer por vários mecanismos, cujos mais importantes são:

- 1- reação química entre a molécula excitada, D* e o supressor, A;
- 2- formação de um complexo entre D* e A no estado excitado (Exciplex);
- 3- transferência de energia eletrônica de D* para A.



ESQUEMA 1. Processos de supressão bimolecular, onde A* é a molécula excitada e S o supressor, k_R da reação química, k_{EX} da formação de exciplex e k_{TE} da transferência de energia.

Os processos de supressão geralmente são estudados medindo-se a eficiência da reação ou da emissão de A* sob irradiação contínua ou após um pulso de excitação⁴³.

1.4.4. Reações Fotoquímicas

As reações térmicas de substituição de ligantes e de transferência de elétrons nos complexos de metais de transição têm sido muito estudadas nestas últimas décadas^{20,27,36}. Uma observação geral é que estes processos ocorrem com energias menores que 35 Kcal/mol. Este valor está muito abaixo daquele necessário para popular um estado excitado eletrônico qualquer, de menor energia num complexo de metal de transição⁴⁷. Consequentemente, a maioria das reações induzidas termicamente ocorre com o complexo no seu estado eletrônico fundamental.

Esta situação é qualitativamente diferente para as correspondentes reações induzidas fotoquimicamente^{33,34,45}. Por exemplo, a irradiação na banda de absorção de campo ligante de um complexo resulta na população de um estado excitado cuja energia e geometria pode diferir substancialmente daquela observada no estado fundamental⁴³. Uma vez que estas diferenças refletem diretamente na reatividade do estado excitado populado, o complexo excitado passa a ser visto como um “novo” complexo, apresentando propriedades químicas muitas vezes diferentes das observadas no estado fundamental^{45,47}.

A reação de substituição de ligantes representa a reação química unimolecular mais comum pela qual um complexo de metal de transição excitado eletronicamente é desativado⁴⁵. O tipo e extensão de uma reação de substituição fotoquímica dependem⁴⁷: (1) da natureza do íon metálico central e do campo ligante, (2) dos tipos de estados excitados produzidos eletronicamente e (3) das condições da reação (temperatura, pressão, solvente). Geralmente estas reações são estudadas para complexos de metais de transição que são inertes termicamente e em condições onde o ligante é substituído pelo solvente, particularmente pela água⁴⁷. Estes fatos simplificam a caracterização dos produtos da reação fotoquímica.

O estudo da fotoquímica dos complexos de metais de transição foi estimulado por muitos modelos que tentam prever qual dos seis ligantes ao redor do centro metálico hexacoordenado será labilizado na fotólise de campo ligante. Eles variam de simples regras empíricas⁴⁹ a estudos teóricos com base em orbitais moleculares⁵⁰. A estereoquímica pode também ser diferente para reações térmicas e fotoquímicas⁵¹.

Em adição a determinação dos produtos da reação e dos valores de rendimento quântico, uma série de considerações deve ser combinada de forma que se possa descrever as propriedades fotoquímicas de um complexo e determinar o mecanismo da reação de acordo com os dados experimentais: Primeiro, em estudos quantitativos, geralmente utiliza-se luz monocromática para a excitação do complexo, sendo possível assim conhecer os estados excitados inicialmente formados. Estes podem incluir os estados de campo ligante e os estados de transferência de carga: MLCT, LLCT ou MSCT. É possível também identificar as transições internas do ligante localizadas em sistemas aromáticos.

Segundo, o estado excitado populado não é necessariamente o estado responsável pela reação fotoquímica. A excitação inicial é frequentemente seguida por conversão interna/cruzamento entre sistemas para estados de menor energia e de multiplicidade de spin diferente^{47,52}. A natureza destes estados reativos frequentemente é apenas definida através de previsões teóricas e da natureza das reações fotoquímicas⁵². No entanto, em alguns casos o estado excitado reativo pode ser identificado pelo espectro de luminescência^{41,45,47}, por observações de fotólise relâmpago^{41,48,49}, por experimentos de sensibilização ou por técnicas de supressão³⁹.

As dinâmicas e mecanismos das reações dos complexos excitados são frequentemente estudadas por técnicas de fotólise relâmpago e laser^{39,48,49,50}.

Tais métodos são necessários porque os tempos de vida em solução dos estados excitados dos complexos de metais de transição à temperatura ambiente, raramente são maiores⁴⁹ que $1\mu\text{s}$. Estes estados excitados são rapidamente desativados por vários processos competitivos como mostrado pelo diagrama de Jablosnki (Figura 3).

2.OBJETIVOS

Como visto o controle das propriedades fotoquímicas, fotofísicas e eletroquímicas de complexos de metais de transição com configuração eletrônica d^6 são de interesse devido às vantagens que estes complexos podem proporcionar em diversas áreas científicas. Para a aplicação como doador de elétrons visando à conversão de energia solar em elétrica e/ou química, e nos estudos referentes à elucidação das reações de **TE** no meio biológico, o complexo metálico deve ser versátil o bastante para se ajustar aos requisitos exigidos para estes fins.

Com interesse na obtenção de sistemas versáteis que possam atuar como doadores/receptores de elétrons, complexos de Mn(I) foram escolhidos visando à participação destes em reações de transferência de elétrons induzidas via fotoquímica e/ou eletroquímica. Para isso selecionou-se uma série de complexos tricarbonil de Mn(I) com o ligante fenantrolina e fenantrolina substituídas (4,7-difenil e 5,6-dimetil) e ligantes L com diferentes capacidades π -doadora/receptora: íon triflato, imidazol, 2-metil-imidazol, 2-fenil-imidazol, 3-amino-piridina e 4-amino-piridina.

A execução deste trabalho envolve as técnicas espectroscópicas (UV-vis, IV, RMN de H^1 e C^{13} e RPE), eletroquímicas (voltametria cíclica e voltametria diferencial de pulso), fotoquímicas (fotólise contínua e por pulsos de laser; Nd:YAG), cálculos teóricos de mecânica quântica (energia conformacional, parâmetros termodinâmicos e cinéticos, composição e energia de orbitais moleculares, espectro eletrônico UV-vis e infravermelho) para os complexos de metais de transição.

Aos complexos que apresentarem a formação de radicais com maior estabilidade serão realizados estudos de transferência de elétrons intermoleculares com as metaloproteínas de Fe (III): mioglobina e citocromo-C.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e equipamentos

- **Atmosfera inerte:** As sínteses foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio puro, e os experimentos eletroquímicos e fotoquímicos, foram realizados sob atmosfera de argônio.

- **Reagentes:** O reagente $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$ foi adquirido da Aldrich e usado sem purificação prévia. Os ligantes: 1,10-fenantrolina (**fen**), 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina (**5,6-fen**), 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (**4,7-fen**), triflato de prata (**trifl**), imidazol (**im**), 2-metil-imidazol (**CH₃im**), 2-fenil-imidazol (**C₆H₅im**), 4-aminopiridina (**4apy**) e 3-aminopiridina (**3apy**), todos provenientes da Aldrich, foram usados sem purificação prévia. Perclorato de tetrabutilamônio (**PTBA**) e cloreto de potássio (**KCl**), de procedência Aldrich, foram usados como eletrólito suporte para os procedimentos de análise eletroquímica.

-**Solventes:** Todos os solventes usados (diclorometano, metanol, tetrahydrofurano e acetonitrila) foram de procedência HPLC.

- **Análise Elementar:** A determinação da porcentagem de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram efetuadas em um analisador de carbono, hidrogênio e nitrogênio, modelo EA 1108 da FISONs, na central analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

- **Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN):** Os espectros de ressonância magnética nuclear de H^1 foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz e/ou ARX 200 MHz pertencentes ao laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

- **Comportamento eletroquímico:** As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se o potenciostato/galvanostato Electrochemical Analyzer, modelo

BAS-100B/W, sendo a cela eletroquímica de vidro, com capacidade para 10 mL e três eletrodos: um de referência Ag/AgCl em solução 0,1 mol.L⁻¹ de perclorato de tetrabutylamônio (PTBA) no solvente adequado mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber; e os eletrodos de trabalho e auxiliar constituídos de tarugos de platina (Pt) de 4,0 mm. Usou-se como eletrólito de suporte PTBA dissolvido em diclorometano, na concentração de 10⁻³ mol.L⁻¹.

- **Espectroeletroquímica:** Para os experimentos controlados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram usadas duas redes de platina (contra eletrodo e eletrodo de trabalho) e um fio de Ag como eletrodo de referência. Estes eletrodos foram acoplados a uma cela de infravermelho, própria para medidas em solução, com janela de CaF₂, (Anexo A.1.1). Os experimentos controlados por espectroscopia UV-Vis foram feitos em uma cela em formato de H com um dos lados possuindo uma rede de platina como eletrodo de trabalho e um fio de platina como contra-eletrodo e do outro lado a solução de referência, a cela utilizada foi de quartzo (2,0 mm), como mostrado na foto (Anexo A.1.2). As celas espectroeletroquímicas tanto para as medidas por UV-Vis como IV foram idealizadas e construídas em nosso laboratório.

- **Espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis:** Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos na região do UV-Vis utilizando-se um espectrofotômetro de feixe duplo UV-Vis-NIR Varian-Cary 500. Usou-se celas de quartzo de 10,0 mm e 4,0 mL de capacidade.

- **Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho:** Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em solução utilizando-se um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT, modelo MB – 102 na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹, com cela de IV para solução usando janelas de CaF₂.

- **Fotólise contínua:** Estes experimentos foram realizados utilizando um reator fotoquímico circular com quatro pares de lâmpadas independentes de

comprimento de onda específico (350 nm), idealizado e construído em nosso laboratório (Anexo A.1.3).

- **Fotólise relâmpago e determinação dos tempos de vida dos complexos de Mn(I) preparados:** Os tempos de vida dos estados excitados dos complexos de Mn(I) e os espectros de absorção resolvido no tempo foram obtidos em um laser Nd-YAG (Continuum, Santa Clara, CA) com excitação fornecida pelo terceiro harmônico a 355 nm. A cinética de crescimento-decaimento de absorção foi medida a cada comprimento de onda utilizando monocromador (M300 de Bentham) e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu, model R928P). Os decaimentos dos transientes foram acompanhados utilizando um osciloscópio Tetronix TDS 340A. A análise dos dados foi realizada com software fornecido pela Edinburgh Instruments. Estes experimentos foram realizados em cooperação com o grupo do Professor Antonio Cláudio Tedesco do Departamento de Química da FFCLRP-USP.

- **Estrutura cristalina:** Cristais dos complexos *fac*-[Mn(CO)₃(L'-L')(L)](SO₃CF₃) foram obtidos pela evaporação lenta de uma solução concentrada do complexo (6 mg em 1 mL de CH₂Cl₂) preparada em um tubo de ensaio fechado com filme plástico. O tubo de ensaio foi colocado inclinado dentro de um frasco contendo hexano. Esta composição foi mantida a temperatura ambiente no escuro por cerca de 30 dias quando se observou o aparecimento de cristais convenientes para análise de raios-X. Os cristais coletados foram montados em um capilar de Lindermann e colocados no raio de um difratometro CCD Enraf-Nonius Kappa. A determinação da estrutura cristalina e parâmetros geométricos para este complexo foram realizados no laboratório do Prof. Javier Alcides Ellena, no Instituto de Física de São Carlos – USP.

- **Cálculos teóricos:** Estes estudos foram realizados em cooperação com o doutor Francisco C. A. Lima do Departamento de Química e Física Molecular

do Instituto de Química de São Carlos - IQSC/USP. Nosso laboratório vem a longo tempo realizando estudos teóricos dos complexos de metais de transição. O método teórico DFT (Teoria Funcional de Densidade) foi utilizado para analisar a estrutura eletrônica e a composição dos orbitais moleculares para os complexos *fac*-[Mn(CO)₃((L'-L')(L)](SO₃CF₃), L'-L' = 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina e L = imidazol, 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol.

3.2. Procedimento Experimental

Todas as sínteses foram realizadas sob atmosfera inerte, utilizando técnica de Schlenk^{56,57}, com gás nitrogênio de alta pureza (99,99%) devido à facilidade do Mn(I) oxidar-se a Mn(II) e Mn(III) quando em contato com o oxigênio do ar. As preparações também foram realizadas na ausência de luz, devido à alta sensibilidade fotoquímica destes complexos. Para todas as sínteses os solventes foram previamente destilados na linha de Schlenk^{56,57} e submetidos a três sucessivos congelamentos e descongelamentos, sendo feito vácuo e borbulhando-se nitrogênio a cada congelamento para assegurar que todo oxigênio presente tenha se extinguido.

3.2.1. Sínteses

a) Síntese do complexo *fac*-Mn(CO)₃(fen)Br

O complexo Mn(CO)₃(fen)Br foi preparado a partir de 3,6 mmol de Mn(CO)₅Br dissolvidos em 50,0 mL de diclorometano tratado previamente na linha de Schlenk. Adicionou-se então 3,6 mmol de 1,10-fenantrolina e o sistema permaneceu sob agitação no escuro por 12 horas. Após este período um precipitado amarelo foi formado, sendo filtrado e seco a vácuo, obtendo-se 3,0 mmol do complexo seco. (Rendimento = 80%).

b) Síntese do complexo *fac*-Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃):

Este complexo foi preparado adicionando-se 1,2 mmol de Mn(CO)₃(fen)Br, a 1,3 mmol de Ag(SO₃CF₃), diluídos em 30,0 mL de diclorometano e mantidos sob agitação por 4 horas, formando o complexo *fac*-Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃).

Observou-se a formação de um precipitado brando de brometo de prata. A solução com o precipitado foi filtrada num sistema com dois filtros, um de placa sinterizada e outro adaptado, com papel filtro, para assegurar que não houvesse contaminação de prata na solução contendo o complexo. Esta solução foi evaporada até a secura obtendo-se 0,8 mmol do complexo. (Rendimento = 65%).

c) Síntese do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(L)](SO₃CF₃):

A uma solução de diclorometano, contendo 0,6 mmol de *fac*-Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃), adicionou-se 0,65 mmol do ligante imidazol. Depois de 12 horas sob agitação e no escuro o grupo lábil (SO₃CF₃) é deslocado pelo ligante imidazol, formando 0,5 mmol do complexo desejado *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ (***fac-im***). (Rendimento=80%).

O procedimento usado nas sínteses dos demais complexos do tipo *fac*-[Mn(CO)₃(L'-L')(L)]⁺ foi similar ao utilizado para obtenção do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺.

Para o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(CH₃im)]⁺ (***fac-CH₃im***), 0,6 mmol de *fac*-Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃) e 0,65 mmol do ligante CH₃im foram dissolvidos em 50,0 mL de CH₂Cl₂, resultando em 0,57 mmol do produto (Rendimento = 78%). Para o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(C₆H₅im)]⁺ (***fac-C₆H₅im***) foram adicionados 0,6 mmol do ligante C₆H₅im a uma solução de 0,64 mmol de *fac*-Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃) dissolvido em 50,0 mL de CH₂Cl₂. (Rendimento= 88%).

No complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(4apy)]^+$ (**fac-4apy**), 0,7 mmol do ligante 4apy foi adicionado a 0,6 mmol de $fac-Mn(CO)_3(fen)(SO_3CF_3)$, gerando 0,48mmol do $fac-[Mn(CO)_3(fen)(4apy)]^+$ (Rendimento= 74%). Para obtenção do $fac-[Mn(CO)_3(fen)(3apy)]^+$ (**fac-3apy**) foram utilizados 0,43 mmol de $fac-Mn(CO)_3(fen)(SO_3CF_3)$ e 0,42 mmol do ligante 3apy (Rendimento=75%).

d) Síntese dos complexos $fac-Mn(CO)_3(5,6-fen)Br$ e $fac-Mn(CO)_3(5,6-fen)(SO_3CF_3)$:

O complexo $fac-Mn(CO)_3(5,6-fen)Br$ foi preparado pela adição de 3,6 mmol de 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina a uma solução consistindo de 3,2 mmol de $Mn(CO)_5Br$, dissolvidos em 50,0 mL de diclorometano. O sistema permaneceu sob agitação no escuro por 12 horas. Foi formado um precipitado amarelo que foi filtrado e seco a vácuo, obtendo-se 3 mmol do complexo seco. (Rendimento = 80%).

Para o complexo $fac-Mn(CO)_3(5,6-fen)(SO_3CF_3)$, 1,2 mmol de $Mn(CO)_3(4,7-fen)Br$ foram adicionados a 1,3 mmol de $Ag(SO_3CF_3)$, diluídos em 30,0 mL de diclorometano e mantidos sob agitação por 4 horas. O precipitado branco foi filtrado e a solução amarela foi evaporada até a secura obtendo-se 0,9mmol do complexo. (Rendimento=75%).

e) Síntese dos complexos $fac-[Mn(CO)_3(5,6-fen)(im)]^+$ e $fac-[Mn(CO)_3(5,6-fen)(CH_3im)]^+$

Para a obtenção do $fac-[Mn(CO)_3(5,6-fen)(im)]^+$ (**fac-5,6fen-im**), foram adicionados 0,45 mmol do ligante imidazol a uma solução de 0,43 mmol de $fac-Mn(CO)_3(5,6-fen)(SO_3CF_3)$ dissolvido em 50,0 mL de CH_2Cl_2 . A solução resultante permaneceu sob agitação por 12 horas, e em seguida foi evaporada até a secura, obtendo-se 0,32 mmol do $fac-5,6fen-im$, (Rendimento =

80%). Para o complexo $fac-[Mn(CO)_3(5,6-fen)(CH_3im)]^+$ (***fac-5,6-fen-CH₃im***), 0,49 mmol do ligante CH_3im foram adicionados a 0,48 mmol de $Mn(CO)_3(5,6-phen)(SO_3CF_3)$, o procedimento seguido foi análogo ao ***fac-5,6-fen-im*** (Rendimento = 87%).

f) Síntese dos complexos *fac-Mn(CO)₃(4,7-fen)Br* e *fac-Mn(CO)₃(4,7-fen)(SO₃CF₃)*

O complexo $fac-Mn(CO)_3(4,7-fen)Br$ foi preparado a partir de 1,8 mmol de $Mn(CO)_5Br$, dissolvidos em 50,0 mL de diclorometano tratado previamente na linha de Schlenk, adicionado a 1,87 mmol de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina. O sistema permaneceu sob agitação no escuro por 12 horas. O precipitado amarelo formado foi filtrado e seco a vácuo, obtendo-se 1,8 mmol do complexo seco. (Rendimento = 95%).

Para o complexo $fac-[Mn(CO)_3(4,7-fen)(SO_3CF_3)]$, 0,7 mmol de $Mn(CO)_3(4,7-fen)Br$ foram adicionados a 0,72 mmol de $Ag(SO_3CF_3)$, diluídos em 30,0 ml de diclorometano e mantidos sob agitação por 4 horas. O precipitado branco foi filtrado e a solução foi evaporada até a secura obtendo-se um sólido amarelo do $fac-[Mn(CO)_3(4,7-fen)](SO_3CF_3)$, (Rendimento=72%).

g) Síntese dos complexos *fac-[Mn(CO)₃(4,7-fen)(im)](SO₃CF₃)*

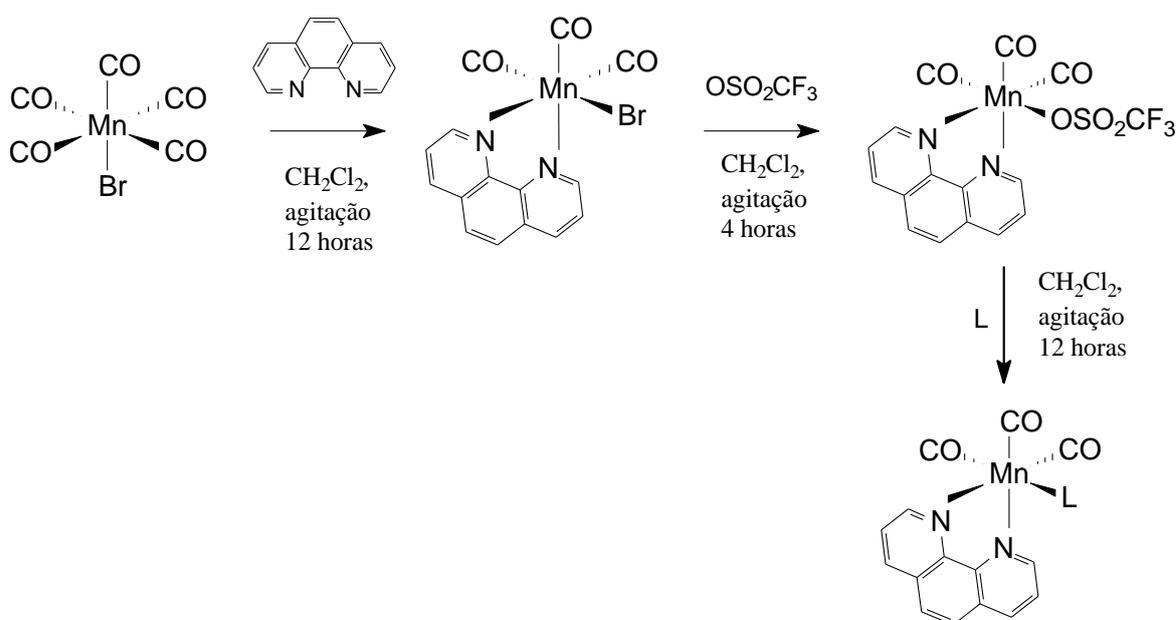
Para obtenção do complexo $fac-[Mn(CO)_3(4,7-fen)(im)](SO_3CF_3)$ (***fac-4,7-fen-im***), 0,25 mmol de 4,7-difenil-1,10-fenantrolina foram dissolvidos em 30,0 mL de diclorometano. A esta solução adicionou-se 0,30 mmol do ligante imidazol que permaneceu sob agitação por 12 horas sendo posteriormente seco a vácuo (Rendimento = 73%).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação e caracterização dos complexos tricarbonil de Mn(I)

4.1.1. Preparação

Os complexos do tipo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(L)](SO₃CF₃) foram obtidos pela reação do halo complexo, *fac*-[Mn(CO)₃(fen)]Br com triflato de prata, formando o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃)] e um precipitado branco de brometo de prata (AgBr). O grupo triflato no complexo *fac*-Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃) pode ser facilmente labilizado⁵³, favorecendo a entrada do ligante axial.



ESQUEMA 2. Rota sintética para obtenção dos complexos do tipo *fac*-[Mn(CO)₃(L'-L')(L)]⁺.

Verificou-se que a série de complexos do tipo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(L)]⁺ é solúvel em diversos solventes, como CH₂Cl₂, CH₃CN, THF, CH₃OH, CH₃CH₂OH e H₂O.

Antes de iniciar os estudos fotoquímicos e eletroquímicos, todos os complexos foram caracterizados, utilizando as técnicas de UV-vis, IV, RMN H^1 e CHN.

4.1.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A Figura 4 mostra os espectros de IV obtidos em KBr para os complexos: (-) $Mn(CO)_5Br$, (-) *fac*- $Mn(CO)_3(fen)Br$, (-) *fac*- $Mn(CO)_3(fen)(SO_3CF_3)$ e (-) *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)](SO_3CF_3)$, espectros feitos em pastilha de KBr. A Tabela 1 apresenta as frequências de estiramento de IV para o ligante CO obtidos para todos os complexos estudados nesta dissertação.

Todos os compostos apresentaram as bandas referentes aos três modos vibracionais ativos no infravermelho para a simetria C_s , a banda de maior frequência (aproximadamente 2037 cm^{-1}) é referente ao modo A'_1 e as outras bandas próximas na região de 1900 cm^{-1} referentes aos modos A_1 e B_1 , discutidos para a série de complexos no tópico 4.4.

Um deslocamento para maiores frequências pode ser observado quando o íon brometo, um ligante forte doador π , é substituído por um íon triflato, um doador σ e receptor π fraco. Isto ocorre devido ao aumento da carga positiva sobre o íon manganês fazendo com que a retrodoação de elétrons d para o ligante carbonílico seja reduzida, resultando em um maior caráter de tripla ligação para os ligantes carbonílicos. Quando o ligante triflato é substituído pelo ligante imidazol ou piridina, que são ligantes bons doadores σ , há um aumento na retrodoação $M - CO$, e as frequências de estiramento das carbonilas diminuem quando comparadas com as observadas para o complexo *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(SO_3CF_3)]$.

Esses deslocamentos evidenciam que o caráter de tripla ligação das carbonilas coordenadas ao centro metálico é sensível a alteração de densidade eletrônica em torno do metal, indicando um aumento ou decréscimo na retrodoação π .

Para a série de complexos do tipo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(L)]⁺ sintetizados, observou-se também as bandas de deformação axial simétrica da ligação N-H na região de 3200-3400 cm⁻¹, os estiramentos simétricos da ligação C=C em 1600 cm⁻¹, os estiramentos assimétricos C=C e C-N em 1400-1585 cm⁻¹ e os estiramentos simétricos C=C e C-N em 1200-1350 cm⁻¹.

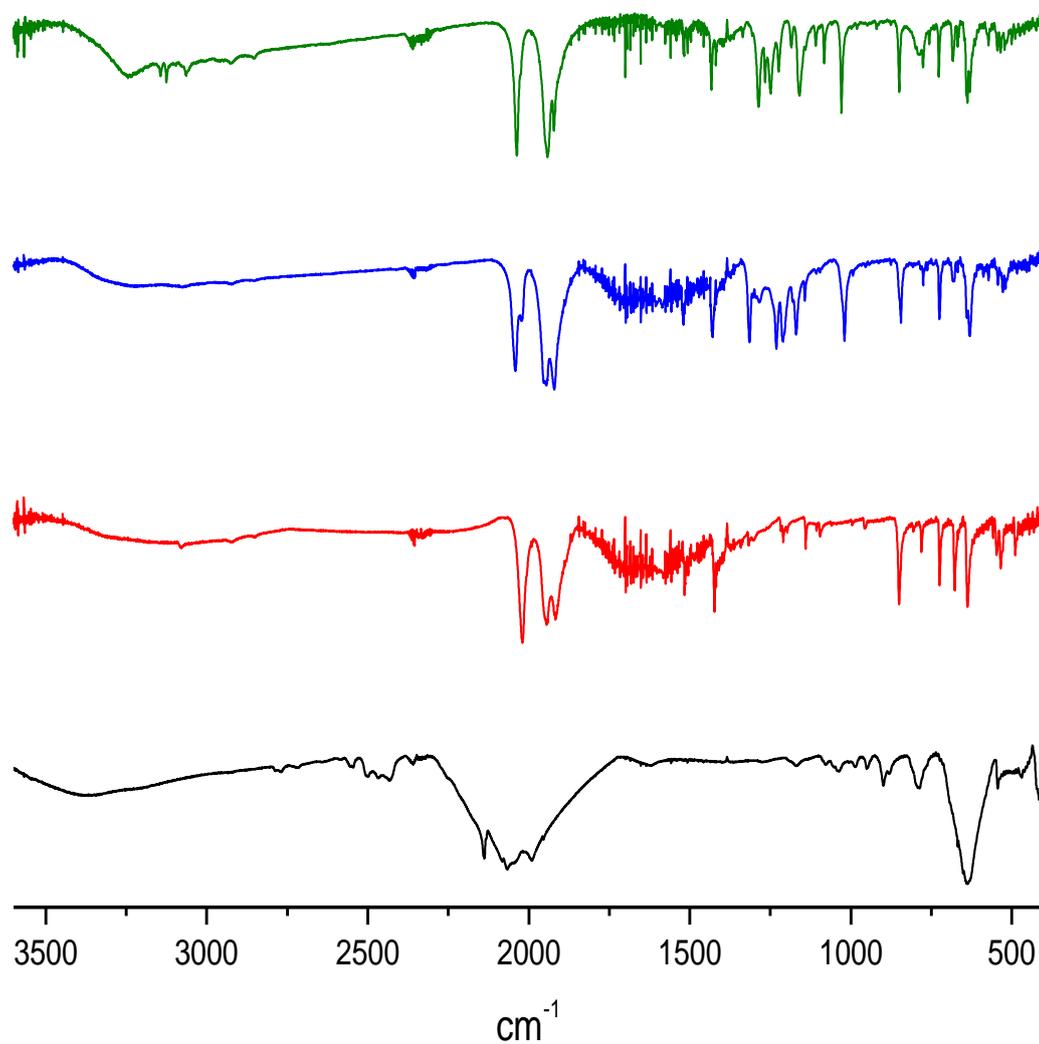


FIGURA 4. Espectros de infravermelho para os complexos: (-) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, (-) $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})\text{Br}$, (-) $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ e (-) $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})(\text{SO}_3\text{CF}_3)$, espectros feitos em pastilha de KBr.

