

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**VANESSA FERREIRA SILVA**

**SÍNTESE E INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO FOTOQUÍMICO DE UM  
COMPLEXO TRICARBONÍLICO DE Mn(I) COM O LIGANTE  
2-(2 PIRIDIL)BENZIMIDAZOL**

**UBERLÂNDIA**

**2025**

**VANESSA FERREIRA SILVA**

**SÍNTESE E INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO FOTOQUÍMICO DE UM  
COMPLEXO TRICARBONÍLICO DE Mn(I) COM O LIGANTE  
2-(2 PIRIDIL)BENZIMIDAZOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao curso de Graduação em Química Industrial  
do Instituto de Química da Universidade  
Federal de Uberlândia, como requisito para  
obtenção do título de Bacharel em Química  
Industrial.

**Orientador:** Prof. Dr. Antonio Otavio de  
Toledo Patrocínio

**UBERLÂNDIA**

**2025**

**VANESSA FERREIRA SILVA**

**SÍNTESE E INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO FOTOQUÍMICO DE UM  
COMPLEXO TRICARBONÍLICO DE Mn(I) COM O LIGANTE  
2-(2 PIRIDIL)BENZIMIDAZOL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao curso de Graduação em Química Industrial  
do Instituto de Química da Universidade  
Federal de Uberlândia, como requisito para  
obtenção do título de Bacharel em Química  
Industrial.

Uberlândia, 27 de junho de 2025

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Antonio Otavio de Toledo Patrocínio

(Orientador- UFU)

---

Prof. Dr. Gustavo Von Poelhsitz

(UFU)

---

Prof. Dr. Wendell Guerra

(UFU)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar ao meu lado, me guiar, me dar forças para continuar, por atender minhas preces e nunca me desamparar.

Aos meus pais Vanusa e Marcos, que sempre me apoiaram em todas as decisões e estiveram ao meu lado durante toda essa caminhada, trazendo palavras de conforto e apoio. Vocês são essenciais na minha vida.

Aos meus irmãos, Marcos Jr. e Matheus, por todo o incentivo, inspiração e compreensão.

À Lorrainy e Agnes, por darem leveza e amor aos momentos que precisei.

Ao Ivan, por sempre me incentivar a ser melhor, me escutar, aconselhar durante os momentos difíceis e comemorar comigo durante os momentos bons. Você me inspira em todos os aspectos.

Ao Prof. Dr. Antonio Otavio por toda compreensão, paciência, incentivo e apoio. Seu amor pela ciência me inspira.

Ao Marcos Eduardo, por todos os ensinamentos e conhecimentos compartilhados, pelo apoio e paciência, por sempre sanar minhas dúvidas e me incentivar nessa trajetória.

À minha melhor amiga Andréa, por sempre me escutar com paciência e me aconselhar com sabedoria, em todos os momentos da minha vida, desde sempre.

Aos meus amigos da UFU: Ana Paula, Milena e Cícero pela companhia nos dias bons e nos difíceis, por me escutarem, me aconselharem, pelas risadas e por deixarem os dias mais leves.

Aos colegas de laboratório, por ajudarem sempre que necessário.

A presença e apoio de cada um contribuiu para que eu chegasse a esse momento. Todo o meu amor e gratidão a todos.

## RESUMO

Este trabalho relata a síntese e estudo do comportamento fotoquímico de um complexo de Mn(I) contendo o ligante 2-(2-piridil)benzimidazol (pbiH). Este complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br], foi sintetizado e caracterizado quanto às suas propriedades estruturais, eletrônicas e eletroquímicas por meio das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e ultravioleta-visível (UV-Vis) e voltametria cíclica. Além disso, o trabalho apresenta estudos do comportamento fotoquímico dos complexos *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] e *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup> por meio das técnicas UV-Vis e FTIR. O estudo em questão possibilitou a atribuição do mecanismo fotoquímico para o complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] em acetonitrila sob irradiação de luz UV mostrando que este complexo sofre labilização do ligante CO e, na presença de solventes coordenantes, a entrada do solvente na esfera de coordenação do complexo quando este é submetido a fotólise.

**Palavras-chaves:** Manganês(I), complexos tricarbonílicos, fotoquímica, espectroscopia molecular, monitoramento *in-situ*.

## ABSTRACT

This work reports the synthesis and study of the photochemical behavior of a Mn(I) complex containing the ligand 2-(2-pyridyl)benzimidazole (pbiH). The complex *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] was synthesized and characterized in terms of its structural, electronic, and electrochemical properties using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H NMR), infrared absorption spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and cyclic voltammetry. Furthermore, this work presents photochemical behavior studies of the complexes *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] and *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> using UV-Vis and FTIR techniques. The study allowed the assignment of the photochemical mechanism of the *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] complex in acetonitrile under UV light irradiation, showing that this complex undergoes CO ligand labilization and, in the presence of coordinating solvents, allows solvent molecules to enter the coordination sphere upon photolysis.