TABELA 1. Valores para o estiramento do CO obtidos por espectroscopia de infravermelho em pastilhas de KBr.

<i>Composto</i>	<i>ν CO, cm^{-1}</i>
<i>Mn(CO)₅Br</i>	2136; 2052; 2007
<i>fac-Mn(CO)₃(fen)Br</i>	2027; 1937; 1918
<i>fac-Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃)</i>	2042; 1953; 1937
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺</i>	2037; 1940; 1920
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(CH₃im)]⁺</i>	2038; 1946, 1933
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(C₆H₅im)]⁺</i>	2038; 1946; 1931
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(4apy)]⁺</i>	2035; 1943; 1927
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(3apy)]⁺</i>	2041; 1954; 1941
<i>fac-[Mn(CO)₃(5,6-fen)(im)]⁺</i>	2037; 1946; 1936
<i>fac-[Mn(CO)₃(5,6-fen)(CH₃im)]⁺</i>	2038; 1950; 1922
<i>fac-[Mn(CO)₃(4,7-fen)(im)]⁺</i>	2034; 1936

4.1.3. Espectroscopia de Absorção Eletrônica Ultravioleta-visível

O espectro de absorção eletrônica do complexo $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ é caracterizado por uma absorção atribuída a uma transição eletrônica centrada no metal $d_{\text{Mn}} \rightarrow d_{\text{Mn}}$ ⁵⁸, Figura 5A. O deslocamento de duas carbonilas pelo ligante fenantrolina resulta na formação de uma banda larga onde se observa a formação de dois “ombros”, Figura 5 (B e C). Quando o ligante brometo, um doador- π forte, é substituído pelo triflato⁵⁸, observa-se o deslocamento dos ombros para uma região de maior energia devido a um aumento no caráter metálico na ligação metal-triflato.

A substituição do ligante triflato pelo ligante L (imidazol, 2-metil-imidazol, 2-fenil-imidazol, 3-amino-piridina e 4-amino-piridina) resulta na formação de uma única banda de absorção na região de 380 nm. Estes resultados mostram que o deslocamento do brometo por um ligante doador- σ como imidazol, é um caminho efetivo de alterar a ordem das transições eletrônicas de menor energia. Uma vez que os ligantes axiais são fortes σ -doadores, é possível que a transição eletrônica $L \rightarrow \text{fen}$ (LLCT, $L(p_z) \rightarrow \pi^*_{\text{fen}}$) ocorra na mesma região da transição $\text{Mn} \rightarrow \text{fen}$ (MLCT, $d_{\text{Mn}} \rightarrow \pi^*_{\text{fen}}$) em contraste às transições XLCT ($\text{Br} \rightarrow \text{Mn}$) e MLCT ($\text{Mn} \rightarrow \text{fen}$) observadas para o complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{fen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ ⁵⁹.

A substituição do ligante imidazol pelos ligantes CH_3im , $\text{C}_6\text{H}_5\text{im}$, 4apy e 3apy não resultou em uma alteração significativa nos máximos de absorção, Tabela 2.

A presença de substituintes no ligante imidazol ou piridina afetará o complexo desestabilizando os orbitais e_g (considerando a micro simetria octaédrica). No entanto, os estados de transferência de carga metal para ligante surgem da promoção de um elétron t_{2g} para um orbital π antiligante do ligante receptor π (CO, fen) os quais não são alterados significativamente pela

basicidade do imidazol ou da piridina (considerando os ligantes 3apy ou 4apy). Por esta razão, a energia da banda de transferência de carga de MLCT não é alterada significativamente pela presença de substituintes, mesmo considerando as diferenças nos valores de pK_a dos ligantes axiais: im ($pK_a= 6,95$), CH_3im ($pK_a= 7,75$) e C_6H_5im ($pK_a= 6,09$) ou piridina: 4apy ($pK_a= 9,40$) e 3apy ($pK_a= 6,60$).

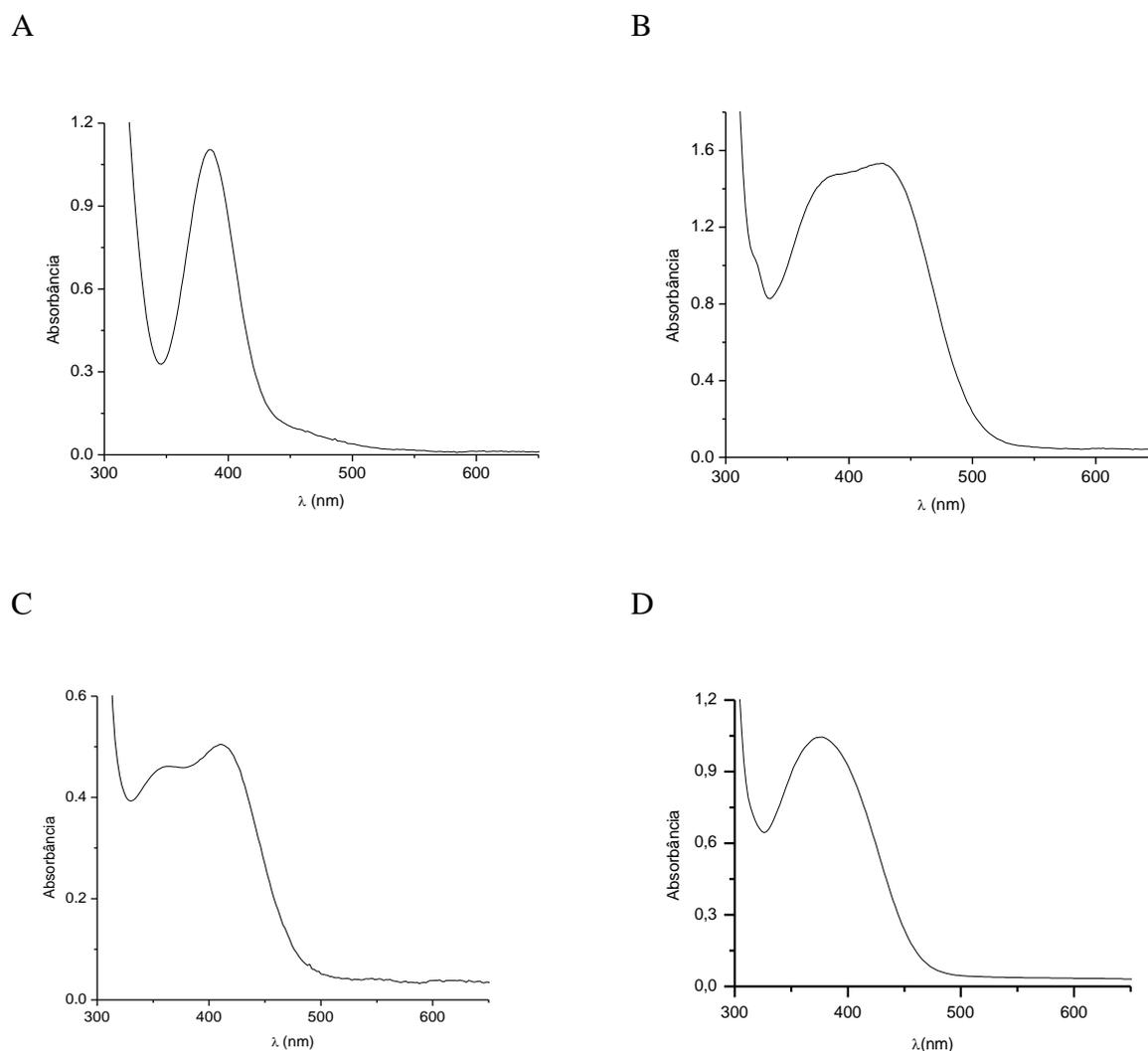


FIGURA 5. Espectros de absorção no UV-Vis em CH_2Cl_2 para os compostos: a) $Mn(CO)_5Br$; b) *fac*- $Mn(CO)_3(fen)Br$; c) *fac*- $Mn(CO)_3(fen)(SO_3CF_3)$; d) *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$.

TABELA 2. Valores para os máximos de absorção UV-vis para a série de complexos de Mn(I).

<i>Composto</i>	λ máx (nm)	ϵ (mol ⁻¹ .L.cm ⁻¹)
<i>Mn(CO)₅Br</i>	384	3666
<i>fac-Mn(CO)₃(fen)Br</i>	378, 427	3070, 3289
<i>fac-Mn(CO)₃(fen)(SO₃CF₃)</i>	355, 414	1942, 2427
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺</i>	378	3600
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(CH₃im)]⁺</i>	381	3200
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(C₆H₅im)]⁺</i>	389	2900
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(4apy)]⁺</i>	388	2830
<i>fac-[Mn(CO)₃(fen)(3apy)]⁺</i>	376	2600
<i>fac-[Mn(CO)₃(5,6-fen)(im)]⁺</i>	378	4080
<i>fac-[Mn(CO)₃(5,6-fen)(CH₃im)]⁺</i>	384	4600
<i>fac-[Mn(CO)₃(4,7-fen)(im)]⁺</i>	385	4180

4.1.4. Análise elementar

As porcentagens em massa para cada complexo tricarbonil de Mn (I) obtidas por análise elementar, apresentados na Tabela 3 estão coerentes com os valores teóricos calculados.

TABELA 3. CHN para os complexos de Mn(I) apresentando como ligantes axiais: im, CH₃im, C₆H₅im, 4apy e 3apy, e ligantes equatoriais: 1,10-fen, 5,6-fen e 4,7-fen.

Complexo	Experimental (Teórico)		
	N(%)	C(%)	H(%)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(im)] ⁺	10,32 (10,47)	42,82 (42,63)	1,99 (2,07)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(CH ₃ im)] ⁺	10,31 (10,20)	43,30 (43,73)	2,31 (2,39)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(C ₆ H ₅ im)] ⁺	8,95 (9,15)	50,02 (49,01)	2,64 (2,61)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(4apy)] ⁺	9,72 (9,96)	44,85 (44,80)	2,43 (2,49)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (fen)(3apy)] ⁺	10,04 (9,96)	45,05 (44,80)	2,54 (2,49)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (5,6-fen)(im)] ⁺	10,01 (9,89)	43,99 (44,53)	3,25 (3,20)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (5,6-fen)(CH ₃ im)] ⁺	10,71 (9,39)	45,03 (44,30)	3,41 (3,38)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (4,7-fen)(im)] ⁺	8,89 (8,28)	54,37 (54,08)	2,98 (2,93)

4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear em semelhança à espectroscopia de infravermelho ou ultravioleta, é também um processo de absorção de energia, só que nesta técnica a amostra, sob condições apropriadas em um campo magnético, absorve radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência regida pelas características estruturais da amostra, sendo essa absorção em função dos núcleos da molécula³⁰.

A Tabela 4 apresenta os dados obtidos de RMN de ¹H e ¹³C mostrando os valores de deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento (J) para o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ em CH₂Cl₂.

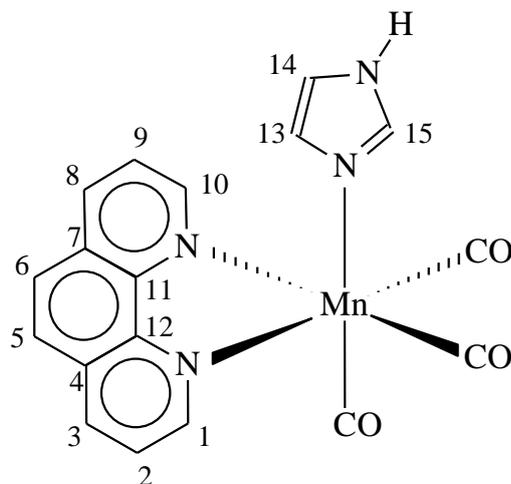


FIGURA 6: Representação da estrutura do complexo $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ com as respectivas numerações utilizadas na Tabela 4.

TABELA 4: Deslocamentos químicos de ^1H e ^{13}C , δ (ppm) e constantes de acoplamento J (Hz) dos prótons do anel imidazol e da fenantrolina no complexo $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ em CH_2Cl_2 .

C	δC (ppm)	δH (ppm), mult., J (Hz)
1 CH	154,09	9,56 (dd, 1,24/5,2)
2 CH	126,86	8,02 (dd, 5,06/8,0)
3 CH	139,36	8,65 (dd, 1,24/8,0)
4 C	131,04	-
5 CH	128,98	8,08 (s)
6 CH	128,98	8,08 (s)
7 C	131,04	-
8 CH	139,36	8,65 (dd, 1,24/8,0)
9 CH	126,86	8,02 (dd, 5,06/8,0)
10 CH	154,09	9,56 (dd, 1,24/5,2)
11 C	147,06	-
12 C	147,06	-
13 CH	128,25	6,51 (s)
14 CH	119,04	6,84 (s)
15 CH	138,02	6,95 (s)

A Figura 7 mostra os espectros de RMN de H^1 e C^{13} para o complexo *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ obtido em CD_2Cl_2 . O hidrogênio ligado diretamente ao nitrogênio do anel aparece como um pico alargado em δ 11,6 ppm, indicando que há troca do hidrogênio, troca essa que ocorre a uma velocidade moderada ou lenta, isso acontece devido à relaxação moderadamente eficiente, induzida pelo momento elétrico de quadrupolo do núcleo do nitrogênio e ao conseqüente estado de meia vida dos estados de spin do núcleo do nitrogênio. O hidrogênio sofre assim efeito de três estados de spin do núcleo do nitrogênio, que estão mudando a uma velocidade moderada, e responde produzindo um pico largo³⁰. O sinal em 5,2 ppm corresponde ao CD_2Cl_2 .

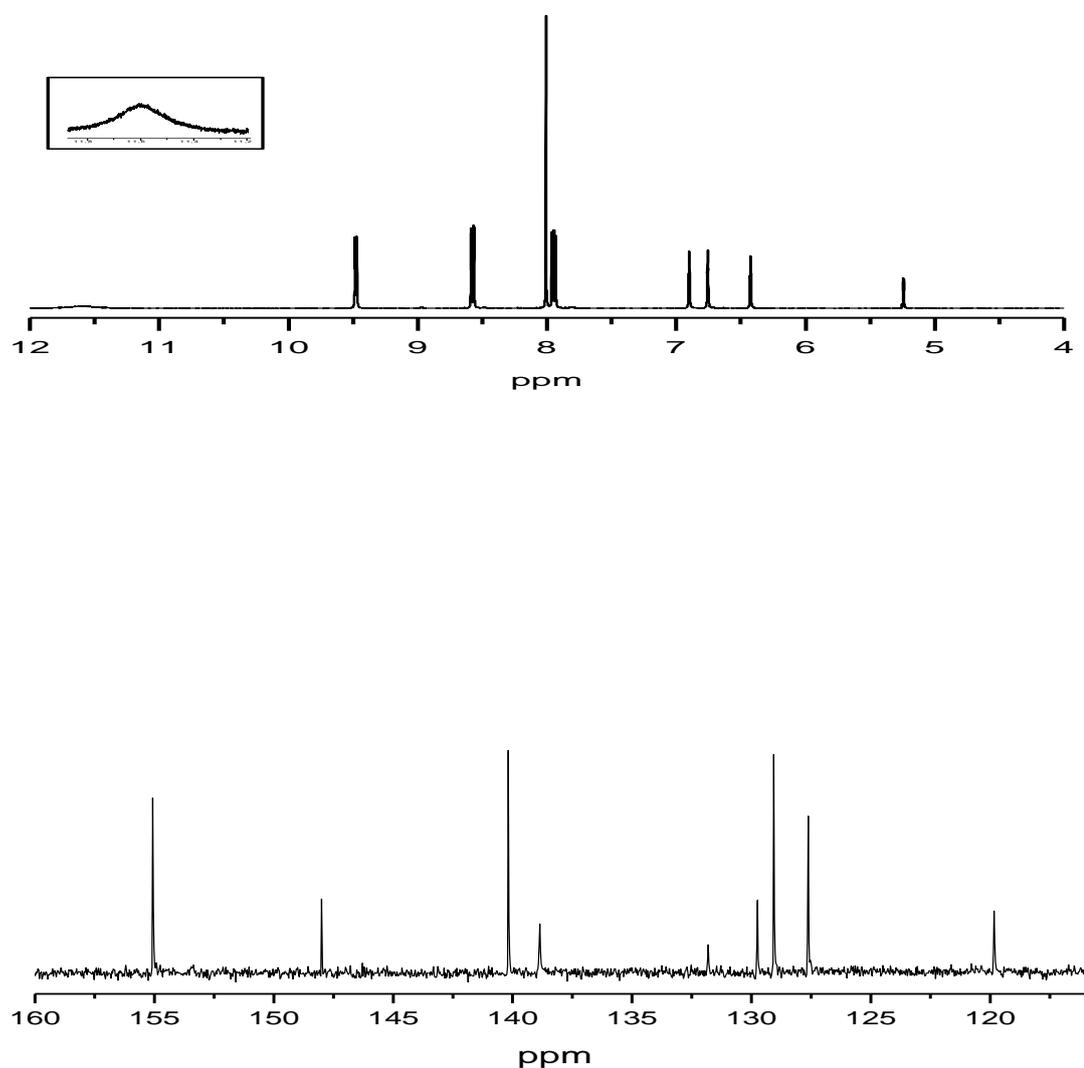


FIGURA 7. RMN de H^1 e C^{13} para o complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$, em CD_2Cl_2 .

O espectro do complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(CH_3im)]^+$ apresenta um singlete intenso em 2,3 ppm atribuído aos três hidrogênios do grupo metila presente no anel imidazólico, além dos quatro sinais dos hidrogênios da fenantrolina com deslocamentos entre 8,0 e 9,6 ppm. Os dois sinais dos dois hidrogênios do imidazol aparecem em 5,6 e 6,5 ppm. O complexo

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{C}_6\text{H}_5\text{im})]^+$ também apresenta os quatro sinais dos hidrogênios da fenantrolina. Os cinco prótons do substituinte fenil do ligante $\text{C}_6\text{H}_5\text{im}$ aparecem em aproximadamente 7,0 ppm e os dois sinais em 6,6 e 6,8 ppm correspondem aos dois prótons ligados ao anel imidazol, Figura 29 (anexo).

É interessante observar que um substituinte doador σ ($-\text{CH}_3$) ou um receptor π ($-\text{C}_6\text{H}_5$) no imidazol não resultou em nenhuma alteração na acidez do próton ligado ao nitrogênio do anel, que nos dois casos apresentou um deslocamento de 11,4 ppm.

No complexo *fac-4apy*, os sinais da fenantrolina coordenada aparecem quase na mesma região observada para os complexos com os ligantes im e CH_3im , Figura 30 (Anexo). Os deslocamentos para os quatro prótons do anel piridinico aparecem em 7,4 ppm (referentes aos dois hidrogênios mais próximos ao nitrogênio do anel) e em 6,3 ppm (dois hidrogênios restantes).

O complexo *fac-3apy*, mostrado na Figura 30 (Anexo) apresenta os quatro sinais entre 7,9 e 9,7 ppm referente aos prótons da fenantrolina. Em 7,8, 7,3 ppm, 6,7 e 4,6 temos os quatro sinais referentes aos quatro prótons do anel piridinico, além do sinal em 5,2 ppm do solvente CD_2Cl_2 .

O complexo *fac-5,6-fen-im* exibe os três sinais referentes aos prótons da fenantrolina substituída e os prótons dos substituintes metilas da fen aparecem como um singlete intenso em 2,8 ppm. Os três singletos em 6,4, 6,7 e 6,8 ppm são atribuídos aos prótons do anel imidazol. O espectro do complexo *fac-5,6fen-CH₃im* é similar ao do *fac-5,6-fen-im*, apresentando um singlete em 2,3 ppm do grupo metila do ligante CH_3im , Figura 31 (Anexo). Os dois sinais em 3,3 e 4,8 são referentes ao metanol deuterado e a água presente no solvente.

4.2. Investigações Estruturais, Espectroscópicas e Fotoquímicas para o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺

4.2.1. Estrutura Cristalina do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺

Cristais do complexo *fac-im* foram obtidos pela evaporação lenta de uma solução concentrada do complexo (6,0 mg em 1,0 mL de CH₂Cl₂) preparada em um tubo de ensaio fechado com filme plástico. O tubo de ensaio foi colocado inclinado num recipiente contendo hexano e permaneceu em repouso até a formação de cristais.

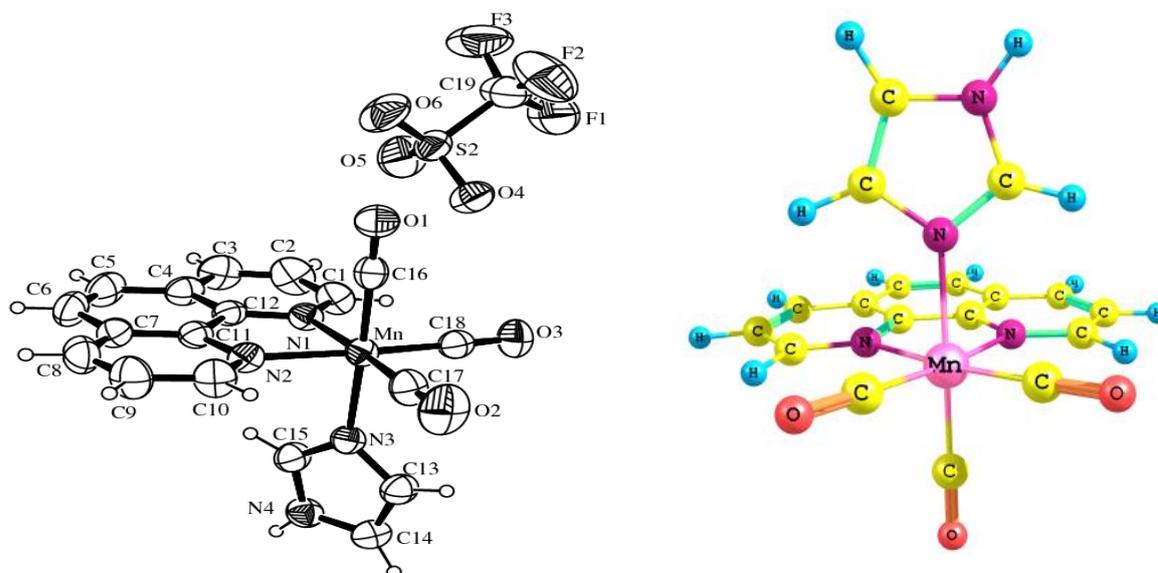


FIGURA 8. Projeção ORTEP do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ e geometria otimizada pelo método DFT.

A análise dos ângulos de ligação indica que o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ apresenta geometria octaédrica levemente distorcida, o ângulo N₃(im)-Mn-C₁₆(CO) é 178,10°, quando deveria ser 180° para um octaedro perfeito. O ângulo de ligação N₂(fen)-Mn-N₁(fen) de 79,40° esta bem

abaixo do valor esperado para um complexo octaédrico (90°) Figura 8 e Tabela 5, este valor é concordante com os valores experimentais obtidos para complexos tricarbonil de Mn(I) homólogos⁶⁰ e são atribuídos à coordenação dos nitrogênios da fenantrolina de forma bidentada. Em adição, a distância média encontrada na literatura para as ligações entre o manganês e os nitrogênios da fenantrolina^{60,61,62} é de 2,057 Å. O complexo *fac-im* apresentou distância média de 2,063 Å, bem próxima das descritas na literatura^{60,61}.

As distâncias de ligação das três carbonilas são praticamente idênticas (1,141(3); 1,145(3); 1,143(3) Å), Tabela 5, o que significa que a retrodoação entre o metal e as carbonilas é semelhante quando estas estão trans aos nitrogênios da fenantrolina ou ao nitrogênio do imidazol.

TABELA 5. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺, os erros estão entre parênteses.

	Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)
Mn-C ₁₆	1,803 (3)	C ₁₆ -Mn-N ₃	178,10 (10)
Mn-C ₁₇	1,807 (3)	C ₁₈ -Mn-N ₂	173,86(10)
Mn-C ₁₈	1,806 (3)	C ₁₇ -Mn-N ₁	176,54(11)
Mn-N ₃	2,073 (2)	N ₁ -Mn-N ₂	79,40 (8)
Mn-N ₁	2,061 (2)	N ₁ -Mn-N ₃	87,23 (9)
Mn-N ₂	2,066 (2)	N ₂ -Mn-N ₃	88,47 (9)
C ₁₆ -O ₁	1,141 (3)	C ₁₈ -Mn-C ₁₇	88,83 (13)
C ₁₇ -O ₂	1,145 (3)	C ₁₇ -Mn-C ₁₆	89,88 (13)
C ₁₈ -O ₃	1,143 (3)	C ₁₈ -Mn-C ₁₆	90,02 (12)

4.2.2. Investigações Espectroscópicas e Fotoquímicas

A Figura 9 (A, B, C) mostra as alterações nos espectros de absorção UV-Vis do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ em CH₂Cl₂ observadas durante

fotólise contínua com luz de 350 nm e intensidade de luz incidente (I_0) de $= 1 \times 10^{-9}$ Einstein.s⁻¹. Os espectros de absorção obtidos durante dois minutos de fotólise mostram o desaparecimento da absorção a 378 nm, a formação de uma absorção a 550 nm e de um ponto isobéstico a 366 nm. A presença de uma absorção a 550 nm difere do comportamento fotoquímico observado para o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(bpy)Br] onde a irradiação na região da banda de MLCT resultou na formação do dímero [Mn₂(CO)₆(bpy)₂] com absorções a 840, 755(ombro), 655, e 466 nm em solução de THF⁶³. A presença de um ponto isobéstico indica a presença de pelo menos um equilíbrio durante a reação fotoquímica. Em adição o máximo de absorção do produto formado ocorre no mesmo comprimento de onda observado para o complexo *mer*-[Mn(CO)₃(bpy)Br]⁶⁴. Estes resultados sugerem que um dos produtos da reação fotoquímica é o complexo *mer*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺.

Após dois minutos, a irradiação foi cessada e a mistura reacional foi mantida no escuro por duas horas. O espectro de absorção obtido após este tempo foi idêntico ao último espectro tirado após dois minutos de fotólise (Figura 9B) indicando a estabilidade da mistura reacional durante este período de tempo.

Dando continuidade a este experimento fotoquímico a mistura foi irradiada novamente observando-se inicialmente um aumento na absorção em 550 nm. Entretanto, após vinte medidas observou-se uma diminuição contínua no máximo de absorção do produto e a perda do ponto isobéstico (Figura 9C).

Para confirmar a presença do isômero meridional e investigar a formação de outros produtos a fotólise contínua do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ foi também acompanhada *in situ* por espectroscopia de infravermelho. Estes experimentos foram realizados em solução de CH₂Cl₂ com luz de 350 nm e $I_0 = 1 \times 10^{-7}$ Einstein.s⁻¹. Durante a irradiação, as duas absorções da carbonila em solução, 2037 e 1940 cm⁻¹, diminuíram em intensidade. Ao

mesmo tempo surgem novas absorções: uma fraca em 2065 cm^{-1} e duas médias em 1965 e 1931 cm^{-1} consistentes com a formação do isômero meridional, *mer*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ (Figura 9D). Uma nova absorção a 1890 cm^{-1} também foi observada. Não foi observada a formação de CO livre (2143 cm^{-1}) sugerindo que as carbonilas permanecem coordenadas ao centro metálico durante a reação fotoquímica.