**Keywords:** Manganese(I), tricarbonyl complexes, photochemistry, molecular spectroscopy, *in-situ* monitoring.

## Lista de Figuras

Figura 1- Mecanismo de oxi/redução proposto na literatura para os complexos de Mn-bpy em meio orgânico. ....	15
Figura 2 - Processos fotoquímicos para o <i>fac</i> -[Mn(bpy(CO <sub>3</sub> )Br] na presença de solventes coordenantes ou menos coordenantes conforme relatado por Vlček. ....	16
Figura 3 – Rota sintética do complexo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)Br] .....	17
Figura 4. Espectro de <sup>1</sup> H- RMN em acetona d <sup>6</sup> do ligante livre (pbiH) 400 mHz. ....	21
Figura 5. Espectro de <sup>1</sup> H- RMN em acetona d <sup>6</sup> do complexo Mn-pbiH, 400 mHz. ....	22
Figura 6. Espectros de FTIR do complexo <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)Br] e do ligante pbiH.....	25
Figura 7. Espectro de absorção na região do UV-vis do ligante pbiH e do complexo Mn-bpiH em acetonitrila a 298 K.....	27
Figura 8. Voltamograma do ligante pbiH e complexo Mn-pbiH em solução 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de TBAPF <sub>6</sub> em acetonitrila anidra. Velocidade de varredura de 100 mV s <sup>-1</sup> .....	29
Figura 9. Voltamograma dos complexos Mn-pbiH e Mn-bpy com velocidade de varredura de 100 mV. s <sup>-1</sup> em solução 0,1 mol.L <sup>-1</sup> de TBAPF <sub>6</sub> como eletrólito suporte e sob atmosfera de Argônio.....	30
Figura 10. Espectro de absorção no UV-Vis do complexo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)Br] em acetonitrila sob fotólise em 365 nm.....	31
Figura 11. Espectros de UV-Vis obtidos durante a fotólise do complexo Mn-pbiH e do solvento complexo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)(CH <sub>3</sub> CN)] <sup>+</sup> .....	33
Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo Mn-pbiH em acetonitrila durante a fotólise em 365 nm. ....	34
Figura 13. Comparação entre o solvento complexo inicial e a espécie b formada durante fotólise do complexo Mn-pbiH. ....	35
Figura 14. Mecanismo de labilização do ligante CO e entrada do solvente CH <sub>3</sub> CN. ....	36
Figura 15. Espectros de absorção na região do Uv-vis do solvento complexo <i>fac</i> -(Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>(ax)</sub> submetido à fotólise em 365 nm.....	36
Figura 16. Espectros de absorção na região do infravermelho do solvento complexo <i>fac</i> -[(Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)(CH <sub>3</sub> CN) <sub>(ax)</sub> ] <sup>+</sup> sem fotólise (A) e irradiado por 360 s sob luz em 365 nm (B), respectivamente. ....	37
Figura 17. Reação de fotosubstituição do solvento complexo <i>fac</i> -[Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)(CH <sub>3</sub> CN)] <sup>+</sup> .....	38
Figura 18. Comparação dos complexos Mn-pbiH e solvento complexos fotolisados.....	38
Figura 19. Comportamento fotoquímico do complexo Mn-pbiH em acetonitrila sob irradiação de $\lambda = 365$ nm.....	39
Figura 20. Espectro de fotólise na região do infravermelho do complexo Mn-pbiH em THF. 40	

Figura 21. Comportamento fotoquímico do complexo Mn-pbiH em THF sob irradiação de  $\lambda=$   
365 nm.....40

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>14</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>17</b>
<b>    2.1 Objetivos específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>3. 3. Materiais e métodos.....</b>	<b>18</b>
3.1.1 Síntese do complexo <i>fac</i> -tricarbonil(bromo)(2-(2 piridil)benzimidazol)manganês(I) <i>fac</i> - [Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)Br] (Mn-pbiH) .....	18
3.1.2 Síntese do complexo Trifluorometsulfonato de <i>fac</i> -tricarbonil(acetonitrilo) (2-(2 piridil)benzimidazol)manganês(I) - [Mn(CO) <sub>3</sub> (pbiH)CH <sub>3</sub> CN]CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> (Mn-pbiH-CH <sub>3</sub> CN) .....	18
<b>    3.2 Aparelhagem e técnicas experimentais .....</b>	<b>19</b>
3.2.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis .....	19
3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) no estado sólido. .	19
3.2.3 Espectrofotoquímica no UV-Vis.....	19
3.2.4 Espectrofotoquímica no infravermelho .....	19
3.2.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H – RMN .....	19
3.2.6 Voltametria cíclica .....	20
<b>    3.3 Tratamento de dados .....</b>	<b>20</b>
3.3.1 Determinação da absorvidade molar do complexo .....	20
<b>4. Resultados e discussão.....</b>	<b>21</b>
<b>    4.1. Caracterização estrutural .....</b>	<b>21</b>
4.1.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup> H – RMN .....	21
4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FTIR .....	24
<b>    4.2. Caracterização eletrônica e eletroquímica .....</b>	<b>26</b>
4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis .....	26
<b>    4.2.2 Voltametria Cíclica .....</b>	<b>28</b>
<b>    4.3. Estudos fotoquímicos.....</b>	<b>31</b>
4.3.1 Comportamento fotoquímico do complexo Mn-pbiH .....	31

<b>5. Conclusão .....</b>	<b>41</b>
<b>6. Referências bibliográficas.....</b>	<b>42</b>

## 1. Introdução

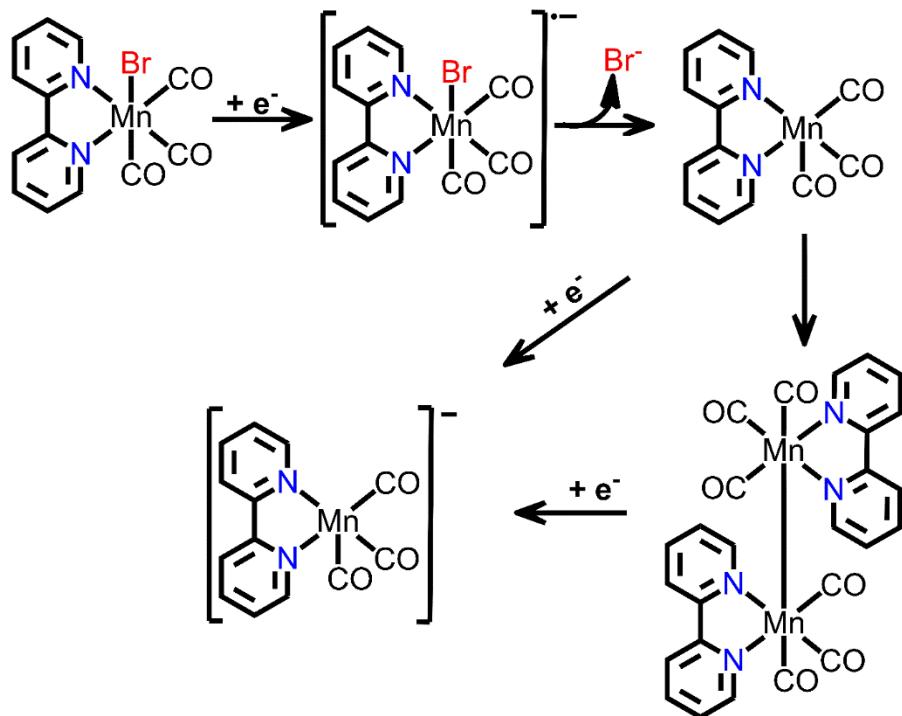
Os metais de transição interagem com bases de Lewis, formando complexos metálicos que desempenham um papel fundamental em diversas áreas da química, como no desenvolvimento de fármacos (Chakraborty et al., 2017; Musib et al., 2019; Tarushi et al., 2018) e de novos catalisadores para conversão de energia. (Grice & Kubiak, 2014; Takeda et al., 2014). Complexos de Manganês (I) têm se mostrado uma alternativa promissora e sustentável frente a metais de transição como Re(I), Ir(III) e Ru(II) em virtude do seu menor custo e maior abundância, estando entre os 15 elementos mais abundantes na crosta terrestre (Bourrez et al., 2011).

Os complexos tricarbonílicos de Mn(I) tem chamado atenção no campo das moléculas liberadoras de CO (CORMs). (Crook et al., 2011; Li et al., 2017; Motterlini & Otterbein, 2010). O gás CO é conhecido por dilatar os vasos sanguíneos de maneira semelhante ao óxido nítrico e demonstrou possuir propriedades anti-inflamatórias e antiapoptóticas.(Yempally et al., 2014a) Portanto, os complexos tricarbonílicos de Mn(I) podem ser usados como transportadores de CO, evitando assim a toxicidade inerente associada ao CO. Uma consideração importante sobre esses complexos é a facilidade que eles tendem a liberar CO fotoquimicamente ou termicamente (Yempally et al., 2014a). Banerjee e seus colaboradores, por exemplo, mostraram um novo complexo de Mn(I)-tricarbonil com adição de ferroceno, desenvolvido como um potente sonossensibilizador e liberador de CO ativável por ultrassom para terapia sonodinâmica sinérgica e terapia com gás CO. O complexo induziu apoptose em células cancerígenas por meio da geração de radicais  $^1\text{O}_2$  e  $\cdot\text{OH}$  e liberação de CO. (Banerjee et al., 2024).