A intensificação das absorções da fenantrolina em 1606 e 1580 cm^{-1} e a formação de novas absorções a 1312 , 1429 , 1537 , 1576 , 1604 cm^{-1} (Figura 9G) são concordantes com os valores da literatura⁷¹ obtidos para o ânion radicalar fenantrolina ($\text{fen}^{\cdot-}$). No início estas absorções aumentam em intensidade e então diminuem durante o tempo de irradiação de 240 s (Figura 9E, F).

Observa-se também um deslocamento na banda referente aos modos de estiramento N-H do ligante imidazol durante a irradiação produzindo uma nova absorção a 3219 cm^{-1} (Figura 9I) característica da desprotonação da ligação N-H (imidazol)⁶⁶.

É importante notar que o aumento da carga negativa sobre a fenantrolina, devido à formação do ânion radicalar fenantrolina ($\text{fen}^{\cdot-}$) impõe um aumento na densidade eletrônica sobre o centro metálico uma vez que o ligante *fen* reduzido é um melhor doador σ que receptor π , portanto a retrodoação Mn-*fen* não será mais favorecida. Como consequência espera-se um aumento da retrodoação Mn-CO diminuindo a força da ligação CO e, portanto deslocando a $\nu(\text{CO})$ para menores energias justificando a formação de uma absorção da carbonila a 1890 cm^{-1} . Uma discussão mais detalhada sobre os espectros de IV para todos os compostos estudados será descrita no tópico 4.4.

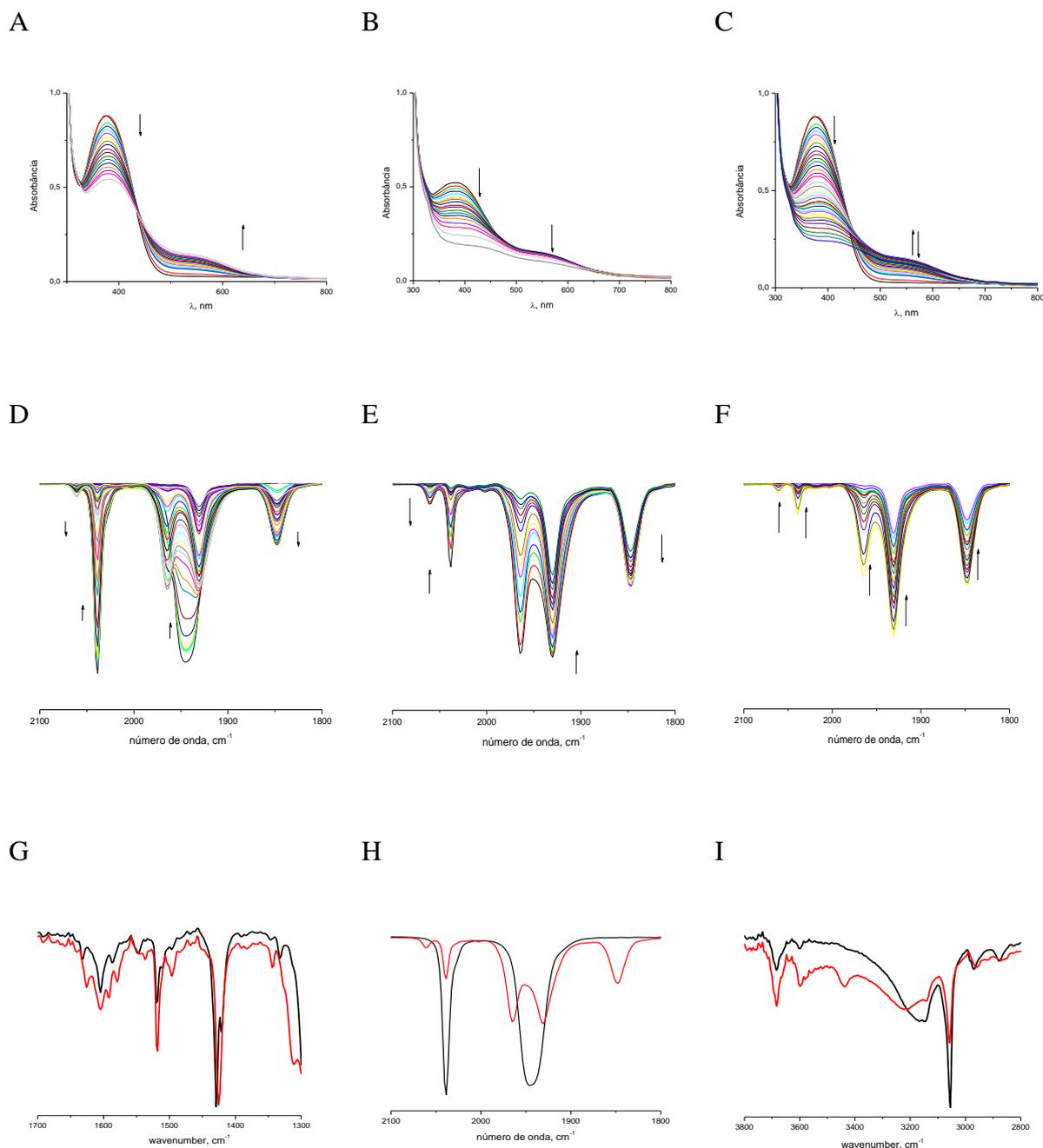
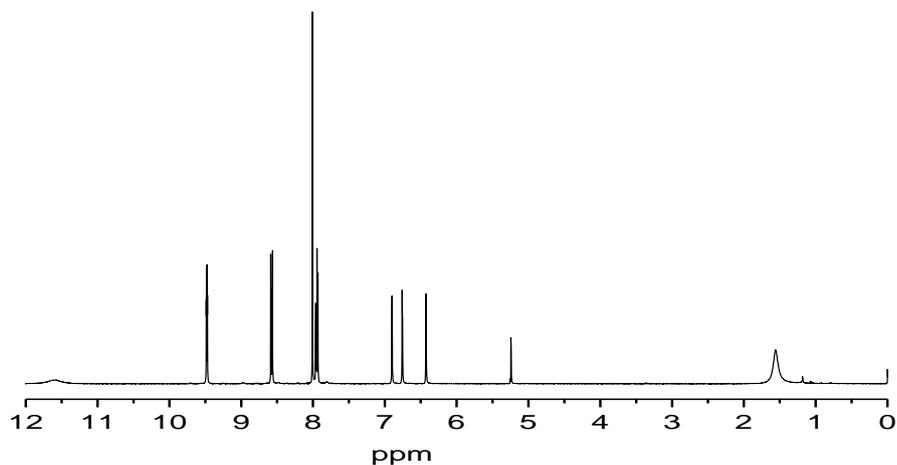


FIGURA 9. Fotólise contínua do complexo fac - $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ com luz de 350 nm em CH_2Cl_2 : (A,B,C) mudanças nos espectros de absorção, $I_0 = 1 \times 10^{-9}$ Einstein. s^{-1} (D,E,F,G,H,I) mudanças nos espectros de IV, $I_0 = 1 \times 10^{-7}$ Einstein. s^{-1} .

Para obter mais informações sobre os produtos da reação fotoquímica iniciamos experimentos de fotólise acompanhados por RMN de H^1 . Neste experimento, o complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ em CD_2Cl_2 foi irradiado a temperatura ambiente com luz de 350 nm ($[fac-im] = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-7} \text{ Einstein.s}^{-1}$) e os espectros de RMN de H^1 foram medidos a cada 10 segundos de fotólise. A Figura 10 mostra dois espectros, um antes de irradiar e outro depois de 90 segundos de fotólise, podemos observar uma alteração na intensidade do pico do solvente em relação aos picos do complexo, discutido a seguir.

A



B

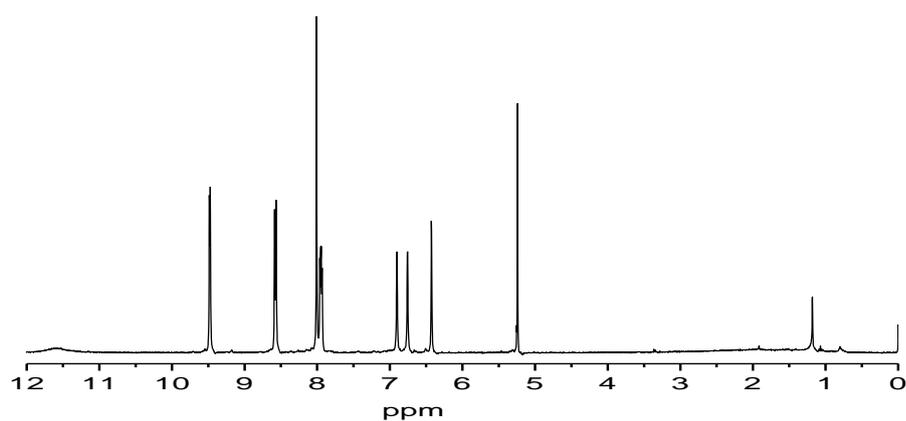
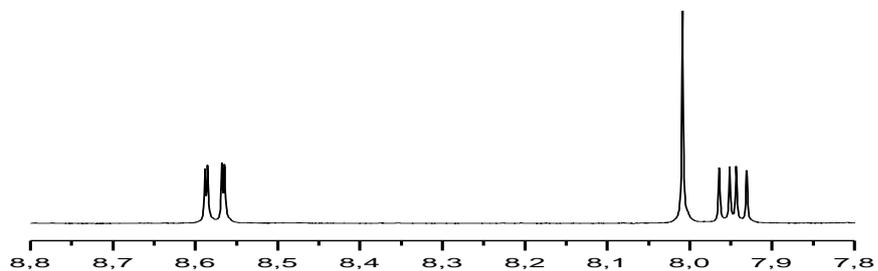


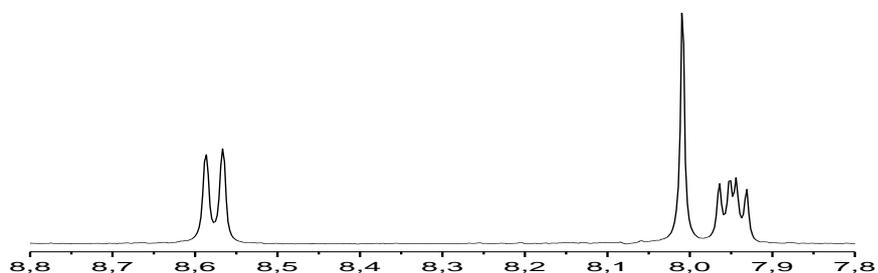
FIGURA 10. Espectros de RMN de H^1 para o complexo *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ em CD_2Cl_2 . (A) antes da irradiação (B) depois de 90 s de fotólise contínua.

A Figura 11 mostra três das quatro absorções da fenantrolina coordenada. A alteração na largura da linha de 0,7 Hz a 10 Hz é considerada uma alteração significativa e indica a presença de paramagnetismo no meio.

A



B



C

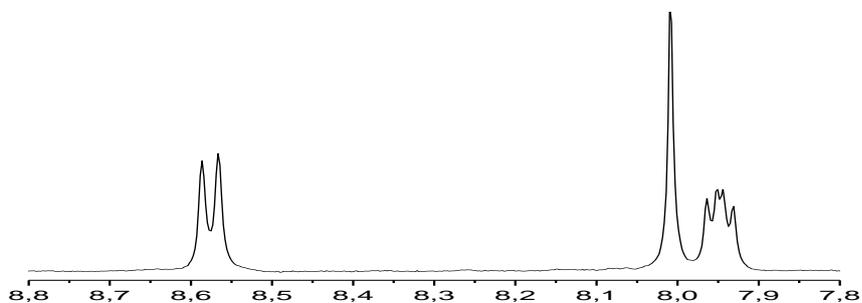


FIGURA 11. Espectros de RMN de H^1 dos três picos da fenantrolina em CD_2Cl_2 para o complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ para tempos de irradiação: (A) = 0s, (B) = 60s, (C) = 90s.

Não são observadas alterações nos deslocamentos químicos nem nas magnitudes relativas dos picos da fenantrolina e do imidazol.

A segunda alteração observada esta na intensidade relativa do pico

do solvente em relação ao pico do complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ que aumenta com o tempo de irradiação.

Uma vez que a intensidade do pico do solvente permanece constante, a concentração do $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ deve diminuir com o tempo. Usando a razão da área do pico do solvente pela área do pico da fenantrolina, notamos que a concentração do $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ diminui linearmente com o tempo. Após 110 segundos de irradiação, contamos com 50% da concentração inicial de $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$. Os dados sugerem que a fotólise do complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ esta convertendo este complexo em uma molécula paramagnética.

Para uma melhor avaliação da fotólise a 350 nm iniciamos uma investigação das mudanças nas absorções UV-vis na escala de tempo de nanosegundos. Para isso iniciamos experimentos de fotólise resolvida no tempo com sistema de detecção UV-Vis. Para evitar a fotólise do complexo e dos produtos secundários, preparou-se uma solução estoque do complexo e para cada excitação com laser no comprimento de onda de 355 nm uma cubeta espectrofotométrica foi preenchida (4,0 mL), irradiada com 4 pulsos com intensidade de 8mJ/pulso e duração de 1ns cada pulso (o transiente foi salvo), a solução foi descartada e na seqüência repostada por outra.

A Figura 12 mostra o espectro da diferença de absorção (ΔA) obtido para o complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ após irradiação, em CH_2Cl_2 . Observa-se uma absorção larga e negativa entre 300 e 400 nm com máximo a 370 nm (na mesma região da banda de MLCT observada no estado fundamental) e duas absorções positivas muito fracas a aproximadamente 630 e 680 nm que são atribuídas ao ânion radicalar fenantrolina⁶⁵. A absorção negativa ocorre na mesma região da absorção larga no visível observada para $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ indicando que o complexo no estado excitado retém sua estrutura de estado fundamental sugerindo a formação do estado excitado de

MLCT³ {Mn^{II}(CO)₃(fen[•])}. Espectros resolvidos no tempo similares têm sido observados para os complexos homólogos de Re (I) *fac*-[Re(CO)₃(fen)(im)]⁹⁶.

Pode-se observar, também, uma absorção larga e positiva com dois máximos a aproximadamente 450 e 500 nm.

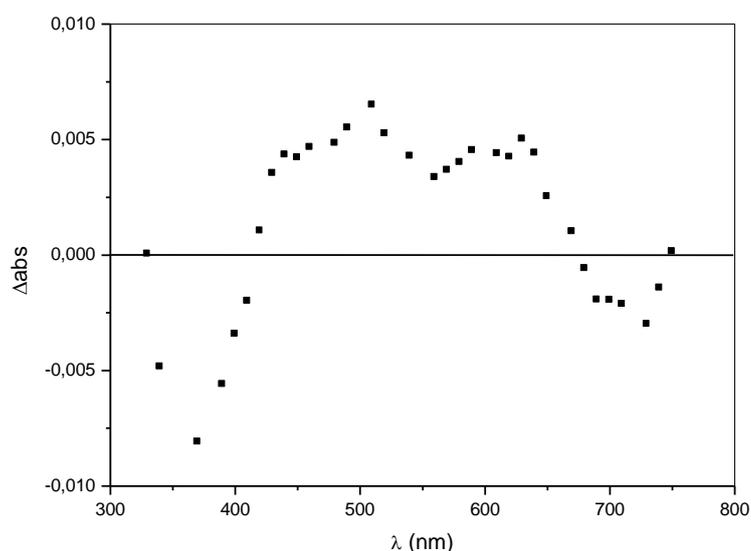


FIGURA 12. Espectro da diferença de absorção do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ (10 μmol.L⁻¹), em CH₂Cl₂, medidos 10ns após excitação com laser a 355nm.

Selecionando-se intervalos de absorção correspondentes ao “desaparecimento momentâneo” da banda de MLCT do *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ a 378 nm, foi possível gerar sinais transientes para as absorções a 390, 480, 510 e 610 nm, Figura 13 (a, b, c, d).

A curva de decaimento cinético obtida em (1), apresentou o consumo da absorção máxima em 370 nm que é atribuída ao *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺, em seu estado fundamental de menor energia com tempo de vida, $\tau_1 = 2,3 \times 10^{-7}$ s. A forte absorção em 610 é característica da fen[•] ($\tau_2 = 4,53 \times 10^{-7}$ s (80%) e $\tau_3 = 8,55 \times 10^{-8}$ s (20%)), em (3) e (4) observa-se duas

novas absorções, em 480 nm e 510 nm atribuídas a intermediários. Em 480 nm, a absorção forte com tempo de vida ($\tau_3 = 1,76 \times 10^{-6}$ s, 87% e $\tau_4 = 5,8 \times 10^{-7}$ s, 12%) e em 510 nm uma absorção com tempo de vida $1,16 \times 10^{-8}$ s. A componente de maior tempo de vida é atribuída à formação de um radical estável.

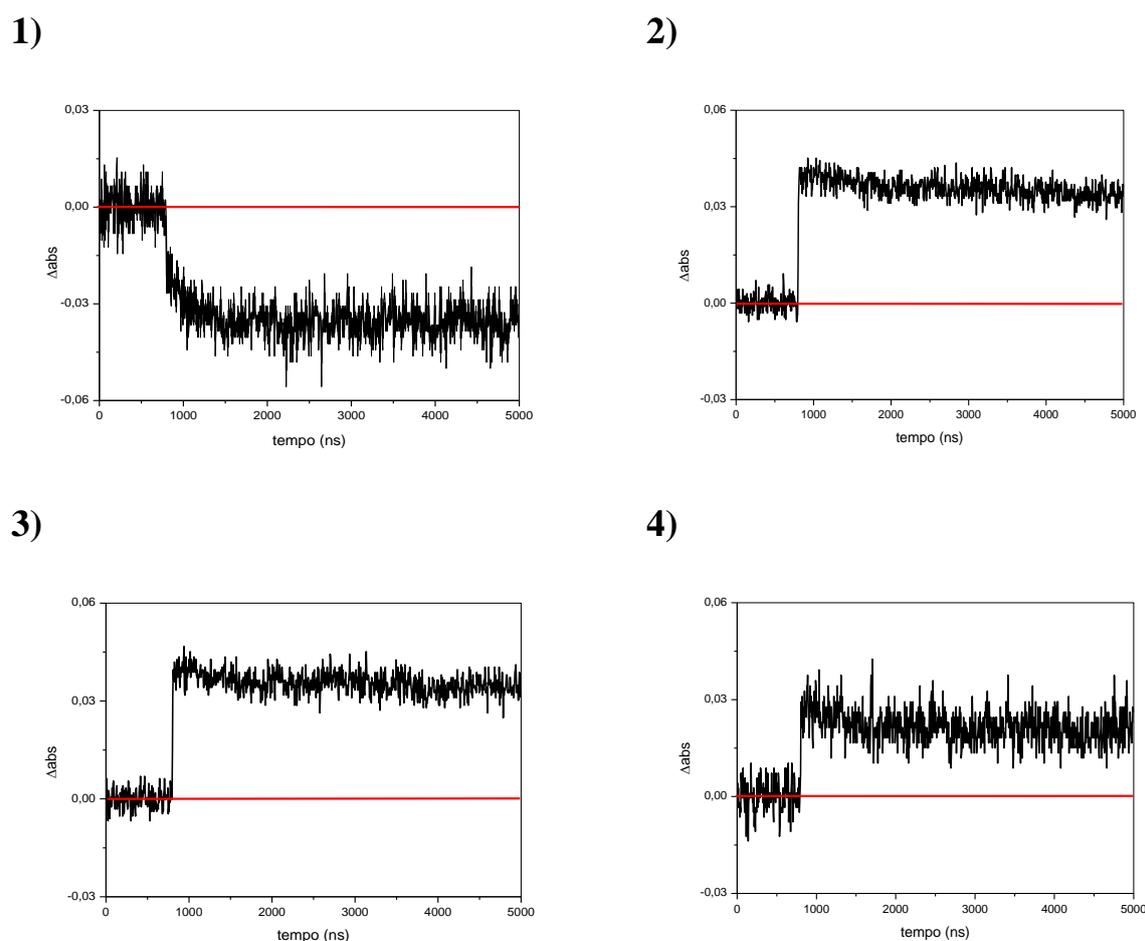


FIGURA 13. Fotólise relâmpago para o *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ em solução de CH₂Cl₂, monitorada a 1) 390, 2) 480, 3) 510 e 4) 610 nm.

Estes dados mostram a presença de dois transientes produzidos dentro da mesma escala de tempo do experimento de laser, levando ao mesmo produto ($A \rightarrow C$ e $B \rightarrow C$, onde C é *mer*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺) ou possivelmen-

te há duas espécies diferentes apresentando espectros muito similares. Infelizmente, nenhum dos experimentos de fotólise relâmpago forneceu uma prova definitiva da formação do intermediário biradicalar de vida longa nem da desprotonação do ligante imidazol. Para identificar os radicais formados os experimentos de fotólise foram acompanhados por ressonância paramagnética de elétrons (RPE).

Neste experimento, uma amostra concentrada ($10^{-1}M$) a temperatura ambiente foi irradiada por 10 segundos usando o reator fotoquímico (350 nm) e então transferida, imersa em nitrogênio líquido, até a cavidade do RPE. O espectro mostrado na Figura 14 foi obtido após 32 ciclos, acumulados por 4 horas. Este espectro é típico da transição $M_S = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ para Mn (II), configuração d^5 , com as seis linhas hiperfinas com desdobramento de 92 Gauss. O sinal de Mn (II) se manteve por três dias a temperatura ambiente, guardado no escuro e na ausência de oxigênio.

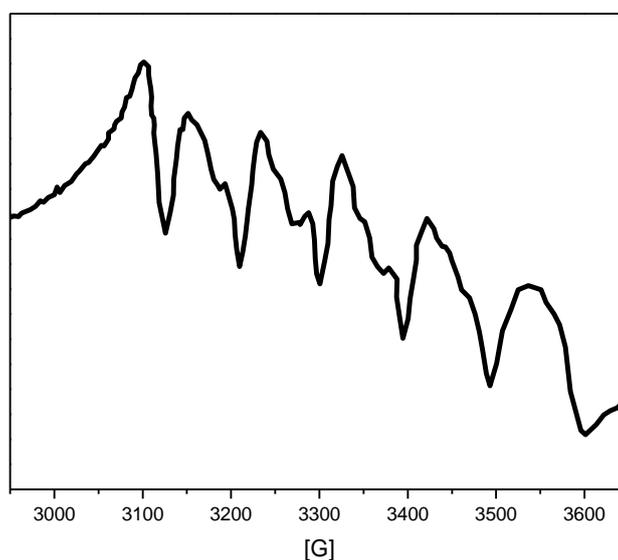


FIGURA 14. Espectro de RPE, obtido para o complexo *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ em solução de CH_2Cl_2 , a temperatura ambiente.

A confirmação da desprotonação do ligante imidazol foi obtida por um experimento de RMN de H^1 , onde uma solução do complexo *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ em CD_3CN ($[fac-im] = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-7} \text{ Einstein.s}^{-1}$) foi irradiada por 60 segundos. No espectro mostrado na Figura 15A observa-se comportamento semelhante ao da fotólise feita em CD_2Cl_2 , apresentado alargamento dos picos da fenantrolina e consumo do *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ com o aumento do tempo de irradiação (medidas realizadas a cada 10 segundos de irradiação). Em adição, o surgimento de novos picos, possivelmente atribuídos ao isômero meridional, que tem sua formação favorecida em acetonitrila, como visto na fotólise acompanhada por espectroscopia de absorção UV-vis. A Figura 15B exibe o desaparecimento do sinal largo em 10,6 ppm referente ao próton da ligação N-H após a adição de uma gota de D_2O à solução irradiada.

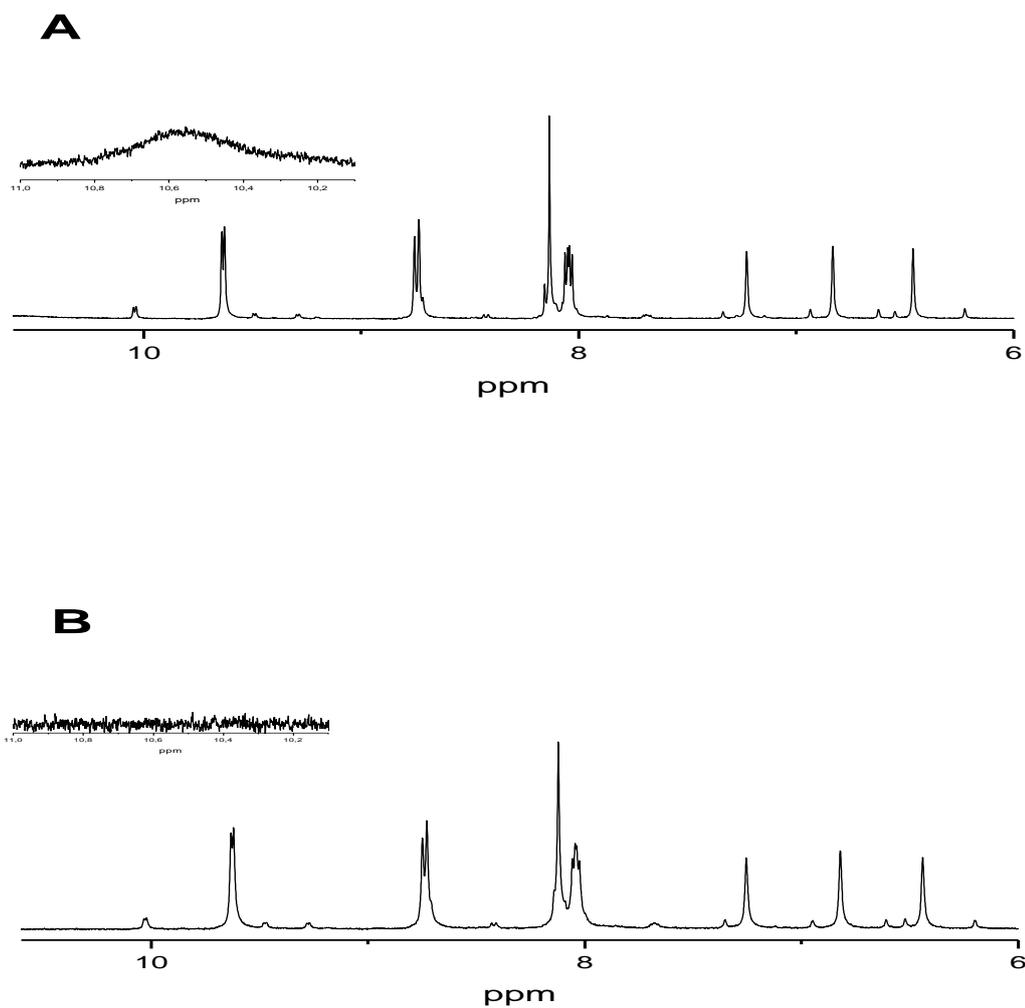


FIGURA 15. Espectros de RMN de H¹ em CD₃CN para o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺: (A) após 60s de irradiação, (B) após adicionar uma gota de D₂O à solução irradiada.

4.2.3. Reações de Transferência de Elétrons Intermoleculares Fotoinduzidas entre o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ e N,N-Dimetil-4,4'-bipiridina (MV²⁺).

Os experimentos de supressão foram realizados utilizando o supressor oxidativo reversível cloreto de N,N-Dimetil-4,4'-bipiridina (MV²⁺). Supressores reversíveis permitem a mudança no estado de oxidação sem decomposição, podendo participar de reações sucessivas. A espécie reduzida MV^{•+} é facilmente detectada por apresentar espectro eletrônico bastante conhecido⁶⁷ com máximos de absorção a 390 nm e 605nm, ao contrário do MV²⁺ que não apresenta absorções na região do visível do espectro eletrônico. Essas características permitem a confirmação da oxidação do composto apenas pela observação da redução do MV²⁺ comparando-se o espectro no estado fundamental e após irradiação da mistura (complexo e supressor).

Neste experimento MV²⁺ (10⁻²M) foi adicionado a uma solução do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ (10⁻⁴M) em acetonitrila, na ausência de oxigênio. A solução foi irradiada com 20 pulsos de luz de 350 nm (8mJ/pulso duração de 1ns cada pulso). As reações subseqüentes foram acompanhadas por medidas de absorção UV-vis, Figura 16A. Observa-se a formação imediata do MV^{•+} reduzido (605 nm) e sua subseqüente reação de volta para MV²⁺.

A Figura 16A mostra a mudança no espectro de absorção da solução contendo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ e MV²⁺: (a) antes da fotólise, (b) imediatamente após a fotólise e (c) depois da reação de recombinação retornando a MV²⁺ e “produtos” de manganês.

Duas largas absorções com os máximos próximos a 380 e 605 nm apareceram imediatamente após irradiação. Estas novas bandas de absorção são atribuídas ao radical MV^{•+} (solução azul, fotos 2 e 3). A reação de recombinação

regenerando MV^{2+} foi acompanhada por UV-vis mantendo a cubeta com a mistura reacional no espectrofotômetro e acompanhando o desaparecimento das absorções em 380 e 605 nm, Figura 16A. A reação de recombinação durou 45 minutos exibindo ponto isobéstico em 426 nm. Este experimento foi repetido para diversas concentrações de MV^{2+} apresentando sempre o mesmo tipo de comportamento (Figura 16B, inserido).

Para efeitos de comparação uma solução do complexo *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ em acetonitrila foi irradiada a temperatura ambiente em 350 nm ($[fac\text{-}im] = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-7} \text{ Einstein.s}^{-1}$). Dois espectros são mostrados na Figura 16C, onde podemos observar o desaparecimento da absorção em 380 nm e a formação de uma banda em 550 nm. As mudanças no espectro são acompanhadas por um ponto isobéstico em 426 nm também (Figura 16C). É interessante notar que o espectro obtido na figura 16B é muito similar ao espectro mostrado na Figura 16C. Os dois espectros (Figura 16A, C) mostram as mesmas características espectroscópicas e a formação do ponto isobéstico em 426 nm.

A Figura 16C (inserida) mostra o consumo do complexo *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ após irradiação e o aumento da absorção em 550 nm no decorrer do experimento. O ponto isobéstico desaparece a partir da sexta medida (as medidas foram feitas a cada 10 segundos de irradiação) indicando que duas espécies são formadas possuindo espectros de absorção muito similares.

Com base nessas observações o produto azul é sugerido ser o resultado da reação de transferência de um elétron do radical estável de manganês formado durante a irradiação com luz de 350 nm para o metilviologênio. Neste experimento o complexo *fac*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ não é totalmente regenerado e um dos produtos da reação é provavelmente o isômero *mer*- $[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$. Se as condições do experimento forem mantidas, a

mistura mantêm o mesmo comportamento mostrado na Figura 16A após alguns ciclos de irradiação até a decomposição total do complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$.

É interessante observar que quando o septo é removido da cubeta, permitindo a entrada de oxigênio, a solução de coloração azul retorna imediatamente para o amarelo, que é a cor inicial da solução antes de irradiar.

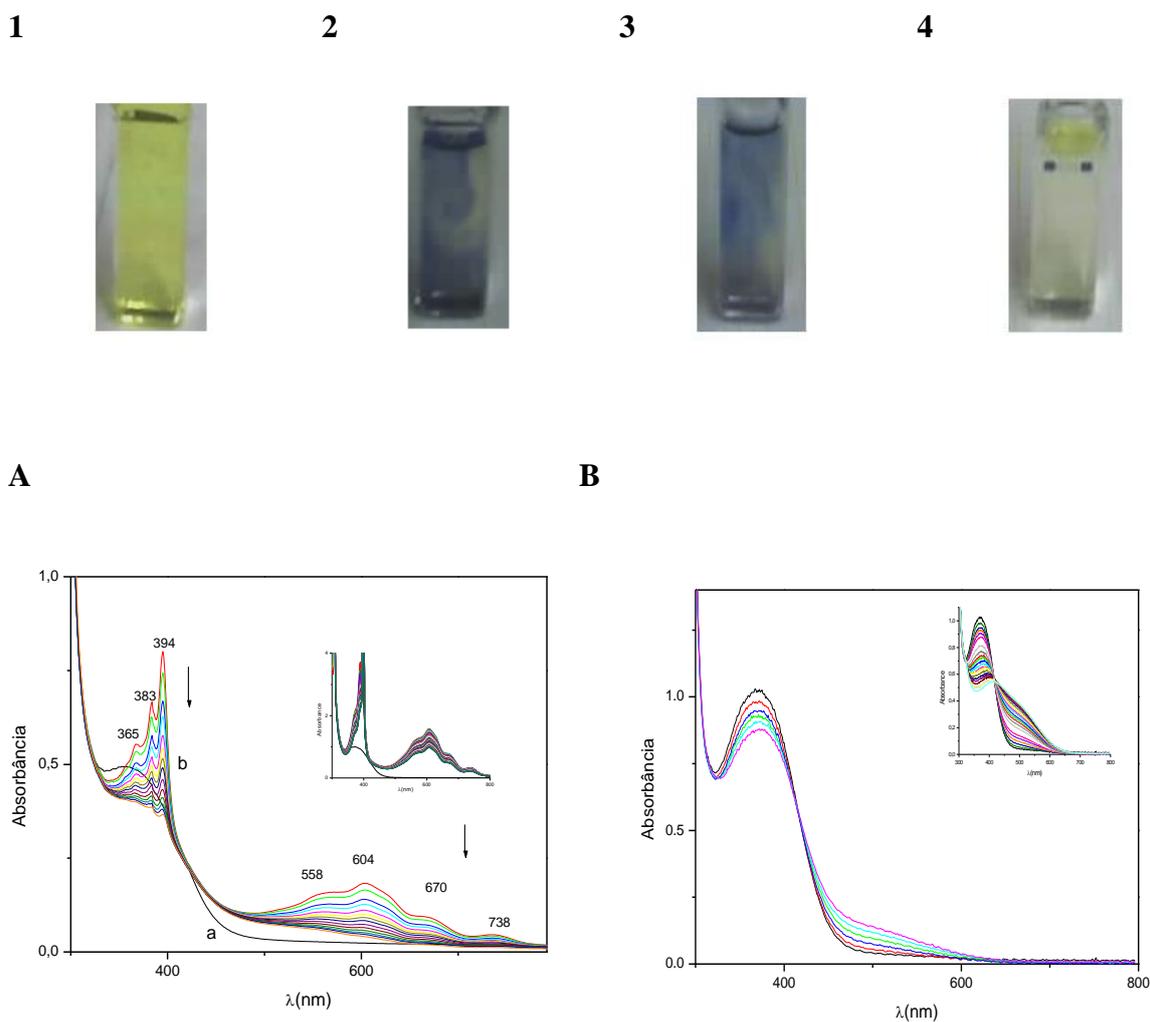


Figura 16. Fotos do *fac-im* e MV^{2+} , em CH_3CN a 22 °C. Antes da irradiação (Foto 1), após a irradiação com luz de 355 nm (Foto 2 e 3) e 45 minutos depois (Foto 4). (A) Espectro do *fac-im* e MV^{2+} a) antes de irradiar e b) durante a reação de recombinação $MV^+ \rightarrow MV^{2+}$, inserido: experimento com uma maior concentração de MV^{2+} , (B) Espectro do *fac-im* e MV^{2+} em CH_3CN .

A Figura 17 mostra a curva de decaimento cinético para a reação de recombinação do composto MV^{2+} considerando-se uma reação de primeira ordem, $\ln[(A_{inf}-A_t)A_{inf}]$ por tempo, onde A_{inf} é a absorção final em 605 nm e A_t é a absorção dada no tempo t. O desvio apresentado neste gráfico não condiz com um experimento de primeira ordem e ocorre provavelmente a reações competitivas no meio.

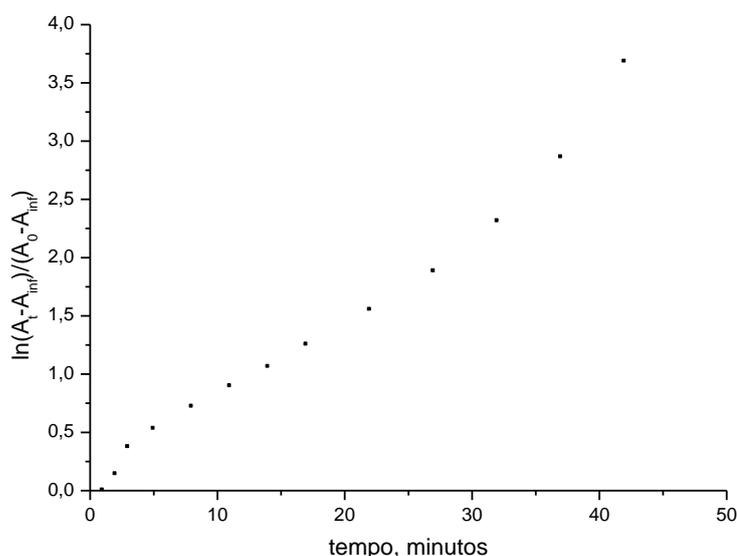


FIGURA 17. Cinética de decaimento do MV^{*+} observada durante a reação térmica de recombinação $MV^{*+} \rightarrow MV^{2+}$, na temperatura de 22 °C.

4.2.4. Reações de Transferência de Elétrons Intermoleculares Fotoinduzidas entre o complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ e Metaloproteínas de Fe (III).

Os experimentos de transferência de elétrons com proteínas de Fe (III) foram realizados para confirmar a viabilidade de transferência de elétrons do complexo $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ fotolisado para um supressor externo em solução aquosa. Para este experimento foram construídas cubetas especialmente elaboradas para evitar complicações como a presença de oxigênio durante os

experimentos de fotólise (Anexo A.1.4). Esta cubeta consiste de um balão de fundo redondo com capacidade de 1,0 ml conectado a cubeta de quartzo (1,0 cm), com uma saída para gás/vácuo fixada por uma mangueira.

Esta cubeta foi idealizada para que a metaloproteína (sólida) pudesse ser adicionada a solução de complexo já fotolisada num ambiente totalmente isolado.

Neste experimento uma solução de tampão fosfato (pH 7,4) do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ foi introduzida na cubeta e a metaloproteína sólida foi adicionada ao balão. O sistema foi submetido a vários ciclos vácuo/N₂ para certificar-se da ausência de oxigênio. O espectro de absorção da solução aquosa do complexo foi medido e irradiado com luz de 350 nm por 20 segundos. Quando a irradiação foi cessada, a metaloproteína foi misturada e a subsequente reação térmica foi acompanhada por mudanças no espectro de absorção visível da metaloproteína.

a) Mioglobina. O espectro de absorção eletrônica da mioglobina, Mb (III), em tampão fosfato pH 7,4 apresenta máximo de absorção a 408 nm ($\epsilon = 1,5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 500 nm ($\epsilon = 1,0 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Quando $3,0 \times 10^{-4}$ gramas de Mb (III) sólida foi adicionada a uma solução fotolisada do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ ($[fac\text{-im}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$), observou-se o decréscimo contínuo dos máximos de absorção a 408 nm (intensa), 505 e 630 nm (ombros largos), a formação de ponto isobéstico a 422 nm e a formação de novas absorções a 420, 540 e 578 nm (Figura 18A). Estas alterações espectroscópicas são características da formação da mioglobina reduzida, Mb (II).

b) Citocromo-C. Os resultados obtidos para citocromo-C, cit (III), são diferentes daqueles observados para Mb (III). Neste experimento, uma solução na ausência de oxigênio do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ ($[fac\text{-im}] = 1 \times$

10^{-4}M) foi irradiada com luz de 350 nm por 20 segundos. Cessada a irradiação, adicionou-se na cubeta $4,0 \times 10^{-4}$ gramas de cit (III). O espectro de absorção obtido logo após o início da reação térmica é idêntico ao citocromo-C reduzido, cit (II) (413, 518 e 549 nm) (Figura 18B). A reação térmica que se seguiu resultou na regeneração da metaloproteína oxidada.

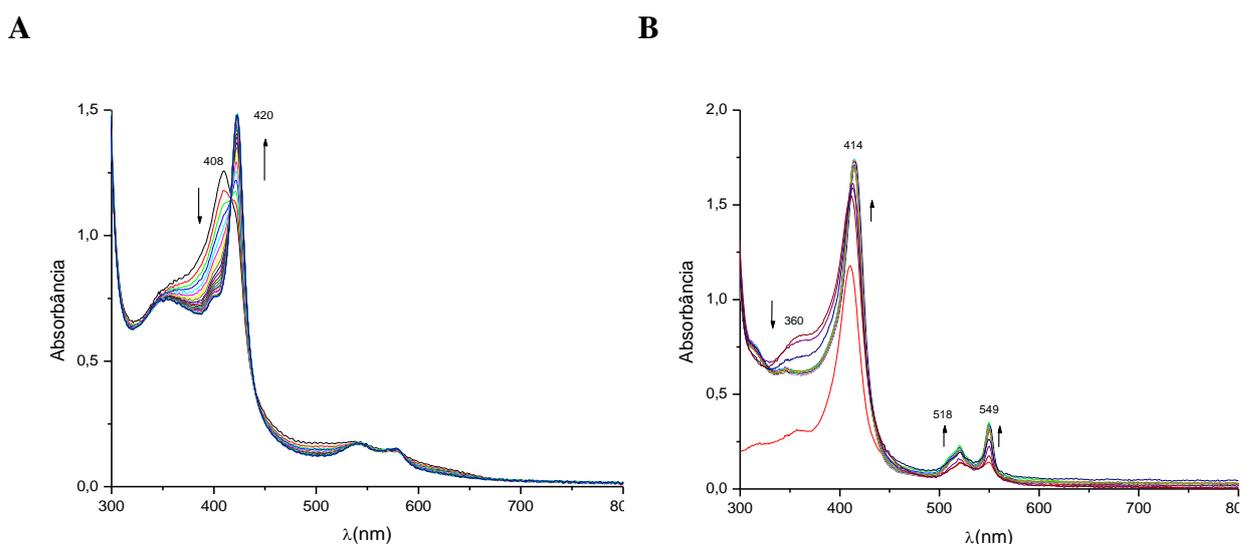


FIGURA 18. (A) Mb(III) e *fac-im* após 20s de fotólise contínua com luz de 355 nm em tampão fosfato (pH 7.4) e (B) citocromo-C obtidos durante a reação térmica com uma solução fotolisada do complexo *fac-im* em tampão fosfato pH 7,4.

4.2.5. Estudos Teóricos

Para auxiliar na interpretação dos resultados fotoquímicos apresentados para o complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$, foram feitos cálculos teóricos usando o método do DFT (Teoria Funcional de Densidade) para os complexos *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ (*fac-im*), *mer*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$ (*mer-im*) e para o radical *mer*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen}^\bullet)(\text{im}^\bullet)]$, (*mer-im* $^\bullet$). As otimizações das

geometrias de equilíbrio e os principais comprimentos e ângulos de ligação são apresentados na Tabela 6 e Figura 19.

Para efeitos de comparação, os resultados de raios-X e de otimização da geometria para o complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺ são mostrados nas Tabelas 5 e 6. Os valores dos comprimentos e ângulos de ligação teóricos que estão na Tabela 6 concordam com os parâmetros experimentais, Tabela 5. Estes valores são reproduzidos com uma discrepância média de 0,012 Å para os comprimentos de ligação e 1,340° para os ângulos de ligação. Estes resultados mostram a confiabilidade dos dados teóricos e justificam as discussões subseqüentes de orbitais moleculares e espectro eletrônico para este complexo.

Como mostrado na Tabela 5 e Figura 19, a isomerização do complexo *fac-im* para *mer-im* faz com que os ângulos de ligação (fen)N₁₄-Mn-N₈(im) e C₄(CO)-Mn-N₂₃(fen) aumentem 5,3° e 3,2° respectivamente. O imidazol coordenado é rotacionado 63,3° fora do plano da fenantrolina.

As principais alterações após a desprotonação da ligação N-H do imidazol são um decréscimo no ângulo da ligação (CO)C₁₆-Mn-N₁₇(im) de 4,1° e um aumento nos ângulos de ligação N₁₇(im)-Mn-N₂(fen) e N₁₇(im)-Mn-N₃(fen) de 5°, Tabela 5. Os comprimentos das ligações Mn-C₁₆(CO) aumentam 0,118 Å em relação ao valor encontrado para o isômero *mer-im*, enquanto as distâncias de ligação Mn-N₁₇(im) diminuem 0,126 Å.

TABELA 6. Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) para a geometria otimizada por DFT para os complexos *fac-im*, *mer-im* e *mer-im*⁺.

	<i>fac-im</i>		<i>mer-im</i>	<i>mer-im</i> ⁺
Comprimento de ligação (Å)				
Mn-C₂	1,81	Mn-C₃₄	1,86	1,91
Mn-C₄	1,81	Mn-C₃₅	1,86	1,90
Mn-C₆	1,81	Mn-C₁₆	1,79	1,91
Mn-N₈	2,10	Mn-N₁₇	2,08	2,01
Mn-N₁₄	2,08	Mn-N₂	2,11	2,07
Mn-N₂₃	2,08	Mn-N₃	2,06	2,08
Ângulos de Ligação (°)				
C₄-Mn-N₈	90,8	C₃₄-Mn-C₃₅	176,4	175,4
N₁₄-Mn-N₂₃	79,4	C₃₄-Mn-C₁₆	89,8	89,6
C₂-Mn-C₄	91,9	C₃₄-Mn-N₁₇	92,3	92,4
C₂-Mn-C₆	91,9	C₃₄-Mn-N₂	89,5	89,0
C₂-Mn-N₁₄	90,8	C₃₅-Mn-C₁₆	89,2	94,0
C₂-Mn-N₂₃	90,9	C₃₅-Mn-N₁₇	91,2	90,7
C₄-Mn-C₆	90,4	C₃₅-Mn-N₂	91,4	87,3
C₄-Mn-N₈	90,8	C₃₅-Mn-N₃	87,9	89,3
C₄-Mn-N₁₄	95,1	C₁₆-Mn-N₁₇	91,2	87,1
C₄-Mn-N₂₃	173,8	C₁₆-Mn-N₂	177,0	176,4
C₆-Mn-N₈	90,5	C₁₆-Mn-N₃	97,6	94,4
C₆-Mn-N₁₄	173,8	N₁₇-Mn-N₃	171,1	176,1
C₆-Mn-N₂₃	95,0	N₂-Mn-N₃	79,4	80,2
N₈-Mn-N₁₄	86,5	N₁₇-Mn-N₂	91,6	96,3
C₂-Mn-N₈	87,2	N₃-Mn-N₁₇	63,3	38,0

O rearranjo estrutural observado é atribuído à capacidade σ -doadora do ligante imidazol. Esta conclusão é confirmada pelos cálculos de análise dos OM obtida pelo programa *AOMix* apresentados a seguir.

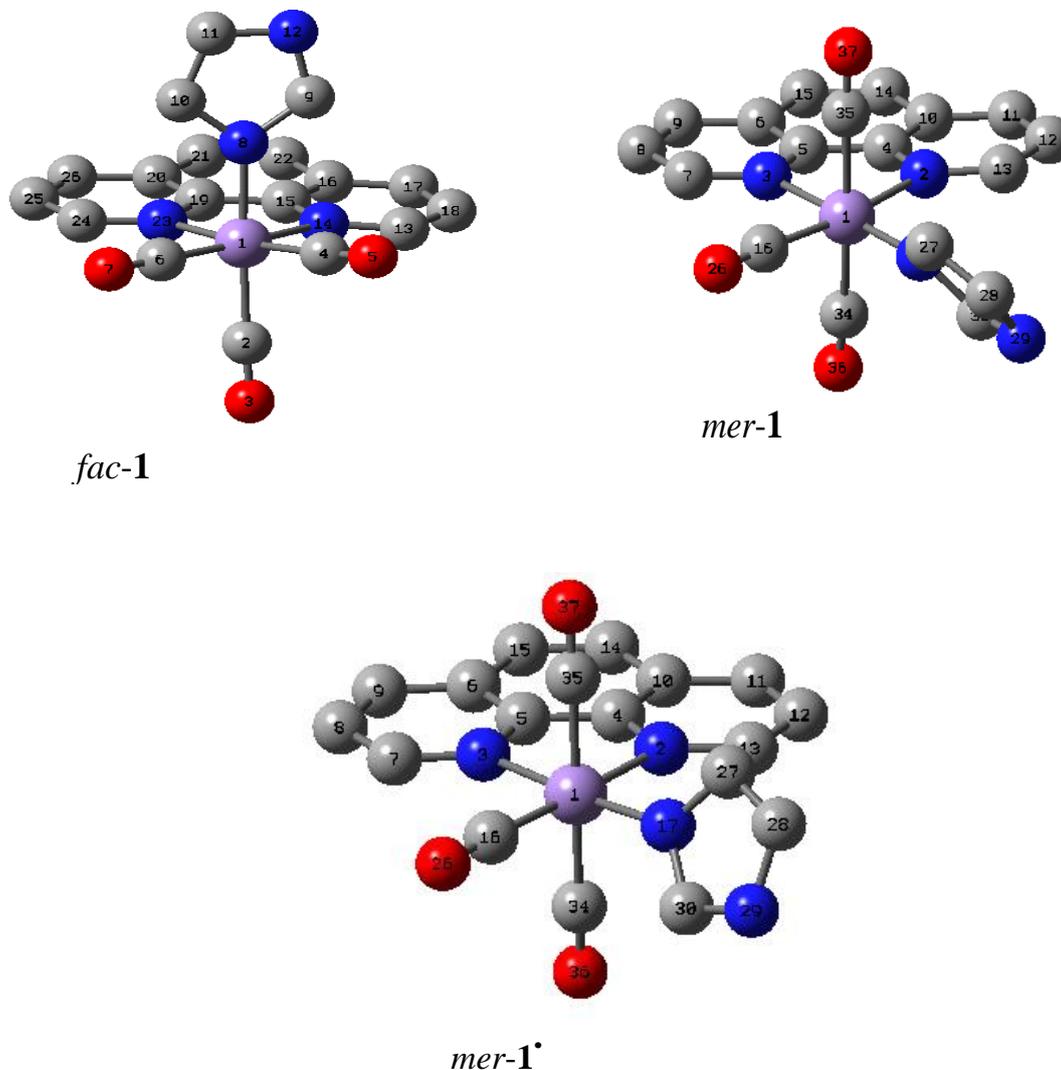


FIGURA 19. Geometrias otimizadas pelo método DFT para os complexos *fac-im*, *mer-im* e *mer-im'*.

Análise dos Orbitais Moleculares.

As energias e composições dos orbitais moleculares de fronteira dos complexos *fac-im*, *mer-im* e *mer-im'*, são mostradas na Tabela 7.

TABELA 7. Composição (%) e Energias (eV) dos orbitais moleculares dos complexos *fac-im*, *mer-im* e *mer-im'*.

Orbital	<i>fac-im</i>		<i>mer-im</i>		<i>mer-im'</i>	
		E, eV		E, eV		E, eV
LUMO+4	36% $Mn d_z^2$, 2% fen	-2,14	14% $Mn d_z^2 \pi^*$; 85% CO $p_z \pi^*$	-2,16	90% CO	-1,91
LUMO+3	22% $Mn d_z^2$, 2% fen π^*	-2,26	22% $Mn d_z^2 \pi$; 77% CO $p_y, p_x \pi^*$	-2,34	100% $Mn d_z^2$	-2,18
LUMO+2	38% $Mn d_{x^2-y^2}$. 2% fen π^*	-2,74	77% $Mn d_{x^2-y^2} \pi$; 20% CO $p_y, p_x \pi^*$	-2,76	100% $Mn d_{x^2-y^2}$	-2,45
LUMO+1	100% fen π	-2,97	100% fen $p_z \pi^*$	-2,98	100% im π	-2,72
LUMO	98% fen π	-4,12	4% $Mn d_{xz} \pi^*$; 92% im p_z	-4,00	100% fen π^*	-2,99
HOMO	66% $Mn d_{xz}$, 33% im	-6,48	62% $Mn d_{xy} \pi^*$; 30% im $p_z \pi$	-6,43	100% im π	-6,53
HOMO-1	95% im, 3% $Mn d_{xz}$	-7,48	97% im $p_y \pi$; 2% $Mn d_{xy} \pi^*$	-7,28	46% fen π ; 44% im π , 10% $Mn d_{xz}$,	-7,48
HOMO-2	56% fen , 32% im π^* , 7% $Mn d_{yz}$	-7,48	58% fen $p_z \pi$; 23% im $p_y \pi$	-7,50	48% fen π ; 47% im π 2% $Mn d_{xy}$,	-7,53
HOMO-3	54% fen π , 36% im π^* , 10% $Mn d_{yz} \pi$	-7,83	12% $Mn d_{yz}$ 53% fen $p_z \pi$; 22% im $p_x \pi$	-7,76	84% im π ; 13% fen π ; 3% $Mn d_{yz}$	-7,62
HOMO-4	66% fen π , 18% im π , 3% $Mn d_{xy} \pi$	-8,01	14% $Mn d_{xz}$ π ; 64% fen $p_z \pi$; 18% im $p_x \pi$	-7,81	89% fen π ; 6% im π 4% $Mn d_{yz}$;	-7,89

O orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o complexo *fac-im* pode ser descrito como uma contribuição dos orbitais π ligantes do imidazol (33%) e orbitais d do manganês (66%) os quais são estabilizados pela ligação de retrodoação com os orbitais π^* do CO equatorial. O HOMO-1 apresenta predominante orbitais π (p_z) do imidazol, enquanto o HOMO-2, -3 e -4 formam juntos com o HOMO-1 um conjunto de orbitais degenerados constituídos pelos orbitais π ligante da fen, $\pi^*(p_z)$ do imidazol e manganês d_{xz} .