Além das aplicações supracitadas, complexos tricarbonílicos de Mn(I) têm sido investigados como potenciais eletrocatalisadores ecológicos para redução de  $\text{CO}_2$ , no qual o complexo *fac*-[Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] (bpy = 2,2-bipiridina) foi publicado pela primeira vez por Bourrez e coautores em 2011, como um substituto promissor de análogos de Re(I) para a redução de  $\text{CO}_2$  (Bourrez et al., 2011). O complexo o *fac*-[Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] atualmente tido como um *benchmark* na literatura, tem seu comportamento catódico amplamente discutido, (Grice & Kubiak, 2014; Pereira et al., 2005) no qual, como mostrado na figura 1, o mecanismo proposto se trata da formação de um ânion radical *fac*-[Mn(bpy<sup>•-</sup>)(CO)<sub>3</sub>Br], seguido da eliminação do brometo da estrutura, formando uma espécie radicalar pentacoordenada, *fac*-[Mn<sup>0</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>] ou [Mn<sup>1</sup>(bpy<sup>•</sup>)(CO)<sub>3</sub>], e, então, há uma dimerização, formando uma espécie binuclear, gerando como produto o ânion [Mn<sup>0</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Este complexo se destacou na

literatura por mostrar altos valores de *tournover frequency* (TOF) para a evolução seletiva de CO. Entretanto, sua estabilidade ainda é bastante aquém do esperado para aplicações em maior escala. (Yempally et al., 2014b).

**Figura 1-** Mecanismo de oxi/redução proposto na literatura para os complexos de Mn-bpy em meio orgânico (Smieja et al., 2013).



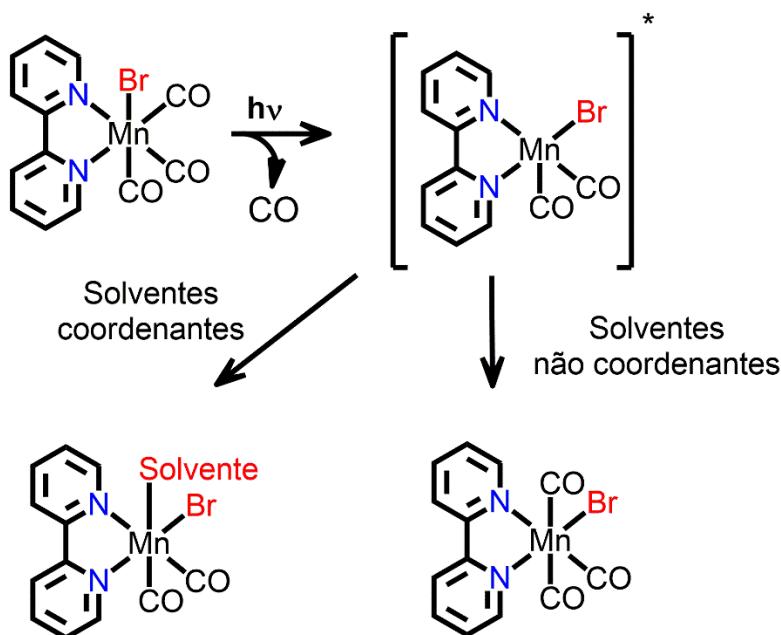
Fonte: (Smieja et al., 2013)

Além da sua ampla gama de aplicações, os complexos tricarbonílicos de Mn(I) apresentam uma alta fotossensibilidade, apresentando mudanças quando expostos à luz, sendo foco de estudos acerca das suas interessantes propriedades fotoquímicas (Henke et al., 2020). Segundo Yempally e demais autores, o estudo do comportamento fotoquímico dessa classe de complexos possui grande relevância para a compreensão e elucidação dos mecanismos envolvidos nas reações fotoinduzidas (Henke et al., 2020; Yempally et al., 2014b).

Apenas alguns estudos detalham a fotoquímica fundamental dessa classe de complexos em solventes de coordenação, levando pesquisas a serem direcionadas para o comportamento fotoquímico e eletroquímico desses complexos. Mariana e coautores observaram através de estudos fotoquímicos que o complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$  sofria uma degradação frente a exposição de luz, sugerindo um mecanismo de saída do ligante brometo da esfera de coordenação com subsequente formação de um dímero Mn-Mn. (Romano & Casale, n.d.-b).

Outros autores também observam comportamentos similares para essa classe de complexos (Stor et al., 1994), conforme mostra a Figura 2 a seguir.

**Figura 2** - Processos fotoquímicos para o *fac*-[Mn(bpy)(CO<sub>3</sub>)Br] na presença de solventes coordenantes ou menos coordenantes conforme relatado por Vlček.