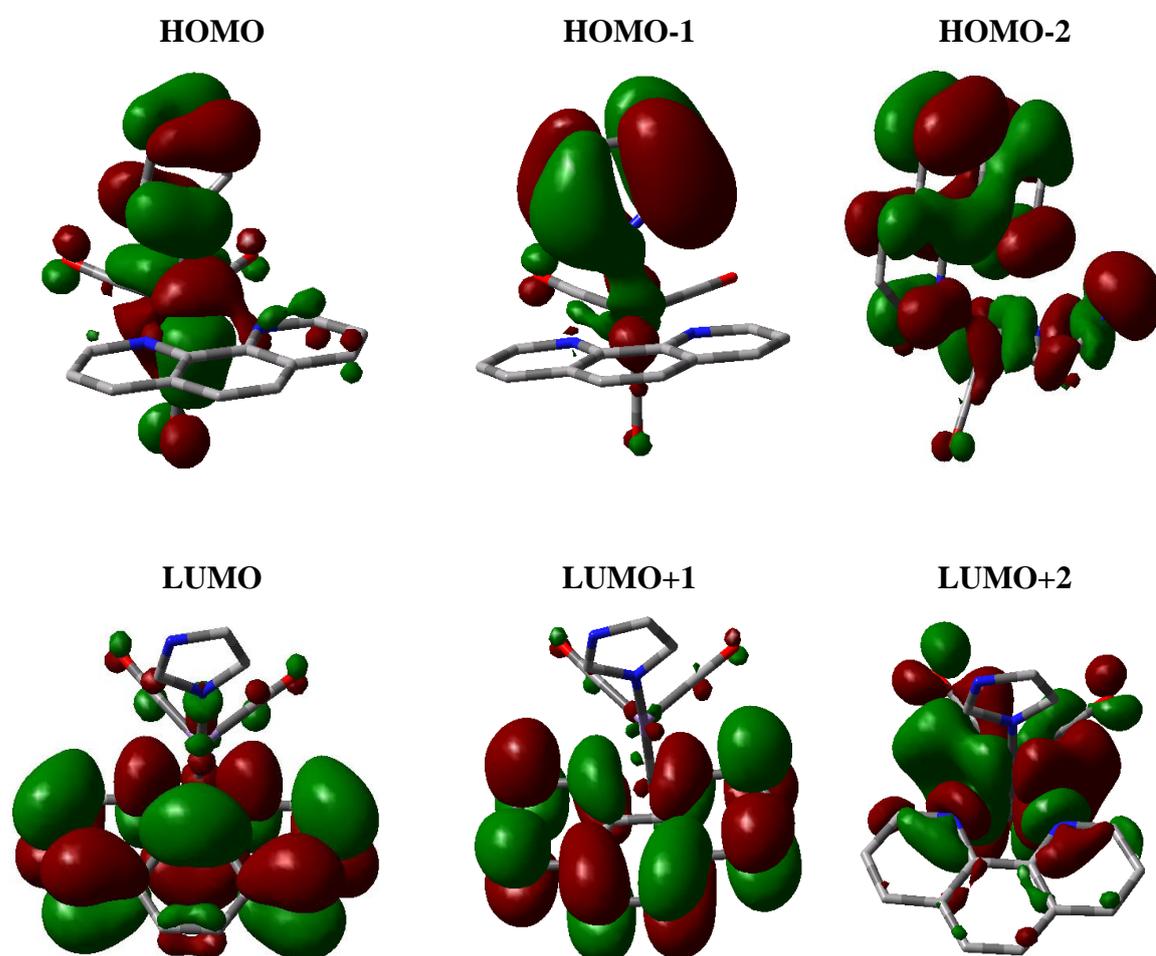


FIGURA 20. Superfícies de contorno para os orbitais moleculares do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(fen)(im)]⁺.

Os orbitais moleculares de menor energia não ocupados (LUMO) e LUMO+1 são essencialmente orbitais p da fenantrolina (Figura 20). Os orbitais moleculares apresentando contribuições do manganês (dx^2-y^2 e dz^2) são localizados em regiões de maior energia e são constituídos dos orbitais moleculares apresentando interações com os ligantes do tipo ligante (LUMO+2, +3 e +4: -2,74; -2,26 e -2,14 eV) e antiligante (LUMO+5: -1,85 eV).

Para o complexo *fac-im* a separação energética entre o HOMO e LUMO é de 2,35 eV. Considerando a correlação entre energia e grau de deslocalização de carga observa-se que a interação covalente Mn-fen envolve doação de carga do fragmento $\{Mn(CO)_3im\}^+$ para o ligante fenantrolina em concordância com os resultados experimentais.

As alterações estruturais promovidas pela isomerização *fac-im* para *mer-im* têm um efeito significativo sobre as energias e composições dos orbitais moleculares de fronteira com o ligante fen contribuindo com mais de 90% deste orbital. Sua energia está 1,58 eV abaixo do correspondente HOMO para o isômero *fac-im*, Tabela 7. Desta forma, em adição às transições de MLCT (Mn→fen) e LLCT (im→fen) no espectro eletrônico destes complexos, são esperadas transições de LMCT (fen→Mn) e ILCT (fen→fen). Também, a separação energética HOMO-LUMO para o *mer-im* é menor que o valor observado para o complexo *fac-im*.

Quando o imidazol está desprotonado, observado durante a fotólise, a maior parte da densidade eletrônica é localizada sobre o imidazol (97%). Nota-se ainda que a desprotonação resulte em um aumento de energia deste orbital para um valor próximo ao obtido para *fac-im*, que é termodinamicamente o complexo mais estável.

O intervalo de energia HOMO-LUMO diminui na ordem *mer-im* (3,54 eV) > *fac-im* (2,36 eV) > *mer-im* (1,41 eV). O menor valor encontrado para o complexo *mer-im* indica que a desestabilização do HOMO sobre o

ligante fenantrolina torna o imidazol mais fácil para oxidar e, portanto o radical *mer-im*[•] o complexo mais estável.

Espectros de Absorção Eletrônica

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos *fac-im* e *mer-im* são mostrados na Tabela 8 e Figura 21. Os dados teóricos reproduzem razoavelmente bem as posições energéticas (variação de 0,15 eV) e as intensidades das bandas de absorção para os dois complexos.

Os cálculos indicam que a absorção larga com máximo em 378 nm no espectro experimental do complexo *fac-im* é atribuída a uma transição com características de LLCT (im→fen, 3,43 eV), (Tabela 7). Os estados excitados de menor energia são ILCT (fen→fen*, 3,50 eV). A diferença de energia entre estas transições, 0,07 eV, não é significativa. Entretanto, a diferença nas intensidades calculadas é grande ($f = 28 - 63 \times 10^{-4}$). A transição de MLCT (Mn→phen) é localizada a uma energia menor (3,01 eV) e apresenta força de oscilador muito menor ($2,00 \times 10^{-4}$). A ordem relativa destes estados excitados é de (Mn→phen, 3,01 eV) < LLCT (im→fen, 3,43 eV) < ILCT (fen→fen* 3,50).

No complexo *mer-im*, a transição de MLCT (Mn→fen, 2,41 eV, 515 nm) esta localizada próxima em energia a transição de LLCT (im→fen, 2,47 eV, 502 nm).

TABELA 8. Espectros de absorção experimentais e calculados (TD-DFT) para os complexos *fac-im* e *mer-im* em CH₂Cl₂.

Energia, nm (eV)		Força de Oscilador	Transição Eletrônica	Atribuição
Experimental	Calculado			
<i>fac-im</i>				
	452 (2,74)	0,0006	100%(H→L)	MLCT
	412(3,01)	0,0002	100%(H→L)	MLCT
	393(3,15)	0,0014	54% (H-2→L)	LLCT
	384 (3,22)	0,0024	50%(H-2→L)	LLCT
378(3.28)	378 (3,28)	0,0014	50%(H-5→L+2); 30%(H-4→L+2);	LMCT
	361 (3,43)	0,0063	59%(H-1→L)	LLCT
	354 (3,50)	0,0028	91%(H-2→L+1);	ILCT
	328 (3,78)	0,0009	35%(H-1→L+5)	LMCT
	325 (3,82)	0,0014	100%(H→L+3)	MC
	323 (3,84)	0,0078	100%(H-5→L)	LLCT
	297 (4,18)	0,0159	51%(H-4→L+1)	LLCT
	280(4,43)	0,0042	47%(H-4→L+1)	LLCT
266(4.65)	266(4,65)	0,0460	66%(H-2→L+2) 15%(H-5→L+1)	LMCT LLCT
<i>mer-im</i>				
	515 (2,41)	0,0638	53%(H-4→L+1)	MLCT
	502 (2,47)	0,0086	81%(H-1→L+1)	LLCT
	484 (2,56)	0,0054	88%(H→L+1)	ILCT
	462 (2,68)	0,0028	61%(H→L+2)	LMCT
	390 (3,18)	0,0027	53%(H-2→L)	MLCT
	337 (3,68)	0,0111	67%(H-7→L+1)	MLCT
	333 (3,73)	0,0061	84%(H-3→L+1)	MLCT

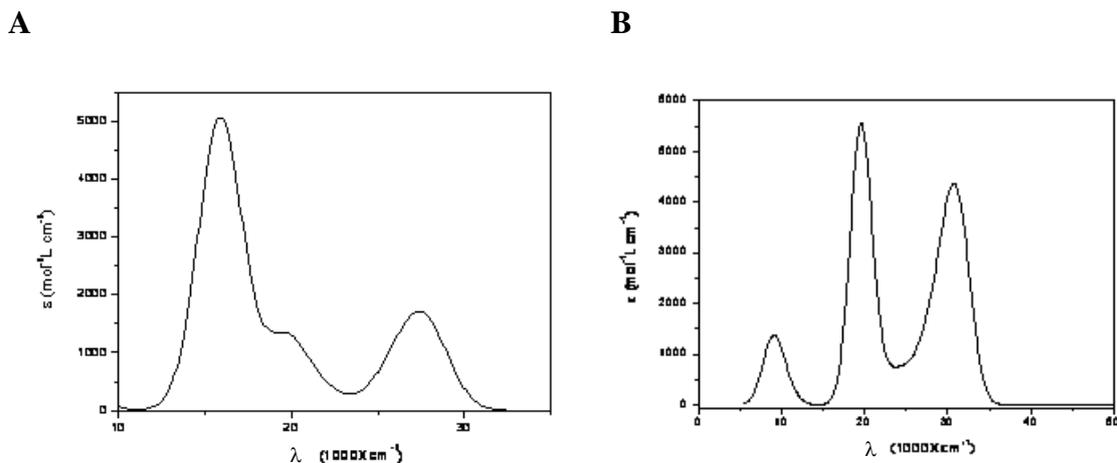


FIGURA 21. Espectros de absorção eletrônica teórico para o complexo *fac-im* (A) e *mer-im* (B), em diclorometano.

4.2.6. Avaliação dos Resultados Experimentais e Teóricos obtidos para o complexo *fac-im*.

Os resultados fotoquímicos indicam que tanto o ligante fenantrolina como imidazol atuam como doadores de elétrons. Imidazol é um ligante rico em elétrons atuando em direção ao centro de Mn(I) como um bom doador σ . Imidazol coordenado não pode atuar como um receptor de hidrogênio, mas deveria atuar como um bom doador de próton quando coordenado a centros metálicos uma vez que o pK_a do ligante coordenado excede aquele do ligante livre ($pK_a = 6,95$). Neste valor de pK_a uma pequena alteração do meio já é capaz de mudar substancialmente a propriedade doadora/receptora de prótons. O ligante fenantrolina, por sua vez, vai atuar como um forte doador σ quando na forma de ânion radicalar. Sob irradiação na banda de MLCT, o complexo *fac-im* pode ser oxidado por um processo de um elétron produzindo Mn(II) e fen^{\bullet} . O processo fotoquímico é acompanhado pela desprotonação da

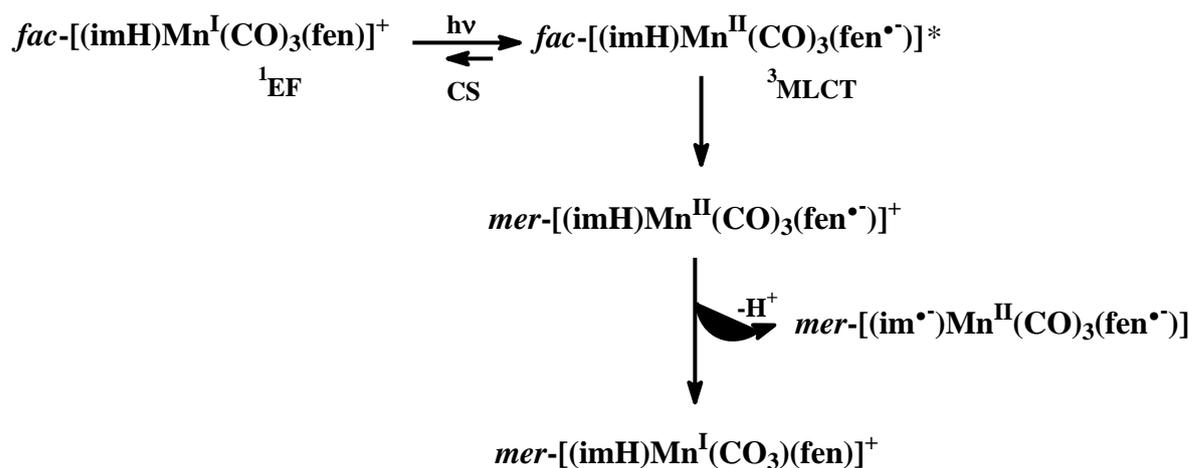
ligação N-H do ligante imidazol. A desprotonação do ligante imidazol compensa o acúmulo de carga e estabiliza o estado de oxidação do Mn(II). De acordo com estas observações os cálculos de OM sobre o complexo *fac-im* mostram que quando o imidazol é desprotonado, como observado durante a fotólise do complexo *fac-im* a densidade eletrônica é retida principalmente sobre o ligante imidazol (97%).

Estas características eletrônicas são responsáveis pela estabilidade não usual e tempo de vida longo para o radical formado e as conseqüentes propriedades redox e espectroscópicas.

O fator responsável pela determinação da preferência termodinâmica dos isômeros ainda não é clara. Mas após oxidação para *fac*-Mn(II), o isômero *mer*-Mn(II) torna-se termodinamicamente favorecido. O isômero facial é caracterizado por três ligantes CO que são receptores π fortes. O arranjo da molécula no eixo z apresenta ligantes que exibem diferentes habilidades σ/π -doador/receptor, imidazol \rightarrow Mn \rightarrow CO. Após o processo de oxidação, o alto estado de oxidação do centro metálico e seu pequeno tamanho favorecem um encurtamento no eixo x-y e um alongamento no eixo z, reduzindo as energias dos orbitais dxz e dyz em relação à dxy favorecendo o isômero meridional.

Durante este trabalho foram feitas várias tentativas para detectar um radical orgânico por medidas de RPE e RMN de H^1 durante e após a fotólise do complexo *fac-im*, todas sem êxito. Assim, não é possível estabelecer com exatidão a natureza dos radicais detectados e o mecanismo de reação fotoquímica com os dados presentes. No entanto, as técnicas espectroscópicas utilizadas nos permitiram detectar Mn(II), confirmar a desprotonação do imidazol e a formação do ânion radicalar fenantrolina. Desta forma, com base nos resultados teóricos e experimentais obtidos durante este trabalho a proposta de mecanismo apresentada no Esquema 3 é coerente com os resultados obtidos apesar de não ser definitiva.

No Esquema 3 a irradiação com luz visível no complexo *fac-im* é seguida por cruzamento entre sistemas para um estado tripleto. O estado excitado tripleto de menor energia pode ser formulado como sendo $^3\{[(\text{Him})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CO})_3(\text{fen}^{\bullet})]\}$. Com a oxidação do Mn(I) para Mn(II) a acidez do ligante imidazol aumenta. Como conseqüência, uma etapa de desprotonação do ligante imidazol resulta na formação do bi-radical $\{(\text{im}^{\bullet})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{fen}^{\bullet})\}$. Outra alternativa é a reação de recombinação do ânion radicalar fen^{\bullet} e Mn (II) levando ao produto *mer*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$. Sob irradiação na presença de um supressor MV^{2+} ou Fe(III) um elétron é removido do bi-radical formando o complexo $\{(\text{Him})\text{Mn}^{\text{II}}(\text{fen})\}$.



ESQUEMA 3. Diagrama proposto para a isomerização cíclica induzida pela fotólise contínua do complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{im})]^+$.

Estes resultados levam a considerar que um sistema sensível o bastante para responder fotoquimicamente a variações na natureza do ligante poderiam ser encontradas em complexos homólogos ao complexo *fac-im*, quando os ligantes fenantrolina e imidazol não são substituídos, mas modificados pela presença de substituintes no anel aromático. Uma vez que o ligante imidazol é um bom doador σ e que as transições de transferência de carga LLCT ($\text{im} \rightarrow \text{fen}$) ocorrem na mesma região da transição de MLCT ($\text{Mn} \rightarrow \text{fen}$) a presença de substituintes doadores/retiradores σ -/ π - de elétrons nos ligantes imidazol e fenantrolina devem levar a alterações significativas na ordem energética dos estados excitados fazendo com que as propriedades fotoquímicas e eletroquímicas destes complexos sejam alteradas significativamente.

De forma a alterar a reatividade fotoquímica e eletroquímica do complexo *fac-im* pela variação das energias relativas dos orbitais moleculares, iniciamos estudos com os complexos do tipo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L})]$ onde $\text{L}'\text{-L}' = 1,10$ -fenantrolina e $1,10$ -fenantrolina substituída com grupos metil- ($5,6\text{fen-}$), fenil ($4,7\text{fen-}$) e ligantes L com diferentes capacidades π -doadora/receptora (imidazol, 2-fenil-imidazol, 2-metil-imidazol, 4-aminopiridina e 3-aminopiridina).

4.3. Investigações Estruturais, Espectroscópicas, Fotoquímicas e Eletroquímicas para os complexos *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L}')]$ ⁺

4.3.1. Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina do complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{CH}_3\text{im})]$ ⁺, foi obtida pelo mesmo procedimento descrito para o complexo *fac-im*. As distâncias e comprimentos de ligação são apresentados na Tabela 9 e Figura 22. Os detalhes experimentais estão descritos em anexo, Tabela 15. A estrutura

crystalina, distâncias e ângulos de ligação do complexo *fac-CH₃im* são similares às observadas para o complexo *fac-im*, Tabela 9. As geometrias otimizadas reproduzem satisfatoriamente os dados experimentais.

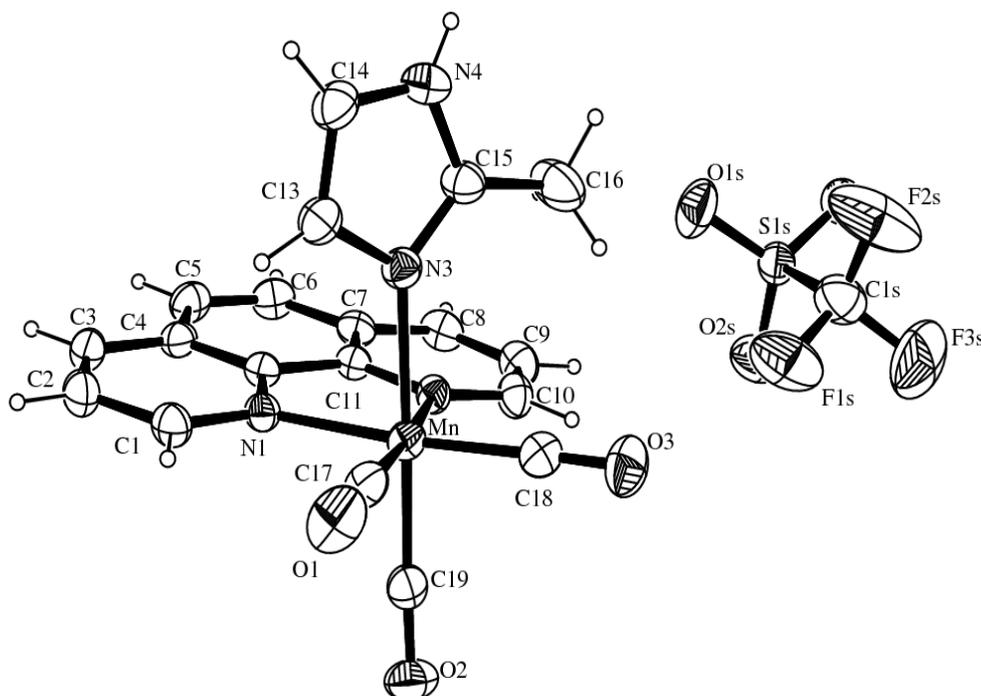


FIGURA 22. Diagrama ORTEP para o complexo *fac-CH₃im*.

Comparando-se os comprimentos e ângulos de ligação do *fac-im* e do complexo *fac-CH₃im*, podemos observar que são bastante semelhantes, como por exemplo, o comprimento da ligação Mn-N₂ (no *fac-im* a distância é de 2,066 Å e no *fac-CH₃im*, 2,063 Å) o que significa que a substituição de um hidrogênio por um grupo metila no ligante imidazol não altera os comprimentos e ângulos de ligação pronunciadamente, Tabela 9.

TABELA 9. Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) para os complexos *fac-im* e *fac-CH₃im*, obtidos de dados experimentais de raios-X e por otimização da geometria pelo método teórico de DFT.

	<i>fac-im</i>		<i>fac-CH₃im</i>	
	DFT	Raios-X	DFT	Raios-X
Mn-C₁₇	1,810	1,803(3)	1,814	1,811(3)
Mn-C₁₈	1,810	1,807(3)	1,811	1,793(3)
Mn-C₁₉	1,810	1,806(3)	1,813	1,806(3)
Mn-N₃	2,100	2,073(2)	2,150	2,093(2)
Mn-N₁	2,080	2,061(2)	2,090	2,053(2)
Mn-N₂	2,080	2,066(2)	2,089	2,063(2)
N₁-Mn-N₂	79,40	79,40(8)	79,04	79,34(8)
N₁-Mn-N₃	86,50	87,23(9)	86,64	84,23(9)
C₁₉-Mn-C₁₈	90,04	88,83(13)	91,47	89,37(13)
C₁₈-Mn-C₁₇	91,90	89,88(13)	90,64	87,55(13)
C₁₉-Mn-C₁₇	91,90	90,02(12)	90,90	88,47(13)

4.3.2. Análise dos Orbitais Moleculares (OM)

A comparação dos orbitais moleculares no estado fundamental dos complexos *fac*-[Mn(CO)₃(fen)L]⁺, L = im, CH₃im, C₆H₅im nas geometrias facial e meridional permitem estabelecer uma correlação entre os orbitais dos três complexos. A composição e energia dos orbitais moleculares para os três complexos na estrutura facial e meridional são apresentadas nas Tabela 10, 11, 12 e Figura 23.

TABELA 10. Análise de orbitais moleculares para a estrutura otimizada facial dos complexos $fac-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$ e $fac-[Mn(CO)_3(fen)(CH_3im)]^+$ em CH_2Cl_2 .

<i>fac-im</i>			<i>fac-CH₃im</i>	
	Orbital	E, eV	Orbital	E, eV
L+4	9% Mn d_z^2 , 2% fen	-2,14	95% Mn d_z^2	-1,04
L+3	22% Mn d_z^2 , 2% fen	-2,26	100% Mn $d_{x^2-y^2}$	-1,27
L+2	38% Mn $d_{x^2-y^2}$, 2% fen	-2,74	96% fen	-1,32
L+1	100% fen	-2,97	100% fen	-2,50
L	98% fen, 2% Mn d_{xz} ;	-4,12	98% fen	-2,70
H	66% Mn d_{xz} ; 33% im	-6,48	66% Mn d_{xz} , 28% CO; 6% CH ₃ im	-6,70
H-1	95% im; 3% Mn d_{xz}	-7,48	95% Mn d_{yz} , 4% fen	-6,78
H-2	56% fen; 32% im p_z ; 7% Mn d_{yz}	-7,48	100% Mn d_{xy}	-6,70
H-3	54% fen, 36% im 10% Mn d_{yz}	-7,83	100% CH ₃ im	-7,04
H-4	66% fen, 18% im, 3% Mn d_{xy}	-8,01	94% fen π	-7,36

TABELA 11. Análise de orbitais moleculares para a estrutura otimizada meridional dos complexos *mer-im* e *mer-CH₃im* em CH₂Cl₂.

<i>mer-im</i>			<i>mer-CH₃im</i>	
	Orbital	E, eV	Orbital	E, eV
L+4	14% Mn d _z ² ; 85% CO p _x	-3,19	97% fen	-1,20
L+3	2% Mn d _{x²-y²} ; 83% fen	-3,26	100% Mn d _{xy}	-1,48
L+2	53% Mn d _{x²-y²} ; 8% fen	-3,41	100% Mn d _{x²-y²} , CO	-1,61
L+1	2% Mn d _{x²-y²} ; 90% fen	-3,68	96% fen π*	-2,43
L	43% Mn d _{xy} ; 57% im	-6,65	100% fen π*	-2,58
H	94% fen, 2% im; 1% Mn d _{xz}	-8,06	89% Mn d _{xy} 11% im	-6,29
H-1	56% im; 6% Mn d _{yz} ; 36% fen	-8,43	85% Mn d _{xz} 15% fen	-6,48
H-2	42% im; 36% fen; 14% Mn d _{x²-y²}	-8,50	68% Mn d _{yz} 22% fen	-6,79
H-3	68% Mn d _{xz} ; 22% im; 10% fen;	-9,01	97% im 3% Mn d _{xz}	-6,95
H-4	62% Mn d _{yz} ; 37% fen; 1% im	-9,40	97% im 3% Mn d _{xz}	-7,33

TABELA 12. Análise de orbitais moleculares para a estrutura otimizada dos complexos *fac*-C₆H₅im e *mer*-C₅H₆im, em CH₂Cl₂.

<i>fac</i> -C ₆ H ₅ im			<i>mer</i> -C ₅ H ₆ im	
	Orbital	E, eV	Orbital	E, eV
L+4	97% Mn d _z ² π* , 3% fen p _x π*	-1,04	100% Mn d _z ² e CO p _y	-1,19
L+3	100% Mn d _{x²-y²} e CO;	-1,26	3% Mn d _z ² , 97% fen p _z π*	-1,38
L+2	2% Mn d _{xz} ; 98% fen p _z π*	-1,29	100% Mn d _{x²-y²} e CO p _y	-1,58
L+1	100% fen p _z π*	-2,44	100% fen p _z π*	-2,41
L	4% Mn d _{xz} ; 96% fen p _z π*	-2,65	3% Mn d _{xz} ; 97% fen p _z π*	-2,56
H	84% Mn d _{xz} ; 16% fenil-im p _x	-6,69	94% Mn d _{xy} , 6% fenil-im p _y	-6,25
H-1	95% Mn d _{yz} , 5% fen	-6,73	90% Mn d _{xz} , 5% fen p _z , 5% fenil	-6,40
H-2	11% Mn d _{xy} , 89% fenil-im p _x	-7,03	70% Mn d _{yz} , 25% fenil-im p _z , 5% fen	-6,72
H-3	91% Mn d _{xy} , 9% fenil-im p _x	-7,16	80% fenil-im, 20% Mn d _{xz}	-6,83
H-4	100% fenil-im p _y π	-7,33	100% fenil-im p _x π	-7,16

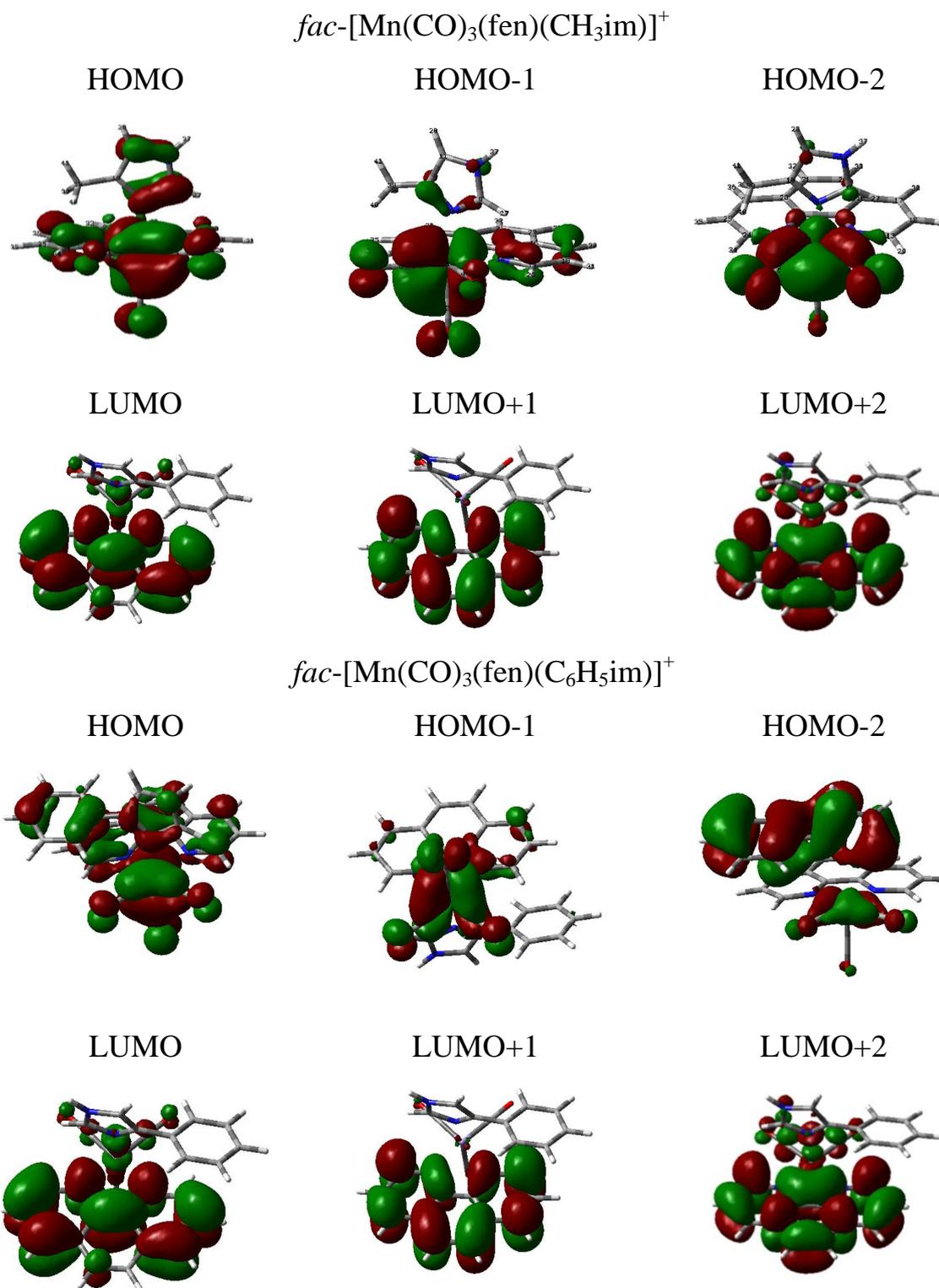


FIGURA 23. Superfícies de contorno para os orbitais moleculares dos complexos $fac-[Mn(CO)_3(fen)(CH_3im)]^+$ e $fac-[Mn(CO)_3(fen)(C_6H_5im)]^+$.

Como esperado, para os três complexos o LUMO é formado principalmente pelos orbitais π^* da fenantrolina (Tabela 10, 11 e 12). Para *fac-im* o HOMO é constituído por 33% do imidazol e 66 % Mn enquanto que no complexo *fac-C₆H₅im* a contribuição do ligante imidazol é de 16% e no *fac-CH₃im*, 6%. Os orbitais HOMO e LUMO nos complexos *fac-CH₃im* e *fac-C₆H₅im* tem energias menores comparados aos níveis correspondentes no complexo *fac-im*. O *fac-CH₃im* é o único destes três compostos a apresentar CO no HOMO (28%). Para HOMO-1 a diferença entre a distribuição dos orbitais moleculares é ainda maior: 95% de imidazol no *fac-im* e 95% de metal para os complexos com imidazol substituídos. Conseqüentemente, a contribuição da transição de MLCT (Mn→fen) no complexo *fac-im* seria menor do que as observadas para os complexos *fac-C₆H₅im* e *fac-CH₃im*. A diferença de energia HOMO-LUMO entre os três complexos segue a ordem 4,04 (*fac-C₆H₅im*) > 4,00 (*fac-CH₃im*) > 2,36 eV (*fac-im*), indicando que para o complexo *fac-im* é mais difícil retirar um elétron do HOMO e mais fácil colocar um elétron no LUMO que para os outros dois complexos. O intervalo HOMO-LUMO menor para *fac-im* é atribuído à desestabilização do HOMO sobre o ligante imidazol. Para os complexos *fac-CH₃im* e *fac-C₆H₅im* a isomerização fotoquímica *fac* → *mer* altera a energia e composição dos orbitais moleculares de fronteira com os orbitais do Mn contribuindo com cerca de 90% deste orbital e o ligante imidazol, 6% no *fac-C₆H₅im* e 11% no *fac-CH₃im*. A energia do HOMO também esta abaixo do correspondente HOMO para o isômero facial por cerca de 0,43 eV, Tabela 10, 11 e 12 e Figura 23. Desta forma, esperam-se transições de MLCT (Mn→fen) e LLCT (im→fen) no espectro eletrônico destes complexos.

As energias e composições dos orbitais moleculares para os complexos *fac-5,6-fen-im* e *fac-4,7-fen-im* são mostrados na Figura 33 e Tabela 13. Observa-se uma contribuição de 25% do ligante CO na composição dos

orbitais moleculares para o complexo *fac-5,6-fen-im*. O LUMO, LUMO+1 e LUMO+2 para o *fac-5,6-fen-im* e *fac-4,7-fen-im* são formados predominantemente de fenantrolina (>95%), possibilitando a ocorrência de LLCT e MLCT nestes compostos.

TABELA 13. Análise da composição dos orbitais moleculares para a estrutura otimizada facial dos complexos *fac-5,6-fen-im* e *fac-4,7-fen-im* em CH₂Cl₂.

<i>fac-5,6-fen-im</i>		<i>fac-4,7-fen-im</i>	
Orbital	E, eV	Orbital	E, eV
L+4	100% Mn d _z ² e CO	100% fen	-0,98
L+3	94% Mn d _{x²-y²} e CO; 6% fen	94% Mn d _{x²-y²} e CO; 6% fen	-1,22
L+2	96% fen; 3% Mn d _{x²-y²}	96% fen π*	-1,26
L+1	100% fen	100% fen	-2,53
L	98% fen; 2% Mn d _{xz}	98% fen	-2,56
H	64% Mn d _{xz} ; 25% CO; 11% im	69% Mn d _{yz} ; 15% fen	-6,66
H-1	95% Mn d _{xy}	85% Mn d _{xy} ; 15% fen	-6,75
H-2	95% Mn d _{xz}	100% Mn d _{xy}	-6,99
H-3	90% im p _z ; 10% fen	80% fen; 20% Mn d _{x²-y²}	-7,14
H-4	83% phen; 10% im; 6% Mn d _{xz}	90% fen	-7,30

4.4. Investigações Espectroscópicas e Fotoquímicas para os complexos *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{L})]^+$

Para as duas séries de complexos *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{L})]^+$ e *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{L}'\text{-L}')(\text{im})]^+$ os deslocamentos nas frequências de estiramento das carbonilas combinadas com os dados de UV-vis e RMN de ^1H e os dados eletroquímicos, fornecem informações sobre a estrutura eletrônica dos estados excitados de menor energia.

Os espectros de absorção eletrônica obtidos durante fotólise contínua com luz de 350 nm em CH_2Cl_2 para os complexos *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{im}, \text{CH}_3\text{im}, 4\text{apy}, 3\text{apy}$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{im}$) são apresentados na Figura 24. Para todos os complexos estudados observou-se uma diminuição contínua do máximo de absorção a aproximadamente 380 nm. A formação simultânea da absorção ao redor de 540 nm é favorecida para $\text{L} = \text{im}, \text{CH}_3\text{im}, 3\text{apy}$ e 4apy (ligantes doadores σ fortes). Para $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{im}$ não se observou a formação da banda a 540 nm. Para todos os complexos estudados quando a fotólise é acompanhada por tempos maiores que 2 minutos observa-se uma diminuição no máximo de absorção do produto, com a formação de uma absorção estruturada ao redor de 320 nm provavelmente devido à formação do imidazol radicalar⁶⁶.

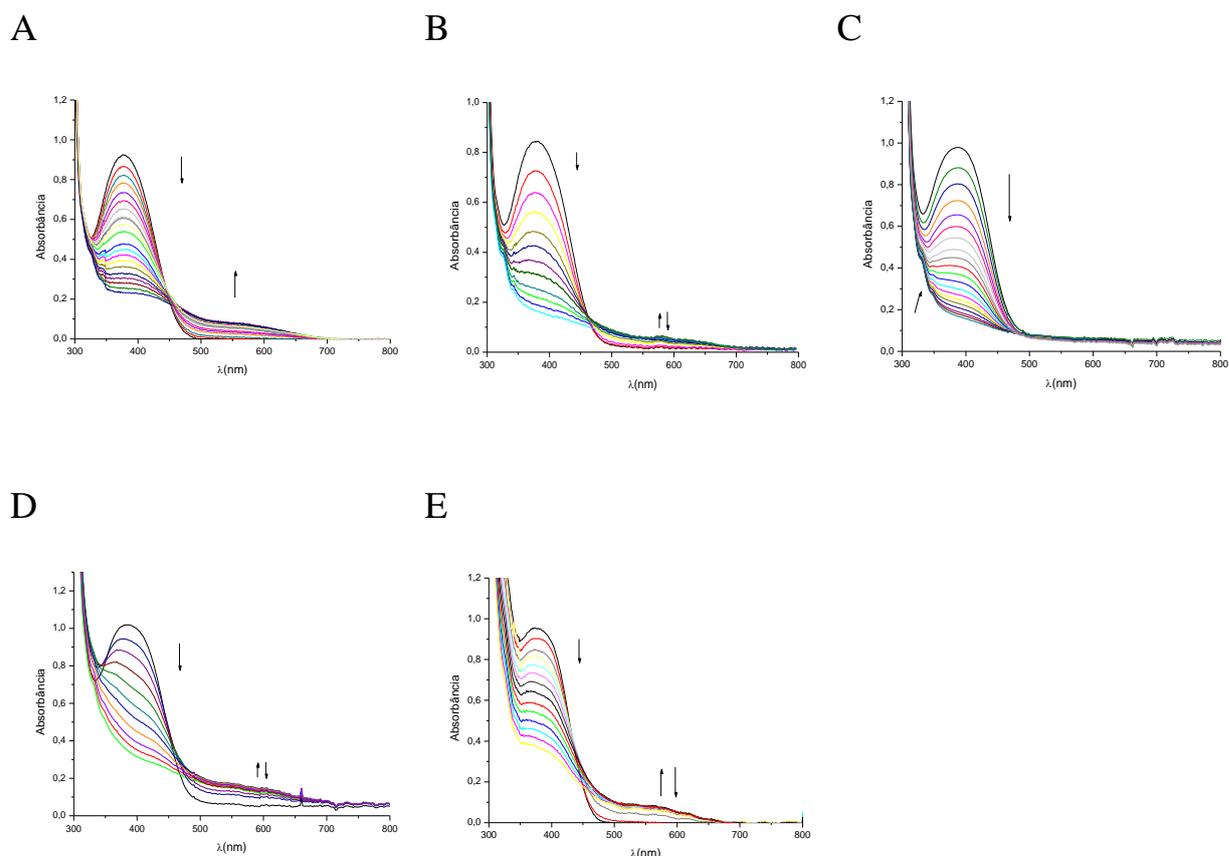


FIGURA 24. Espectros de absorção eletrônica obtidos durante fotólise contínua em CH_2Cl_2 para os complexos (A) *fac-im*, (B) *fac-CH₃im*, (C) *fac-C₆H₅im*, (D) *fac-4apy*, (E) *fac-3apy*.

A Figura 25 mostra os espectros de IV obtidos *in situ* durante a fotólise contínua com luz de 350 nm destes complexos em diclorometano. As alterações espectroscópicas são similares às observadas para o complexo *fac-im* no que diz respeito à formação do produto meridional. Os espectros mostrados na Figura 25 mostram também a influência do ligante axial nas intensidades vibracionais da carbonila.

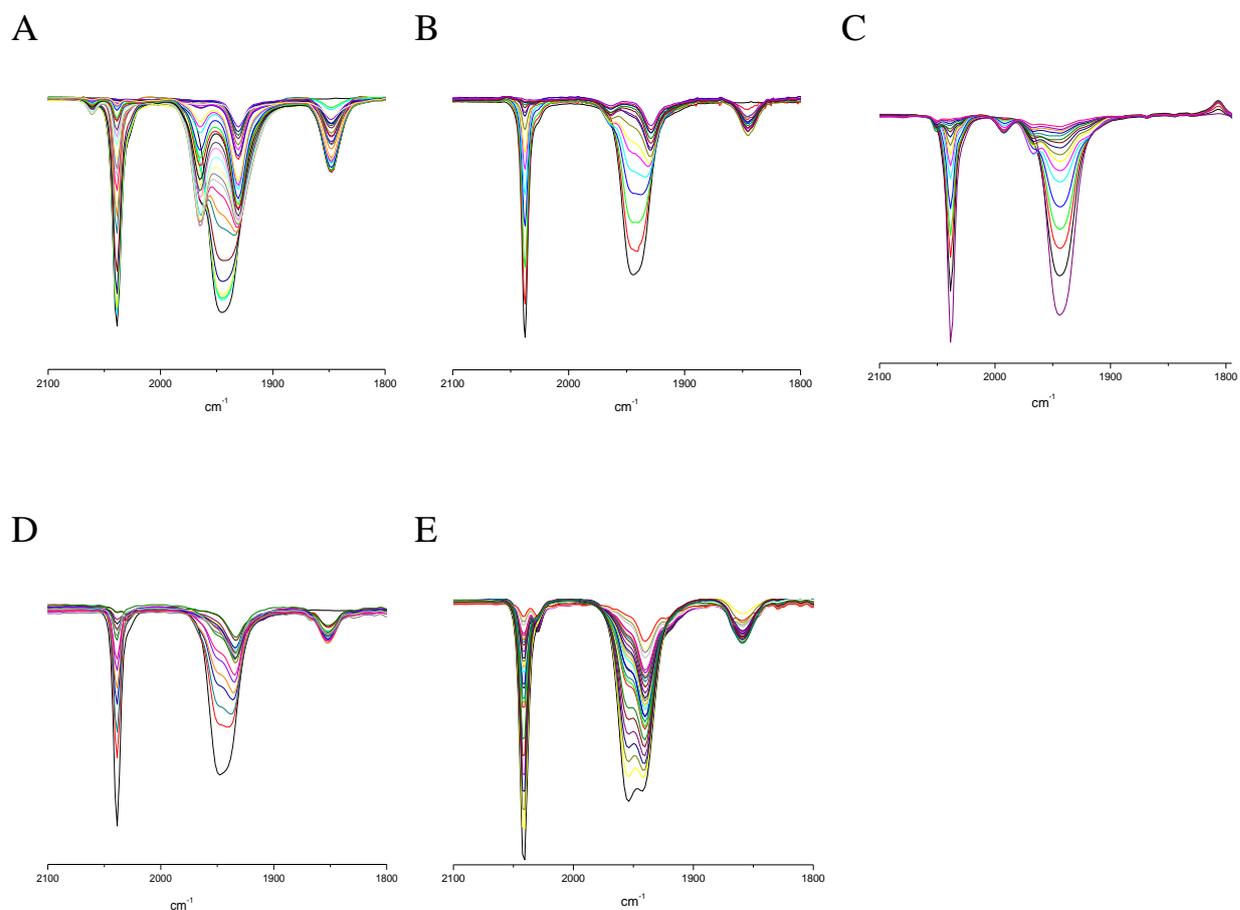


FIGURA 25. Espectros de infravermelho obtidos durante fotólise contínua em CH_2Cl_2 para os complexos (A) *fac-im*, (B) *fac-CH₃im*, (C) *fac-C₆H₅im*, (D) *fac-4apy*, (E) *fac-3apy*.

A análise dos modos de estiramento da carbonila baseando-se nas discussões da literatura⁶⁸ levou as atribuições mostradas na Tabela 14.

Primeiro consideramos que a formação dos estados excitados de MLCT ($\text{Mn} \rightarrow \text{fen}$) deve resultar na diminuição da densidade eletrônica do fragmento $\text{Mn}(\text{CO})_3$ sob excitação e no aumento da força de ligação da carbonila deslocando a $\nu(\text{CO})$ para maiores energias. Para complexos de Mn (I), em geral, observa-se um deslocamento da ordem de 80 cm^{-1} para a vibração A_1'

da carbonila quando o metal é oxidado para Mn (II)⁶⁹. Os ligantes im, CH₃im, C₆H₅im, 3apy e 4apy têm propriedades de ligação similares em relação ao Mn (I) no estado fundamental, mantendo a simetria local C_s, na qual os modos vibracionais A'' e A₁' coalescem em uma única banda. A redução do ligante fen nos estados excitados diferencia os ligantes axiais e equatoriais e desdobra o modo vibracional E nos modos A'' e A₁'. A Figura 25 e Tabela 14 mostram o desaparecimento das bandas da carbonila e a formação de mais de um produto.

TABELA 14. Frequências da carbonila $\nu(\text{CO})$ no estado fundamental e produzidas fotoquimicamente para os complexos de Mn (I).

Complexo	Antes da fotólise		Depois da fotólise					
	A ₁ '	A''	A ₁ '		A ₁ ''	A''		$\Delta A_{1}'$
<i>fac-4apy</i>	2038	1944	2029			1933	1851	-9
<i>fac-3apy</i>	2041	1953, 1941	2029			1940	1859	-12
<i>fac-im</i>	2038	1944	2060		1964	1931	1847	+22
<i>fac-CH₃im</i>	2038	1944	2024		1964	1930	1845	-14
<i>fac-C₆H₅im</i>	2038	1944	2052		1995	1967	1807	+14
<i>fac-5,6fen-im</i>	2038	1943	2061			1930	1846	+23
<i>fac-4,7fen-im</i>	2038	1942	2038			1930	1847	0

A irradiação do complexo *fac-im* faz com que a banda do modo A₁' desloque 22 cm em relação ao complexo antes da fotólise. O deslocamento observado é bem menor do que o esperado para formação de um estado excitado de MLCT sugerindo uma população competitiva dos estados excitados de

MLCT (Mn→fen) e LLCT (im→fen) com a irradiação. Por outro lado, para o complexo *fac-CH₃im* a $\nu(\text{CO})$ desloca 14 cm⁻¹ para regiões negativas indicando uma contribuição significativa dos estados excitados de LLCT para esta absorção. Os valores negativos indicam um deslocamento maior de densidade eletrônica para o ligante fen sugerindo uma contribuição maior dos estados excitados de LLCT (L→fen) em relação à MLCT (Mn→fen) e segue a ordem *fac-im* < *fac-C₆H₅im* < *fac-4apy* < *fac-3apy* < *fac-CH₃im*.

A carga negativa sobre a fenantrolina aumenta a densidade de carga sobre o Mn uma vez que o ligante fen reduzido é um melhor doador σ que receptor π , portanto a retrodoação Mn-fen não será favorecida. Como consequência observa-se um aumento da retrodoação Mn-CO diminuindo a força da ligação CO e, portanto deslocando a $\nu(\text{CO})$ para menores energias. Como esperado a absorção da carbonila para o radical é deslocada para 1840 cm⁻¹. Estes dois efeitos serão intensificados na presença de bons doadores σ *trans* a carbonila.

4.5. Investigações eletroquímicas para os complexos *fac*-[Mn(CO)₃(L'-L')(L)]⁺

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os complexos onde L = *fac-im*, *fac-CH₃im*, *fac-C₆H₅im*, em solução de CH₂Cl₂ e PTBA (0,1M) são apresentados na Figura 26. O complexo *fac-im* apresentam um processo oxidativo em 900 mV e um processo redutivo em 840 mV, referente ao par Mn(I)/Mn(II), Figura 26A.

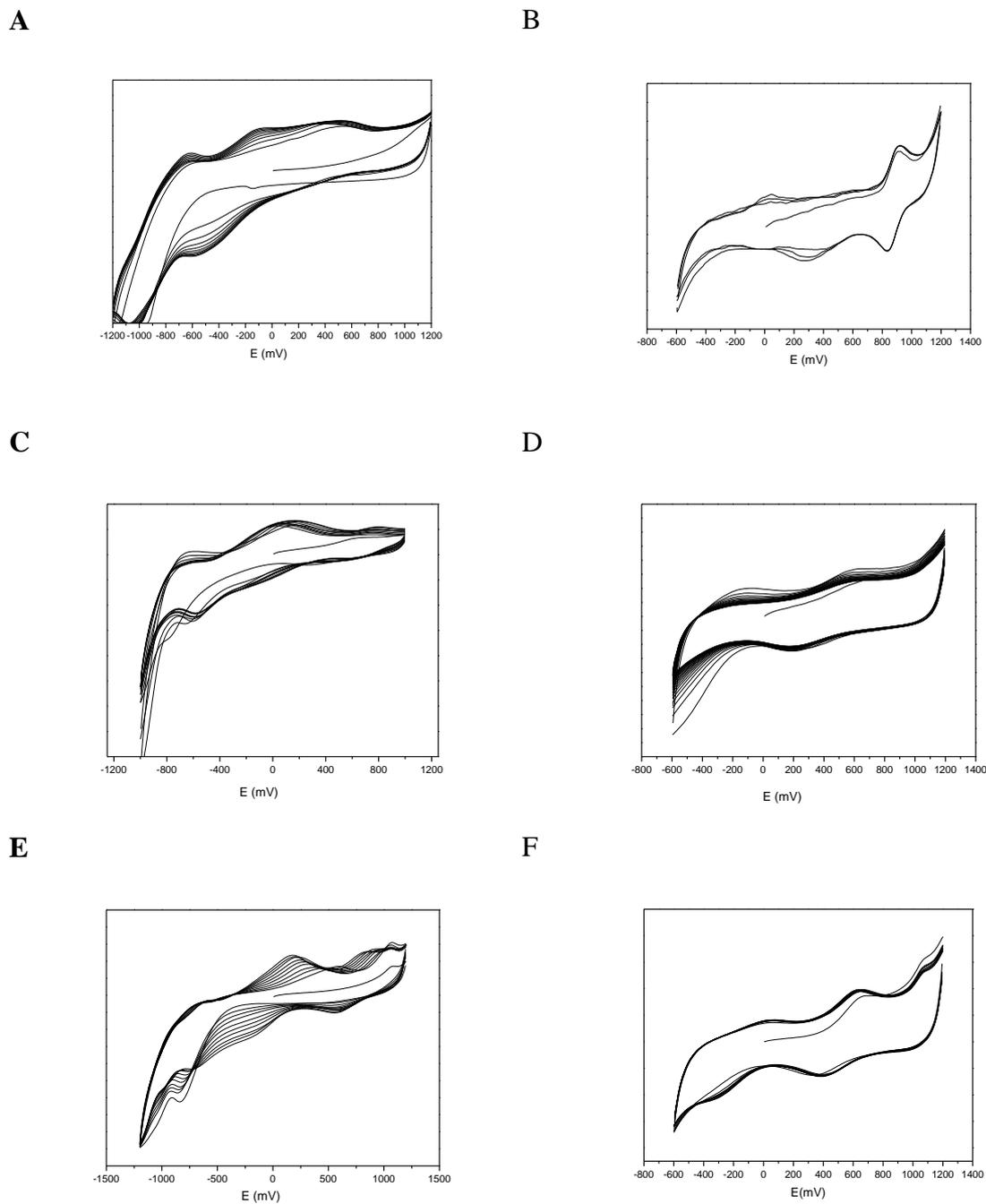


FIGURA 26. Voltamogramas cíclicos obtidos em CH_2Cl_2 ($[\text{Mn}] \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA), Ag/AgCl como eletrodo de referência imerso em solução de PTBA em um capilar de Luggin. (A,B) *fac-im*, (C,D) *fac-CH₃im*, (E,F) *fac-C₆H₅im*.

Após eletrólise efetuada com potencial controlado (1000 mV) não se observou a formação do isômero meridional. Nenhuma alteração ocorreu nos potenciais, apenas um pequeno aumento na corrente. O *fac-im* apresentou-se como o mais estável da série, apresentando os maiores potenciais.

O *fac-CH₃im*, Figura 26D, apresentou um processo oxidativo Mn(I)/Mn(II) em 550 mV e um processo redutivo Mn(II)/Mn(I) em 200 mV. O voltamograma cíclico do complexo *fac-C₆H₅im* em CH₂Cl₂ na região de -600 a 1200 mV mostra um processo oxidativo intenso em 633 mV acompanhado pela redução a 412 mV além do processo em 1070 mV referente à oxidação Mn(II)/Mn(III), Figura 26F. O aumento no número de ciclos resulta no aumento no número de processos, indicando reações químicas acopladas e mostrando processos de adsorção no eletrodo. Os processos redox observados são dependentes da velocidade de varredura (50 – 500 mV/s) e da temperatura (-15 a 25 °C). A observação de adsorção no eletrodo e reações químicas acopladas dificultaram a atribuição dos processos redox. Os voltamogramas realizados na região de -1200 a 1200 mV, Figura 26(A,C,E) foram semelhantes para os complexos *fac-im*, *fac-CH₃im* e *fac-C₆H₅im*, sendo que apenas no complexo *fac-C₆H₅im* os processos ficaram mais definidos, porém a atribuição foi dificultada novamente devido as reações acopladas e processo de adsorção no eletrodo.

No complexo *fac-4,7-fen-im* o processo resultante da oxidação de um elétron (Mn(I)/Mn(II)) está em 585 mV e a redução (Mn(II)/Mn(I)) em 380 mV, voltamogramas na região de -1200 a 1200 mV, Figura 27A. Quando os voltamogramas abrangem a região de -600 a 1200 mV podemos notar um aumento nos potenciais ($E_{\text{oxi}} = 700$ mV, $E_{\text{red}} = 410$ mV), Figura 27B. Os voltamogramas obtidos para o complexo *fac-5,6-fen-CH₃im* não apresentaram um voltamograma exibindo processos bem definidos, ($E_{\text{oxi}} = 580$ mV, $E_{\text{red}} = 360$ mV), já o voltamograma na região de -600 a 1200 mV podemos notar apenas um processo oxidativo em 230 mV, Figura 27(C,D).

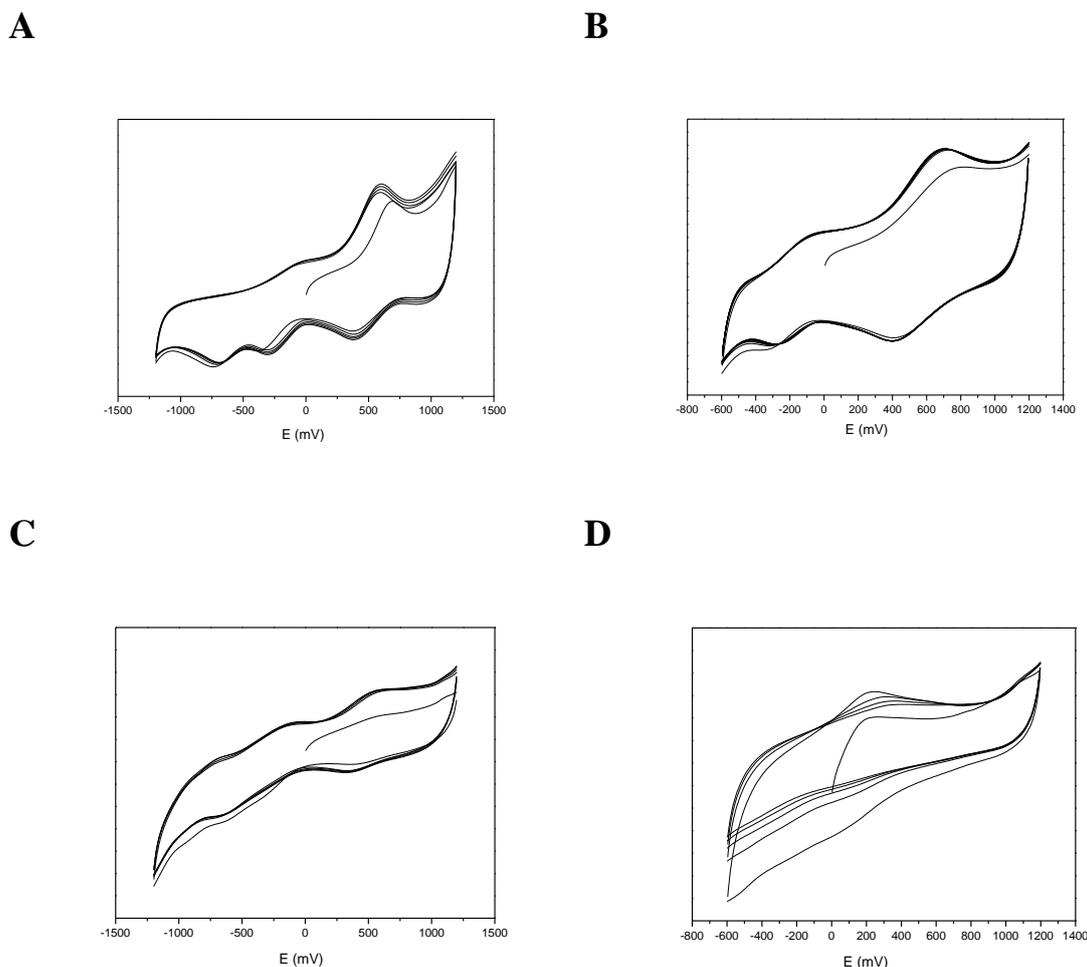


FIGURA 27. Voltamogramas cíclicos obtidos para os complexos (A e B) *fac*-[Mn(CO)₃(4,7-fen)im]⁺ e (C e D) *fac*-[Mn(CO)₃(5,6-fen)(CH₃im)]⁺ em CH₂Cl₂ ([Mn]~1 x 10⁻³ mol.L⁻¹, 0,1 mol.L⁻¹ PTBA).