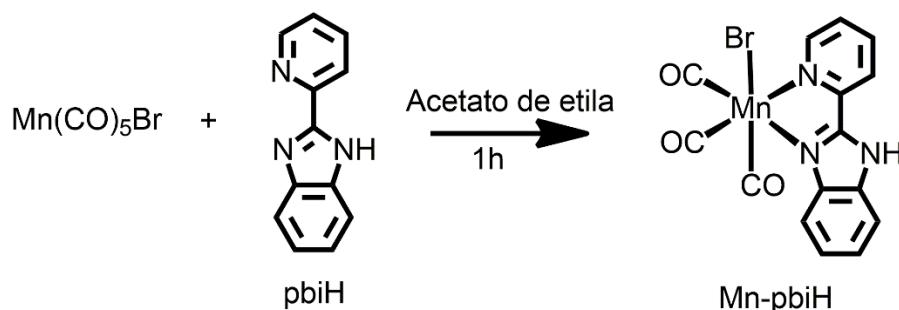


Fonte: Adaptado de Vlček et al.(2002).

Conforme descrito por Vlček, a irradiação de soluções dessa classe de complexos de [Mn(Br)(CO)<sub>3</sub>X(L)] em vários solventes coordenantes com luz visível leva à dissociação de um ligante de CO e ao movimento do ligante de Br da posição axial para uma posição equatorial (Kleverlaan et al., 1997; Stor et al., 1994). Em solventes menos coordenantes, como THF ou CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, o CO se liga novamente ao átomo de Mn e a reação resulta em uma isomerização *fac-mer*. Em contraste, em solventes fortemente coordenantes, como a piridina ou acetonitrila, o CO é substituído pelo solvente. (Vlček et al., 2002).

Tendo em vista as propriedades promissoras para diferentes campos de aplicações de complexos desta classe, assim como seu interessante comportamento fotoquímico, este trabalho buscou sintetizar um novo complexo do tipo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(NN)Br] usando como ligante NN o 2-(2 piridil)benzimidazol (pbiH) (Figura 3). Ao longo do texto a nomenclatura deste complexo será abreviada como Mn-pbiH para facilitar a leitura.

**Figura 3 – Rota sintética do complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br]**



Fonte: a autora

Este trabalho procurou investigar as propriedades fundamentais deste complexo, como caracterizações estruturais, eletrônicas e eletroquímicas. Tendo em vista a alta sensibilidade a luz dessa classe de complexos, este trabalho apresenta uma investigação fundamental do comportamento desse complexo quando exposto a irradiação UV. Por meio de técnicas espectroscópicas de UV-Vis e FTIR foi realizado uma investigação eletrônica e estrutural do mecanismo fotoquímico destes complexos em solução, possibilitando uma compreensão de sua reatividade fotoinduzida previamente a aplicações futuras desse complexo.

## 2. Objetivos

Este trabalho visou a investigação fundamental de um complexo tricarbonílico de Mn(I) do tipo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>NN]Br] onde NN = 2-(2 piridil)benzimidazol (pbiH), bem como a avaliação do seu comportamento fotoquímico.

### 2.1 Objetivos específicos

- Síntese do complexo Mn-pbiH;
- Caracterização estrutural do complexo Mn-pbiH quanto à pureza, propriedades espectroscópicas e eletroquímicas em solução;
- Monitorar as reações fotoquímicas do complexo Mn-pbiH com o auxílio das técnicas espectroscópicas UV-Vis e FTIR;
- Elucidar as reações fotoquímicas do complexo Mn-pbiH.

### 3. Materiais e métodos

#### 3.1.1 Síntese do complexo *fac*-tricarbonil(bromo)(2-(2-piridil)benzimidazol)manganês(I) *fac*- [Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] (Mn-pbiH)

O complexo foi sintetizado utilizando 140,5 mg (0,71 mmol) de 2-(2-piridil)benzimidazol (pbiH) (97%, Sigma-Aldrich) e 200 mg (0,72 mmol) de Mn(CO)<sub>5</sub>Br, (98%, Sigma-Aldrich). O sistema foi mantido sob refluxo em acetato de etila (Sigma-Aldrich) por 1 hora, com agitação e na ausência de luz. O precipitado alaranjado formado foi filtrado sob pressão reduzida em filtro de placa porosa e lavado com água e éter etílico. Foi obtido 0,1924 g do produto *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br], correspondente a um rendimento de 96% e que foi usado nos procedimentos posteriores sem purificação adicional. <sup>1</sup>H- RMN (((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) δ/ppm) 9,36 (d, 1H), 8,43 (d, 1H), 8,25 (td, 1H), 8,19 (d, 1H), 7,97 (s, 1H), 7,76 (m, 2H), 7,55 (m, 2H). Os resultados da espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) foram: vN-H (3068 cm<sup>-1</sup>, média), vC≡O (2027, 1930 e 1876 cm<sup>-1</sup>, forte) vMn-N (517 cm<sup>-1</sup>, fraca).