Com esses resultados podemos observar que o complexo *fac*-**im** apresenta os maiores potenciais e o *fac*-**CH₃im** os menores potenciais.

Para uma maior análise, foram feitas as espectroeletróquímicas UV-vis e IV em CH₂Cl₂ utilizando como eletrólito PTBA (0,1M), assim como nos voltamogramas. Inicialmente consideramos que a oxidação a potencial controlado do complexo *fac*-**im** resultaria na formação do complexo *mer*-**im** o qual poderia ser identificado por UV-vis e IV. A Figura 28 mostra os espectros de absorção eletrônica e de infravermelho obtidos *in situ* durante a eletrólise

oxidativa a 1000 mV do complexo *fac-im* (CH_2Cl_2 , $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Sob oxidação a banda de absorção a 380 nm diminuiu em intensidade enquanto as duas $\nu(\text{CO})$ no infravermelho não foram alteradas, indicando que o complexo retém sua geometria facial, Figura 28(A,B). A única alteração observada nestes experimentos foi o aumento na intensidade das bandas atribuídas aos estiramentos da fenantrolina ($1600\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$) e do anel imidazólico ($3200\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$), Figura 28(C,D). Os complexos *fac-CH₃im* e *fac-4apy* apresentaram comportamento semelhante, com intensificação das bandas da fenantrolina, Figura 35 (Anexo).

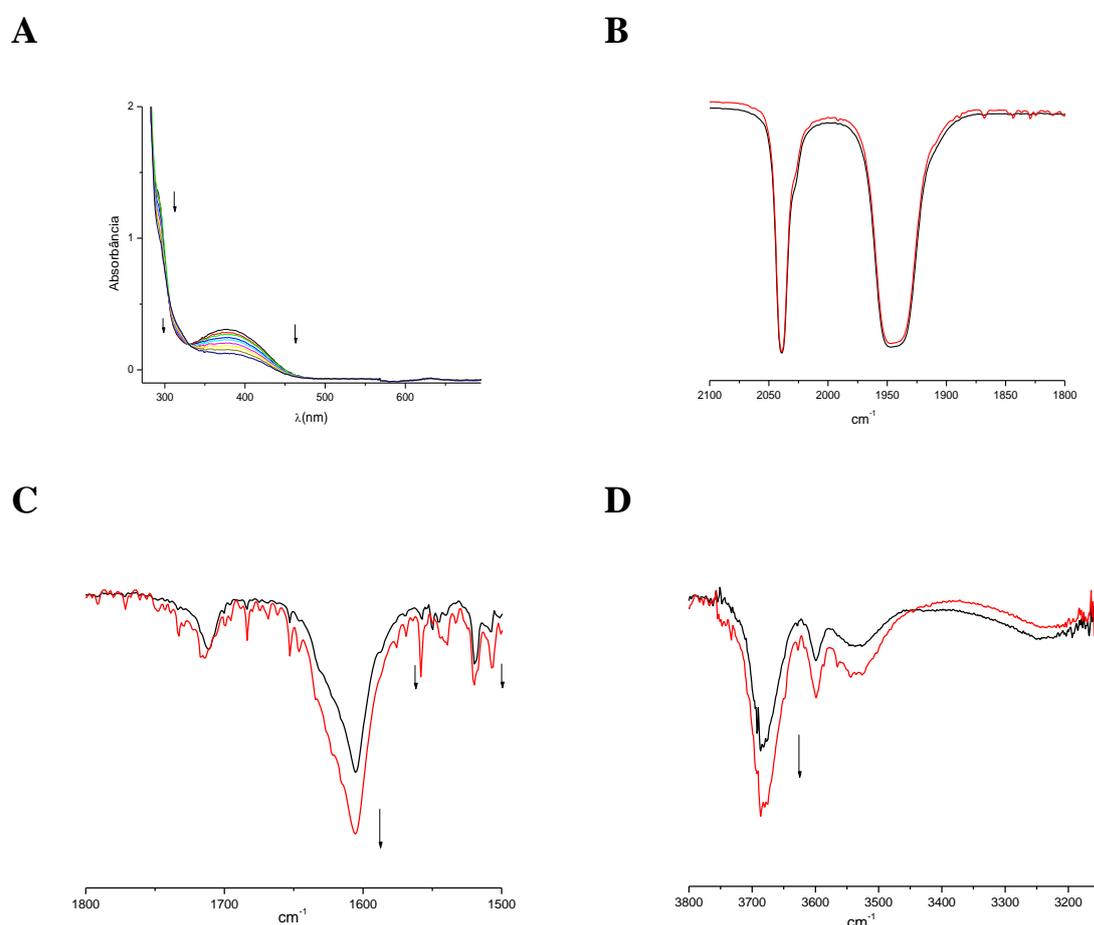


FIGURA 28. Eletrólise oxidativa (1,0 V) do complexo *fac-im* ($\sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 mol.L^{-1} PTBA em CH_2Cl_2 acompanhada *in situ* por espectroscopia de absorção eletrônica (A) e de infravermelho (B, C, D).

A presença de Mn(II) foi confirmada nos experimentos de eletrólise oxidativa seguida por medidas de RPE. Neste experimento os espectros de RPE foram medidos antes e após eletrólise exaustiva (6 horas) do complexo *fac-im*. No complexo *fac-im* o centro metálico de Mn(I) apresenta configuração d^6 e geometria de campo ligante próxima a octaédrica spin baixo, não apresentando sinal no RPE. O espectro obtido antes da eletrólise não apresentou sinal no RPE. Entretanto, o espectro obtido após eletrólise oxidativa do complexo é consistente com a formação do complexo *fac-Mn^{II}*. Este espectro é típico da transição $M_S = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ para Mn(II), apresentando configuração d^5 . O espectro obtido é similar ao observado na literatura⁷⁰ após eletrólise oxidativa dos complexos *fac*-[Mn(CO)₃(η^2 -dpm)Cl] e *fac*-[Mn(CO)₂(η^1 -dpm)(η^2 -dpm)Br], dpm = Ph₂PCH₂PPh₂, onde um espectro com seis linhas hiperfinas foram obtidos e atribuídos ao isômero *fac*-Mn (II).

Mesmo considerando a maior basicidade do ligante 4-apy em relação ao imidazol o espectro de RPE obtido após eletrólise oxidativa deste complexo por uma hora também é característico de complexo de Mn(II) em um campo octaédrico e os estudos espectroeletróquímicos acompanhados por absorção UV-vis mostram apenas o desaparecimento do máximo de absorção a 380nm, mas não a formação do isômero meridional, como na fotólise.

Os resultados de eletrólise a potencial controlado acompanhados pelas técnicas espectroscópicas UV-vis, IV e RPE confirmam a geometria facial e a oxidação do complexo para Mn(II).

A característica que distingue o complexo *fac-im* dos demais complexos estudados na literatura^{20,22} é a presença de um ligante forte doador- σ como o imidazol e de um ligante quelante e rígido como a fenantrolina na esfera de coordenação. Isto permite que após oxidação de um elétron o centro metálico redistribua a densidade eletrônica até alcançar uma estrutura mais estável.

Os dados eletroquímicos obtidos até o momento permitem identificar um dos produtos da eletrólise oxidativa como sendo o *fac*-[Mn^{II}(CO)₃(fen^{•+})(im)]⁺. Não obtivemos dados que mostrem a formação de um composto com geometria meridional. Em relação ao complexo precursor a fenantrolina reduzida torna-se um melhor doador σ mas um pobre receptor π fazendo com que o par redox Mn(I)/Mn(II) deste novo produto formado ocorra a potenciais menores em relação ao complexo precursor.

Os processos de desprotonação induzidos eletroquimicamente tornam difícil determinar precisamente os potenciais de redução dos complexos estudados e, portanto obter valores confiáveis de $E^{1/2}$. Restringindo as oxidações para potenciais positivos faz com que a intensidade das duas primeiras oxidações permaneça estável, mas o aumento do número de ciclos em regiões mais negativas diminui a intensidade destes processos. A possibilidade de desprotonação do anel imidazólico sugere o mecanismo eletroquímico proposto nas equações 21 e 22 para os complexos estudados neste trabalho:



Vários trabalhos na literatura⁷¹ para complexos de Ru^{II} com ligantes do tipo imidazol e derivados descrevem alterações nas intensidades dos potenciais de oxidação similares as observadas em nosso trabalho e atribuem os diferentes processos redox aos diferentes estados de protonação dos ligantes imidazólicos estudados (pirazol, triazol etc.). Além do mais seria lógico esperar a saída de um próton após a oxidação do imidazol, isto restabeleceria sua propriedade σ -doadora.

5. CONCLUSÃO

As técnicas espectroscópicas (UV-vis, IV, RMN de H^1 , RPE) utilizadas durante este projeto possibilitaram detectar os intermediários radicalares presentes durante a irradiação com luz de 350 nm dos complexos de manganês (I) propostos para este trabalho. A capacidade dos radicais gerados em participar de reações de transferência de elétrons intermoleculares foi demonstrada pela excitação do complexo na presença dos receptores de elétrons MV^{2+} e metaloproteínas de Fe(III).

Os resultados obtidos fornecem a primeira observação direta de um radical de vida longa e estável apresentando o ligante imidazol na forma protonada ou desprotonada e abre a oportunidade para o desenvolvimento de blocos construtores para novos dispositivos moleculares.

6. PLANOS FUTUROS

A continuidade e extensão deste projeto para o envolvimento dos complexos estudados em sistemas (supra) moleculares capazes de realizar transferência seletiva de elétrons viabilizando o estabelecimento de novas frentes de trabalho em nossos laboratórios com aplicações importantes nos campos da medicina, biologia e nanomateriais. Estes novos estudos visam contribuir para a elucidação das reações de transferência de elétrons em metaloproteínas, para o desenvolvimento dos processos de transferência de elétrons no fotossistema II com respeito aos processos de armazenamento e liberação de energia, e adquirir conhecimento para gerar combustíveis solares ou promover a fixação de CO_2 .

7. REFERÊNCIAS

1. a) KALYANASUNDARAM, K.; GRAETZEL, M. E., Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds; Kluwer Academic Publishers: Boston, 1993.
2. ZHAN, W.; ALVAREZ, J.; CROOKS, R. M., Electrochemical Sensing in Microfluidic Systems Using Electrogenenerated Chemiluminescence as a Photonic Reporter of Redox Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, v.124, p.13265-13270, 2002.
3. BALZANI, V. JURIS, A. Photochemistry and photophysics of Ru(II)-polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent development, *Coord. Chem. Rev.*, v.211, p.97-115, 2001.
4. WELTER, S. ; BRUNNER, K. ; HOFSTRAAT, J. W. ; DE COLA, L., Electroluminescent device with reversible switching between red and green emission, *Nature*, v. 421, p.54-57, 2003.
5. a) HARRIMAN, A. ; ZIESSEL, R. Building photoactive molecular-scale wires, *Coord. Chem. Rev.* v.171, p.331-339, 1998.
6. BALZANI, V.; CREDI, A. ; RAYMO, F. M. ; STODDART, J. F. Artificial Molecular Machines, *Angew. Chem. Int. Ed.* v.39, p.3348-3391, 2000.
7. BUSBY, M. ; GABRIELSSON, A. ; MATOUSEK, P. ; TOWRIE, M. ; DI BILIO, A. J.; GRAY, H. B.; VLCEK, A. Excited-State Dynamics of *fac*-[Re^I(L)(CO)₃(phen)]⁺ and *fac*-[Re^I(L)(CO)₃(5-NO₂-phen)]⁺ (L = Imidazole, 4-Ethylpyridine; Phen = 1,10-Phenanthroline) Complexes, *Inorg. Chem.*, v.43, p.4994-5002, 2004.
8. a) VILLEGAS, J. M.; STOYANOV, S. R.; HUANG, W.; RILLEMA, D. R. Photophysical, Spectroscopic, and Computational Studies of a Series of Re(I) Tricarbonyl Complexes Containing 2,6-Dimethylphenylisocyanide and 5- and 6-Derivatized Phenanthroline Ligands, *Inorg. Chem.*, v.44, p.2297-2307, 2005.

9. DI BILIO A. J., CRANE B. R., WEHBI W. A, KISER C. N., ABU-OMAR M. M., CARLOS R. M., RICHARDS J. H., WINKLER J. R., GRAY H. B.; Properties of Photogenerated Tryptophan and Tyrosyl Radicals in Structurally Characterized Proteins Containing Rhenium(I) tricarbonyl diimines, v.123, p. 3181-3182, 2001.
10. TAKEDA H., KOIKE K., INOUE H., ISHITANI O., Development of an Efficient Photocatalytic System for CO₂ Reduction Using Rhenium(I) Complexes Based on Mechanistic Studies, *J. Am. Chem. Soc.*, , v.130, p.2023-2031, 2008.
11. VITES, J. C.; LYMAN, M. M.; Manganese 1994, *Coord. Chem. Rev.*, v.162, p.275-304, 1997.
12. McAULIFFE, C.A.; GODFREY, S. N. M.; WATKINSON, M. *Encyclopedia of Inorg. Chem.* New York, John Wiley, 1995, v.4.
13. ATKINS, P.; JONES, L. *Principios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 1.ed, Porto Alegre, Bookman, 2001.
14. SHRIVER, D .F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*. 2.ed. Oxford, 1994.
15. GRAY, H. B.; BILING, E.; WOJCICKI, A.; FARONA, A. Electronic Structures and Reactivities of Mn(CO)₅X Complexes, *Can. J. Chem.*, v.41, p.1281, 1963.
16. BROWN, T. L.; BERRY, A. Kinetics of the Exchange of Carbon-13 Monoxide with Manganese Pentacarbonyl Bromide, *Inorg. Chem.*, v.11, p.1165-1170, 1972.
17. JOLLY, W. L. The Use of Core Binding-energies in the Assignment of the Ultraviolet Photoelectron-spectra of the Manganese Pentacarbonyl Halides, *J. Phys. Chem.*, v.87, p.26,27, 1983.

18. PAN, X.; PHILBIN, C. E.; CASTELLANI, M. P.; TYLER, D. R., Photochemistry of Organometallic Halide Complexes. Mechanisms for the Formation of Ionic Products, *Inorg. Chem.*, v.27, p.671-676, 1988.
19. ABEL, E. W.; WILKINSON, G. Carbonyl Halides of Manganese and Some Related Compounds, *J. Chem. Soc.*, p.1501-1505, 1959.
20. ROSA, A.; RICCIARDI, G.; BAERENDS, E.J.; STUFKENS, D. J., Metal to Ligand Charge Transfer Photochemistry: Homolysis of the Mn-Cl Bond in the *mer*-Mn(Cl)(CO)₃(α -diimine) Complex and its Absence in the *fac*-isomer, *Inorg. Chem.*, v.37, p.6244-6254, 1998.
21. BOND, A. M.; COLTON, R.; GABLE, R. W.; MACKAY, M. F.; WALTER, J. N. Synthetic, Spectroscopic and Electrochemical Studies of the Isomerically-Rich [M(CO)₂(P₂P')X]⁺⁰ (M= Mn, Re; X= Cl, Br; P₂P' = η^3 -Ph₂ P(CH₂)₂P(Ph)(CH₂)₂PPh₂) System: Structural Characterization of a Novel Pair of Diastereoisomers of *cis,mer*-Re(CO)₂(P₂P')Cl, *Inorg. Chem.*, v.36, p.1181-1193, 1997.
22. ROSSENAAR, B. D., HARTL, F.; STUFKENS, D. J.; AMATORE, C.; MAISONHAUTE, E.; VERPEAUX, J. N. Electrochemical Studies of *fac*-[Mn(X)(CO)₃(iPr-DAB)]ⁿ (n= 0, X= Br, Me, Bz; n= +1, X= THF, MeCN, nPrCN, P(OMe)₃; iPr-DAB= 1,4-Diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadiene) at Variable Temperatures: Relation between Electrochemical and Photochemical Geration of [Mn(CO)₃(α -diimine)]⁺, *Organomet.* v.16, p.4675-4685, 1997.
23. BOND, A. M.; GRABARIC, B. S.; GRABARIC, Z. Kinetic and Thermodynamic Study of Reactions of some Substituted Manganese (I) and Manganese (II) Tricarbonyl Complexes Using Espectrophotometric and Electrochemical techniques. *Inorg. Chem.*, v.17, p.1013-1018, 1978.

24. BOND, A. M.; COLTON, R.; McCORMICK, M.J. Investigation of Isomerization and Oxidation-reduction Reactions of Halotricarbonylbis(diphenylphosphino) methanemanganese (I) Complexes Using Chemical and Electrochemical Techniques. *Inorg. Chem.*, v.16, p.155-159, 1997.
25. ANGELICI, R.J.; BASOLO, F.; POE, A. J. Metal Carbonyls. VI. Isomerism of Disubstituted Manganese Pentacarbonyl Bromide., *J. Am. Chem. Soc.*, v.85, p.2215-2222, 1963.
26. REIMANN, R. H.; SINGLETON, E. New diphosphine-substituted carbonyl complexes of manganese, *J. Organomet. Chem.*, v.38, p.113-115, 1972.
27. STOR, G.J.; MORRISON, S.L.; STUFKENS, D.J.; OSKAM, A., The Remarkable Photochemistry of *fac*-XMn(CO)₃(α -diimine) (X = Halide): Formation of Mn₂(CO)₆(α -diimine)₂ via the *mer* Isomer and Photocatalytic Substitution of X- in the Presence of PR₃, *Organom.*, v.13, p.2641-2650, 1994.
28. STUART, B. Modern Spectroscopy. New York, John Wiley & Sons, 1996, p.98.
29. LEE, J. D. Química Inorgânica, Um Novo Texto Conciso, 3^a ed. São Paulo, Edgar Blucher, 1977, p.425.
30. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, C.T; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; 3^a ed.; Editora Guanabara; Rio de Janeiro, 1979.
31. KAESZ, H. D.; BAU, R.; HENDRICHSON, D.; SMITH, J. M., Spectroscopic Studies of Isotopically Substituted Metal Carbonyls. I. Vibrational Analysis of Metal Pentacarbonyl Halides, *J. Am. Chem. Soc.*, v.89, p.2844-2851, 1967.

32. TURRO, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin, Menlo Park, cap. 3,4,5,6 e 9, 1979.
33. FERRAUDI, G. J., *Elements of Inorganic Photochemistry*, Willey Interscience, New York, cap. 4, 1985.
34. ORCHIN, M; JAFFÉ, H. H., *Symmetry, Orbitals and Spectra (S.O.S.)*, Willey, Interscience, New York, cap.8 e 11, 1971.
35. LEVER, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, New York, cap.4, 1985.
36. FORD, P. C.; PETERSEN, J.D.; HINTZEE, R. E.; Photochemistry of hexacoordinate complexes of the heavier transition metals, *Coord. Chem. Rev.*, v.14, n.1, p.67-105, 1974.
37. FIGGS, B. N. *Introdution to Ligand Fields*, Willey Interscience, New York, cap.7, 1966.
38. JORGENSEN, C. K., *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, Elsevier, New York, 1971.
39. BALZANI, V.; CARASSITI, V., *Photochemistry of Coordenation Compounds*, Academic Press, London, cap.5, 1970.
40. FORD, P. C.; STUERNER, D. H.; McDONALD, D. P., Photochemical Reaction Pathways of Pentaammineruthenium(II) Complexes., *J. Am. Chem.Soc.*, v.91, p. 6209, 1969.
41. GEOFFROY, L. G., *Organometallic Photochemistry*, Londres, Academic Press, 1979, p.89.

42. RABEK, J. F., *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, John Wiley & Sons, New York, N. Y., 1982.
43. MANDAL, K.; PEARSON, T.D.; DEMAS, J. N., Singlet Energy Transfer from the Charge Transfer Excited State of tris (2,2'-bipyridine) Ruthenium (II), *J. Chem. Phys.*, v. 73, p. 2507-2509, 1980.
44. BIGNOZZI, C. A.; ROFFIA, S., SCANDOLA, F., Intervalence Transfer in Cyano-bridged Bi- and Trinuclear Ruthenium Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, p.1644-1651, 1985.
45. BALZANI, V.; MOGGI, L.; MANFRIM, M. F.; BOLLETA, F., Quenching and Sensitization Processes of Coordination Compounds, *Coord. Chem. Rev.*, v.15, p.321-433, 1975.
46. BALZANI, V.; BOLLETA, F.; GANDOLFI, M. T., MAESTRI, M., Bimolecular Electron Transfer Reactions of the Excited States of Transition Metal Complexes, *Top. Curr. Chem.*, v.75, p.1-64, 1978.
47. FORD, P. C.; *Rev. Chem. Int.*, v.2, p.267, 1979. b) FORD, P. C., The ligand field Photosubstitution Reactions of d^6 Hexacoordinate Metal Complexes, *Coord. Chem. Rev.*, v.44, p.61, 1982.
48. PORTER, G. B., *Introduction to Inorganic Photochemistry: Principles and Methods (SOA-Photochemistry)*. *J. Chem. Ed.*, v.60, p.785, 1983.
49. ADAMSOM, A. W., Photochemistry of Complex Ions. IV. Role of Quartet Excited States in the Photochemistry of Chromium(III) Complexes, *J. Phys. Chem.*, v. 71, p.798-808, 1967.
50. VANQUICKENBORNE, L. G.; CEULEMANS, A., Ligand-field Models and the Photochemistry of Coordination Compounds, *Coord. Chem. Rev.*, v.48, p.157-202, 1983.

51. SKIBSTED, L. H., Photoisomerization of Rhodium (III) Amine Complexes. The Deduction of an Excited State Reaction Mechanism, *Coord. Chem. Rev.*, v.94, p.151-179, 1989.
52. MALOUF, G., FORD, P. C., Photochemistry of the Ruthenium(II) Ammine Complexes, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-X})^{2+}$. Variation of Systemic Parameters to Modify Photochemical Reactivities, *J. Am. Chem. Soc.*, v.99, p.7213, 1977.
53. PETERSEN, J. D.; WATTS, R. J., FORD, P.C., Photochemical and Photophysical Properties of Rhodium(III) Complexes. Aquation and Luminescence resulting from Ligand Field Excitation of Pentaamminerhodium(III) Complexes, $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$, *J. Am. Chem. Soc.*, v.98, p.3188-3194, 1976.
54. DURANTE, V. A.; FORD, P. C., Flash Photolysis Studies of Ruthenium(II)-Ammine Complexes. 1. Transient Intermediates in the Photolysis of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py-X}_2^+$ and their Relationship to Photosubstitution Pathways, *Inorg. Chem.*, v.18, p.588-593, 1979.
55. WINKLER, J. R.; NIETZEL, T.L.; CREUTZ, C.; SUTIN, N., Direct Observation of Metal-to-ligand Charge-transfer (MLCT) Excited States of Pentaammineruthenium(II) Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, v.109, p.2381-2392, 1987.
56. CHUNG, Y. C.; LEVENTES, N.; WAGNER, P. J., LEROI, G. E., Resonance Raman spectra of ground and low-lying excited states of ruthenium(II) pentaammine pyridine derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, p.1414-1416, 1985.
57. MILLER, J. E.; DI BILIO, A. J. ; WEHBI, W. A.; GREEN, M. T.; MUSETH, A.K.; RICHARDS, J. R.; WINKLER, J. R.; GRAY, H. B.; Electron Tunneling in Rhenium-modified *Pseudomonas Aeruginosa* Azurins, *Biochem. Biophys. Acta-Biochem.*, v.1655, p.59-63, 2004.

58. J. NITSCHKE, S.P.; SCHMIDT, W.C.; TROGLER., Properties of (trifluoromethanesulfonato)pentacarbonylmanganese(I) and -Rhenium(I). Reactions in Superacid Solvents, *Inorg. Chem.*, v.24, p.1972-1978, 1985.
59. WINTER, J.A.; CARUSO D., Sheperd R.E.; Influence of Pentaamminechromium(III) on the Acidity of Coordinated Imidazoles and Pyrazole, *Inorg. Chem.*, 27, p.1086-1089, 1988.
60. CARRIEDO, G. A.; CRESPO, M. C.; RIEIRA, V., Synthesis of mono and binuclear carbonyl complexes of manganese with cyanide or thiocyanate ligands. X-ray crystal structure of $[\{\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\}_2(\mu\text{-CN})]\text{PF}_6$, *Inorg. Chim. Acta*, v.121, p.191-198, 1986.
61. a) BRENNEMAN, G.L.; CHIPMAN, D. M.; GALLES, C. J.; JACOBSON, R. A. The Crystal Structure of the Monoclinic Form of $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{CONHCH}_3)$, *Inorg. Chim. Acta*, v.3, p.447-450, 1969.
62. VALIN, M. L.; MOREIRAS, D., Structure of cis-cis-(tert-Butylisocyanide)dicarbonyl(1,10-phenantroline)(phenylisocyanide)manganese(I) Perchlorate, $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_9\text{N})(\text{C}_7\text{H}_5\text{N})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{ClO}_4]$, *Acta Cryst.*, v.41, p.1312-1314, 1985.
63. KOKKES, M.W.; DE LANGE, W.G.J.; STUFKENS, D.J.; OSKAM A.; Photochemistry of Metal-Metal Bonded Complexes III. MLCT Photolysis of $(\text{CO})_5\text{MM}'(\text{CO})_3(\alpha\text{-Diimine})$ (M,M'=Mn, Re) in 2-ME-THF and THF at 293-K – Evidence of Photocatalytic Formation of $[(\text{Mn}(\text{CO})_3(\alpha\text{-Diimine})(\text{P}(\text{N-Bu})_3))]^+[\text{M}(\text{CO})_5]^-$ upon Photolysis in the Presence of $\text{P}(\text{N-Bu})_3$, *J.Organomet. Chem.* v.294, p.59-73, 2005.
64. STOR G.J., STUFKENS D.J., VERNOOIJIS P., BAERENDS E.J., FRAANJE J., GOULBITZ K., X-ray Structure of fac- $\text{IMn}(\text{CO})_3(\text{bpy})$ and Electronic Structures and Transitions of the Complexes fac- $\text{XMn}(\text{CO})_3(\text{bpy})$ (X = Cl, I) and mer- $\text{ClMn}(\text{CO})_3(\text{bpy})$, *Inorg. Chem.*, v.34, p.1588-1594, 1995.

65. BANDYOPADHYAY, B.N., HARRIMAN, A., Photoreduction of 1,10-phenanthroline, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, v.73, p.663-674, 1977.
66. RIEM, R. H.; MCLACHLAN, A.; CORAOR, G. R.; URBAN, E. J. Flash Photolysis of a Substituted Hexaarylbiimidazole and Reactions of the Imidazolyl Radical, *J. Org. Chem.*, v. 36, p. 2272-2275, 1971.
67. WATANABE T.; HONDA, K.; Measurement of the Extinctions Coefficient of the Methyl Viologen Cation Radical and the Efficiency of its Formations by Semiconductor Photocatalysis, *J. Phys. Chem.*, v.86, p.2617-2619, 1982.
68. COTTON, F. A.; KRAIHZANZEL, C. S., Vibrational Spectra and Bonding in Metal Carbonyls. I. Infrared Spectra of Phosphine-substituted Group VI Carbonyls in the CO Stretching Region, *J. Am. Chem. Soc.*, v.84, p.4432-4438.
69. DATTELBAUM, D. M.; OMBERG, K. M.; SCHOONOVER, R. L.; MEYER, T.J. Application of Time-Resolved Infrared Spectroscopy to Electronic Structure in Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States, *Inorg. Chem.*; v.41, p.6071-6079, 2002.
70. (a) EKLUND, J. C.; BOND, A.M.; HUMPHREY, D. G.; MAHON, P. J.; WALTER, J. N. Elucidation of the Wide Range of Reaction Pathways That Accompany the Electrochemical Oxidation of *cis,mer*-[Mn(CO)₂(η^1 -dpm)(η^2 -dpm)X] (dpm = Ph₂PCH₂PPh₂; X = Cl, Br), *Inorg. Chem.*; v.38, p.2005-2011, 1999.
71. (a) TURRÓ, C.; CHUNG, Y. C.; LEVENTIS, N.; KUCHENMEISTER, M. E.; WAGNER, P. J.; LEROI, G.E. Resonance Raman Spectrum of the Phenanthroline Anion: Implications on Electron Delocalization in the MLCT Excited State of Ru(phen)₃²⁺, *Inorg. Chem.*, v.35, p.5104-5106, 1996.

8. Anexos

A1. Fotos.

A1.1. Cella de infravermelho para espectroeletróquímica em solução.



A1.2. Cella de UV-vis para espectroeletróquímica.

.



A1.3. Reator fotoquímico



A1.4. Cella de UV-vis para os experimentos com metaloproteínas



A2. Figuras

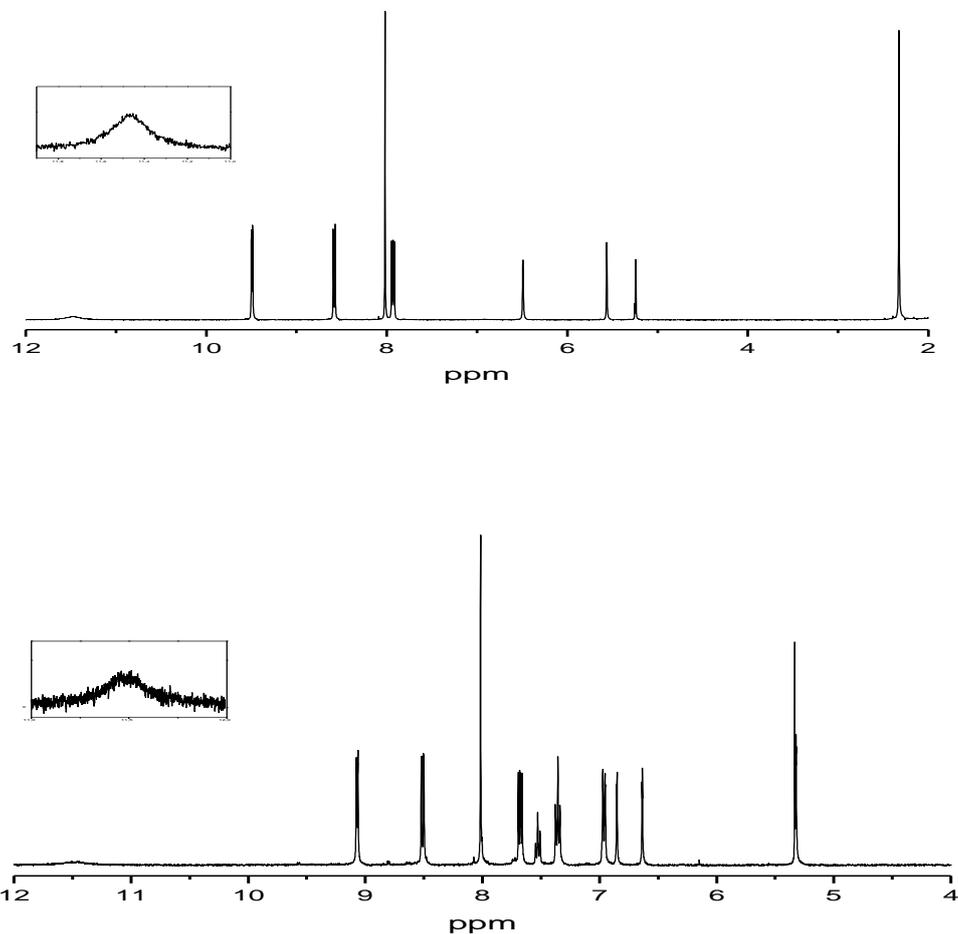


FIGURA 29. RMN de H^1 , feitos em CD_2Cl_2 para os complexos $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{CH}_3\text{im})]^+$ e $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{C}_6\text{H}_5\text{im})]^+$, respectivamente.

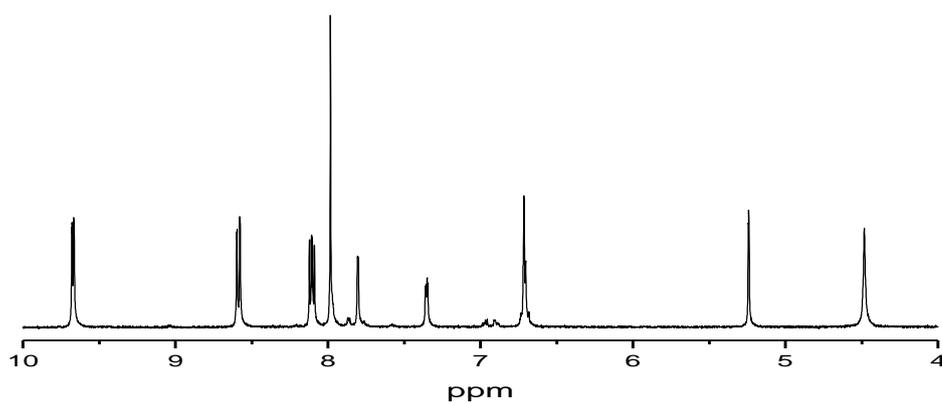
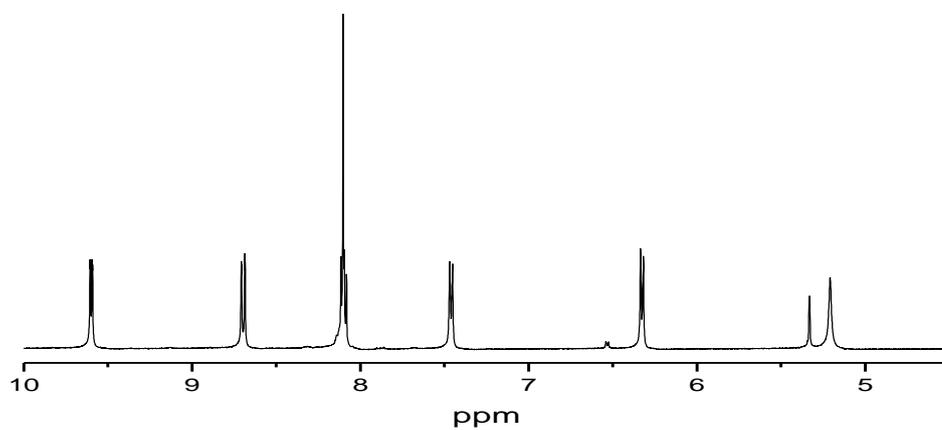


FIGURA 30. RMN de H^1 , feitos em CD_2Cl_2 para os complexos $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(4\text{apy})]^+$ e $\text{fac-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(3\text{apy})]^+$, respectivamente.

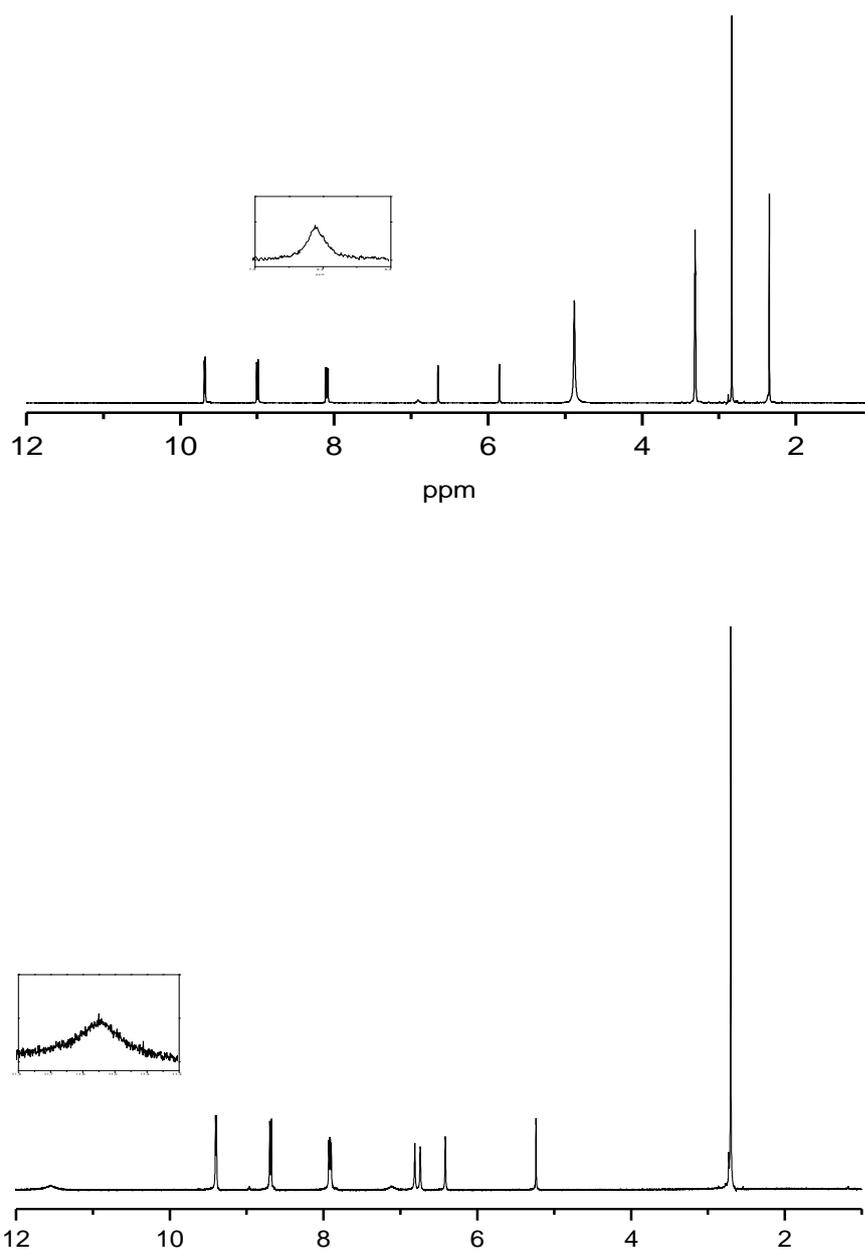


FIGURA 31. RMN de H^1 do complexo fac - $[Mn(CO)_3(5,6-fen)(CH_3im)]^+$ em CD_3OD e do fac - $[Mn(CO)_3(5,6-fen)(im)]^+$ em CD_2Cl_2 .

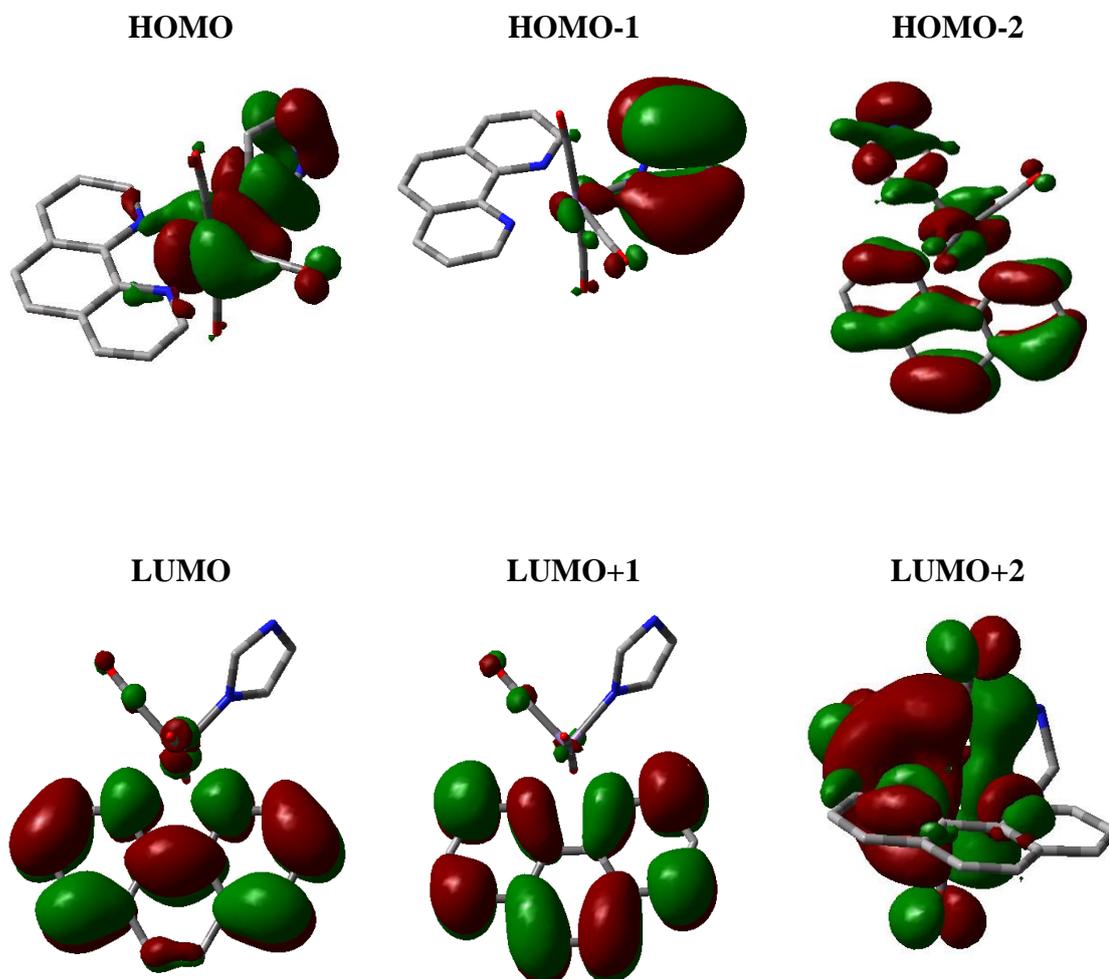


FIGURA 32. Superfícies de contorno para os orbitais moleculares do complexo $mer-[Mn(CO)_3(fen)(im)]^+$.

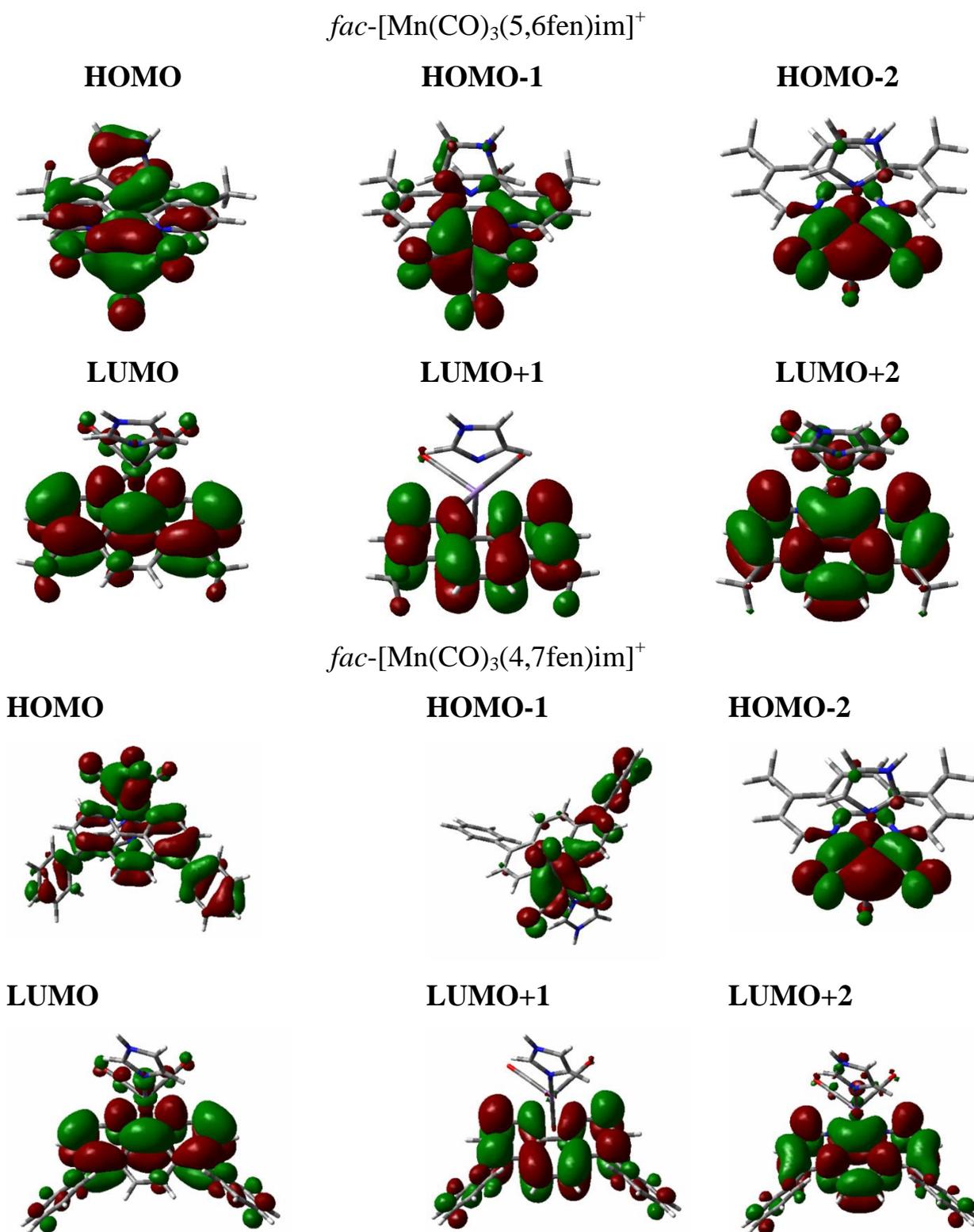
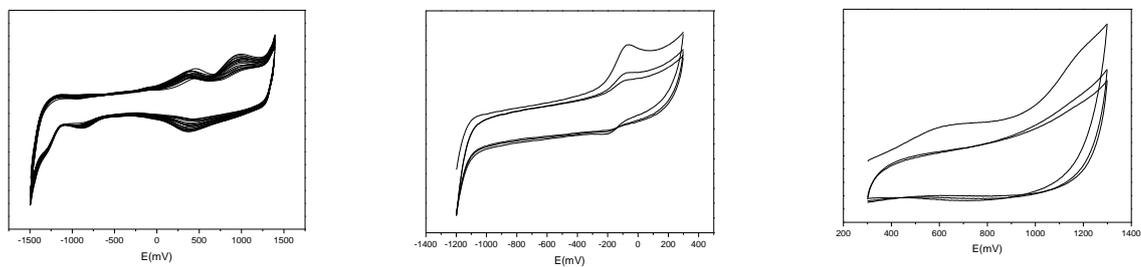


FIGURA 33. Superfícies de contorno para os orbitais moleculares dos complexos $fac-[Mn(CO)_3(5,6fen)im]^+$ e $fac-[Mn(CO)_3(4,7fen)(im)]^+$.

A



B

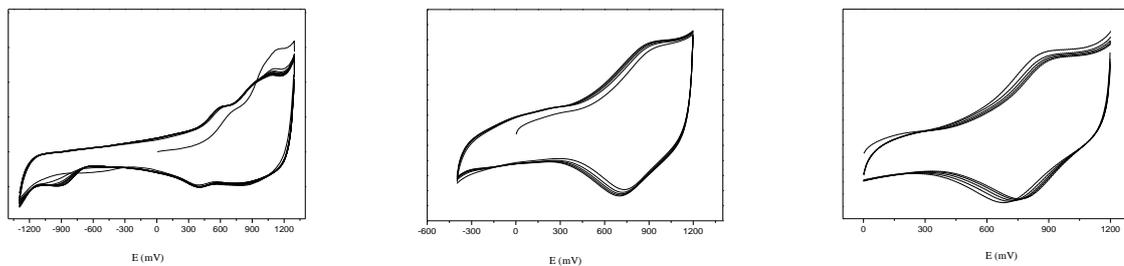


FIGURA 34. Voltamogramas cíclicos obtidos para os complexos em CH_2Cl_2 ($[\text{Mn}] \sim 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA) (A) *fac*-4apy (B) *fac*-3apy.

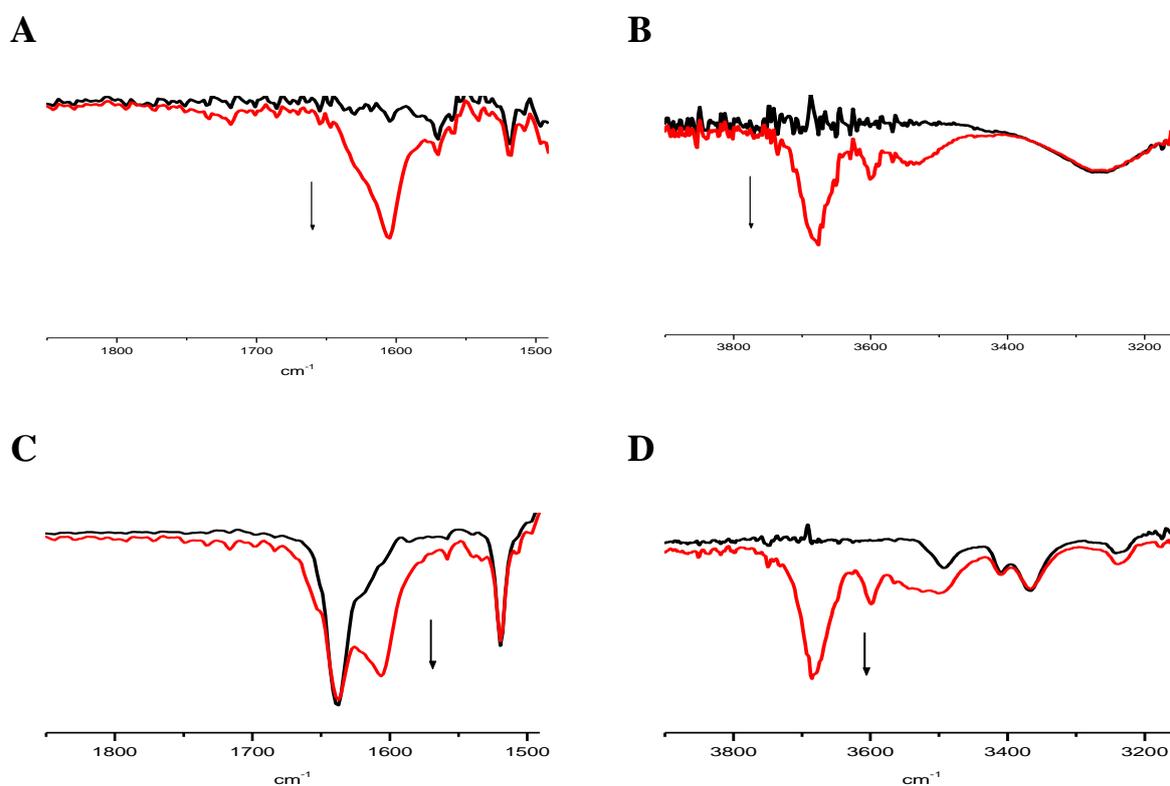


FIGURA 35. Espectros de infravermelho da primeira e última medida da espectroeletróquímica, em CH_2Cl_2 por 6 horas para os complexos $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(\text{CH}_3\text{im})]^+$ (A e B) e $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{fen})(4\text{-apy})]^+$ (C e D) nas regiões de $1900\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ e $3900\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$.

A.3. Tabelas

Análise das Estruturas Cristalinas:

Os cristais coletados foram montados em um capilar de Lindermann e colocados no raio de um difratometro CCD Enraf-Nonius Kappa. Os parâmetros cristalinos e condições e refinamento são mostradas nas Tabelas 14 e 15.

O complexo *fac*-**CH₃im** apresenta estrutura cristalina similar ao complexo *fac*-**im**, com grupo espacial e sistema cristalino (P21/c e monoclinico) os quais são influenciados pelo meio coordenante do íon triflato. Os orbitais de fronteira LUMO atribuídos aos orbitais π do ligante fenantrolina no complexo *fac*-**im** também estão presentes no complexo *fac*-**CH₃im** mesmo considerando que as energias correspondentes diferem.

TABELA 15. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura para *fac*-[Mn(CO)₃(fen)im]⁺.

Formula Empírica	Mn S F ₃ O ₆ N ₄ C ₁₉ H ₁₂
Peso Molecular	536.33
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c
Dimensões da célula unitária	$a = 14.1100(3) \text{ \AA}$ $b = 11.4660(3) \text{ \AA}$ $\beta = 112.5750(10)^\circ$ $c = 14.2850(3) \text{ \AA}$
Volume	2134.02(8) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1.669 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0.788 mm ⁻¹
F(000)	1080
Tamanho do cristal	0.037 x 0.122 x 0.224 mm ³
Intervalo θ para coleta de dados	3.09 to 26.39°.
Variações nos Parâmetros h, k, l	$-17 \leq h \leq 17, -14 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 17$
Reflexões coletadas	14665
Reflexões independentes	4366 [R(int) = 0.0751]
Integralidade theta = 26.39°	99.8 %
Correção da absorção	Gaussian
Transmissões max. e min.	0.78 and 0.69
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Computação ^a	COLLECT ² , HKL Denzo and Scalepack ³ SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁵
Dado / restrições / parâmetros	4366/ 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	1.003
Índice final R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1062
Índice R (todos os dados)	R1 = 0.0706, wR2 = 0.1174
Largest diff. peak and hole	0.680 e -0.449 e.Å ⁻³

^a Coleta de dados, processamento de dados, estrutura em solução e refinamento da estrutura.

TABELA 16. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura para *fac*- [Mn(CO)₃(fen)(CH₃im)]⁺.

Formula Empírica	Mn S F ₃ N ₄ C ₂₀ H ₁₄ O ₆
Peso Molecular	550.35
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclinico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n
Dimensões da célula unitária	$a = 11.376 \text{ Å}$ $b = 13.475 \text{ Å}$ $\beta = 93.77^\circ$ $c = 14.492 \text{ Å}$
Volume	2216.7 Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1.649 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0.761 mm ⁻¹
F(000)	1112
Tamanho do Cristal	0.175 x 0.222 x 0.271 mm ³
Intervalo θ para coleta de dados	3.02 to 27.49°.
Variações nos Parâmetros h, k, l	$-14 \leq h \leq 14, -16 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$
Reflexões coletadas	15998
Reflexões independentes	5050 [R(int) = 0.0556]
Integralidade theta = 27.49°	99.4 %
Correção da absorção	Gaussian
Transmissão max. e min.	0.78 and 0.69
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Computing ^a	COLLECT ² , HKL Denzo and Scalepack ³ SHELXS-97 ⁴ , SHELXL-97 ⁵
Dado / restrições / parâmetros	5050 / 0 / 322
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Índice final R [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0460, wR2 = 0.1113
Índice R (todos os dados)	R1 = 0.0890, wR2 = 0.1313
Largest diff. peak and hole	0.433 e -0.411 e.Å ⁻³

^a Coleta de dados, processamento de dados, estrutura em solução e refinamento da estrutura

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)