#### 3.1.2 Síntese do complexo Trifluorometilsulfonato de *fac*-tricarbonil(acetonitrilo) (2-(2 piridil)benzimidazol)manganês(I) - [Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)CH<sub>3</sub>CN]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (Mn-pbiH-CH<sub>3</sub>CN)

O solvento complexo foi sintetizado utilizando 60,0 mg (1,4 mmol) de *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br juntamente com 50,0 mg de trifluormetanosulfônico de prata (AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>). O sistema foi mantido sob refluxo em acetonitrila por 1 hora, com agitação e na ausência de luz. O precipitado branco formado (AgBr) foi separado por centrifugação, em seguida o sólido verde escuro correspondente ao [Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)CH<sub>3</sub>CN]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> foi obtido por evaporação lenta na ausência de luz.

### **3.2 Aparelhagem e técnicas experimentais**

#### **3.2.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis**

Os espectros de absorção molecular na região do UV-Vis foram obtidos no espectrofotômetro Themo Scientific modelo Eveloution 201 no intervalo de 200 a 800 nm. Na leitura dos ensaios foram utilizadas cubetas de quartzo no formato retangular com caminho óptico de 1,000 cm.

#### **3.2.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) no estado sólido.**

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo FTIR Frontier Single Range – MIR, na região de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ . As medidas foram realizadas com o auxílio do acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante.

#### **3.2.3 Espectrofotoquímica no UV-Vis**

Os espectros de absorção eletrônica (UV-Vis) do complexo Mn-pbiH foram estudados sob irradiação em 365 nm (irradiância = 32,5  $\mu\text{W}$ ) em solução de acetonitrila sob atmosfera de Argônio. As medidas foram realizadas com o auxílio de uma cubeta quartzo de duas faces com intervalo de leitura de 200 a 800 nm.

#### **3.2.4 Espectrofotoquímica no infravermelho**

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) do Mn-pbiH foram estudados sob irradiação em 365 nm (irradiância = 32,5  $\mu\text{W}$ ) em solução de acetonitrila anidra sob atmosfera de Argônio. As medidas foram realizadas com o auxílio de uma *Sealed Liquid Spectrophotometer Cell* com janela de NaCl da marca Perkin Elmer 0.2 mm. O intervalo de leitura avaliado foi de 2200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.2.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ – RMN**

Os espectros de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  foram obtidos utilizando um espetrômetro Bruker modelo Ascend 400 (400 MHz) do Laboratório multiusuário RELAM-UFU (IQ-UFU).

### 3.2.6 Voltametria cíclica

Os voltamogramas cílicos foram realizados utilizando um potencioscópio modelo PGSTAT204 (Metrohm Autolab). Nos experimentos, foi utilizado uma cela eletroquímica contendo três eletrodos: eletrodo de trabalho (carbono vítreo), contra eletrodo (fio de Pt) e eletrodo de pseudo-referência (fio de Ag). O solvente utilizado foi acetonitrila anidra (Sigma-Aldrich) e o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ( $TBAPF_6$ ) (Sigma-Aldrich) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> foi utilizado como eletrólito suporte. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio durante toda a análise. Os potenciais foram calibrados *versus*  $Fc^+/Fc$  ( $E_{1/2} = 0,46V$ ).

### 3.3 Tratamento de dados

#### 3.3.1 Determinação da absorvância molar do complexo

As absorvâncias molares das soluções do ligante pbiH e complexo Mn-pbiH em acetonitrila foram calculadas através da lei de Lambert-Beer, representada na Equação 1. Sabendo que o caminho óptico da cubeta é de 1,000 cm e a concentração da solução do ligante pbiH e complexo Mn-pbiH em acetonitrila, obteve-se os espectros de absorção no UV-vis em função da absorvância molar.

$$A = \epsilon b c \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

$A$  = absorvância;

$\epsilon$  = absorvância molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ );

$b$  = caminho óptico da cubeta (cm);

$c$  = concentração da solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

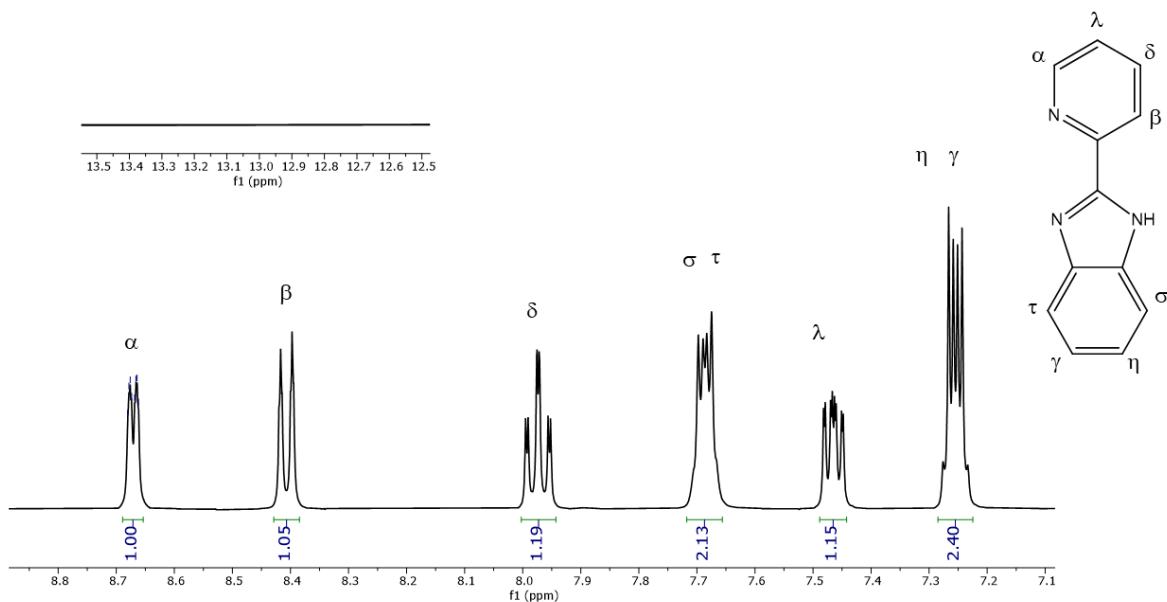
## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Caracterização estrutural

#### 4.1.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ – RMN

Na espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, o ambiente químico de um determinado átomo hidrogênio implica no deslocamento químico que será observado. Considera-se as influências a quais cada átomo está submetido, como o efeito de ressonância e indução, proximidade de elementos eletronegativos, grupos funcionais etc. (SILVERSTEIN, 2015). Baseando-se nesses conceitos, o ligante pbiH foi inicialmente por meio da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , como mostrado na Figura 4.

**Figura 4.** Espectro de  $^1\text{H}$ - RMN em acetona  $\text{d}^6$  do ligante livre (pbiH) 400 mHz.



Fonte: a autora

No espectro do ligante livre, observam-se deslocamentos referentes a hidrogênios de anéis aromáticos, caracterizados por valores entre 7 e 9,5 ppm. Como pode ser visto, a integração dos picos no espectro informa que há 8 hidrogênios presentes na estrutura. Na realidade, 9 hidrogênios são observados nesse ligante, entretanto, o hidrogênio da função amina, presente no anel imidazólico, apresenta conhecida acidez de Brønsted e, em virtude de seu equilíbrio ácido-base com o solvente, não foi observado o sinal esperado por volta de 13 ppm conforme relatado por estudos, no qual o solvente utilizado foi o dimetilsulfóxido (DMSO) (Hu et al., 2019). Com base nos valores experimentais de integrais e constantes de acoplamento

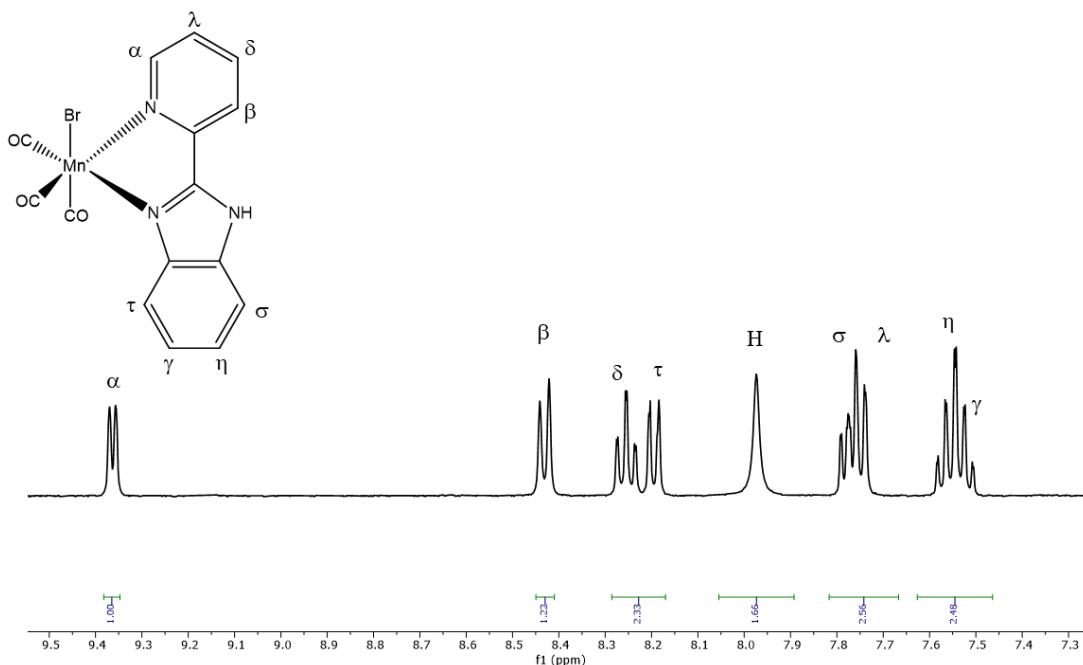
encontrados, assim como em trabalhos anteriores (Bourrez et al., 2011) foram realizadas as atribuições para cada sinal conforme apresentado na tabela 1.

**Tabela 1.** Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do ligante 2-(2-piridil)benzimidazol (pbiH) em acetona d<sup>6</sup>, 400 mHz.

Próton	δ (ppm)	J (Hz)
α	8,67 (dd, 1H)	4.8; 1.8
β	8,41 (d, 1H)	7,8
δ	7,97 (td, 1H)	7,8; 1.8
τ, σ	7,68 (m, 2H)	-
λ	7,46 (ddd, 1H)	7,6; 4,8
γ, η	7,25 (m, 2H)	-

De acordo com a tabela 1, nota-se que há fortes acoplamentos entre os prótons desta molécula, que podem ser utilizadas para atribuir as vizinhanças químicas de cada hidrogênio. Além disso, é importante destacar que o hidrogênio mais desblindado ( $H_\alpha$ ) dessa molécula se apresenta vizinho ao nitrogênio do anel piridínico. Os hidrogênios  $\tau$  e  $\sigma$  também estão fortemente desblindados em virtude da sua proximidade dos nitrogênios do anel heterocíclico. O complexo Mn-pbiH também foi caracterizado por meio da espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H, como mostrado na figura 5.

**Figura 5.** Espectro de <sup>1</sup>H- RMN em acetona d<sup>6</sup> do complexo Mn-pbiH, 400 mHz.



Fonte: a autora

No espectro de  $^1\text{H}$ - RMN do complexo Mn-pbiH observam-se picos na região característica de compostos aromáticos, entre 7 e 9,5 ppm, atribuídos aos hidrogênios do ligante pbiH, conforme discutido acima. Na Tabela 2 estão dispostos os valores de deslocamentos químicos e as respectivas constantes de acoplamento para o complexo Mn-pbiH.

**Tabela 2.** Deslocamentos químicos e constantes de acoplamento do complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{pbiH})\text{Br}]$ .

Próton	$\delta$ (ppm)	J (Hz)
$\alpha$	9,36 (d, 1H)	5,5
$\beta$	8,43 (d, 1H))	7,9
$\delta$	8,25 (td, 1H)	7,8; 1,5
$\tau$	8,19 (d, 1H)	7,9
H	7,97 (s, 1H)	-
$\lambda, \sigma$	7,76 (m, 2H)	-
$\eta, \gamma$	7,55 (m, 2H)	-

As atribuições dos hidrogênios do complexo foram realizadas com base nos ambientes químicos, constantes de acoplamento, valores de integral e nas atribuições realizadas para o ligante livre. Os picos para o complexo são observados em maiores valores de deslocamento químico quando comparados ao ligante livre devido à ligação com o metal e formação do composto de coordenação. Esse efeito é mais evidente nos hidrogênios próximos aos nitrogênios coordenados ao metal (hidrogênios  $\alpha$  e  $\tau$ ) que passam de 8,7 ppm para 9,4 ppm e 7,7 ppm para 8,2 ppm, respectivamente. No espectro do complexo Mn-pbiH, foi feita uma tentativa de atribuição para o singuleto visto em 7,97 ppm atribuído ao hidrogênio da função amina presente no anel imidazólico, visto se tratar da única possibilidade de singuleto na molécula e descartando influência de sinais de solventes residuais da síntese. Isso indica que a coordenação leva à diminuição da acidez de Brønsted do grupo amínico no ligante pbiH. A confirmação da atribuição depende da obtenção de espectros bidimensionais que permitam identificar acoplamentos com átomos de hidrogênios com átomos de carbono e nitrogênio da molécula (HSQC).

#### **4.1.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – FTIR**

Para investigar os estiramentos de ligação característicos dessa estrutura, utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR). Simplificadamente, essa técnica considera que dois átomos estejam unidos por uma ligação (análoga a uma mola) e estes podem se mover um em relação ao outro através de movimentos translacionais e rotacionais, isto é, podem ocorrer processos de compressão ou estiramento da ligação, chamados genericamente de vibração ou estiramento, conforme mostra a Lei de Hooke (BARBOSA, 2007).

$$v = \frac{1}{2\pi c} \left[ \frac{f}{m_1 m_2} \right]^{1/2} \quad \text{Equação (2)}$$

em que:

$v$  = número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ );

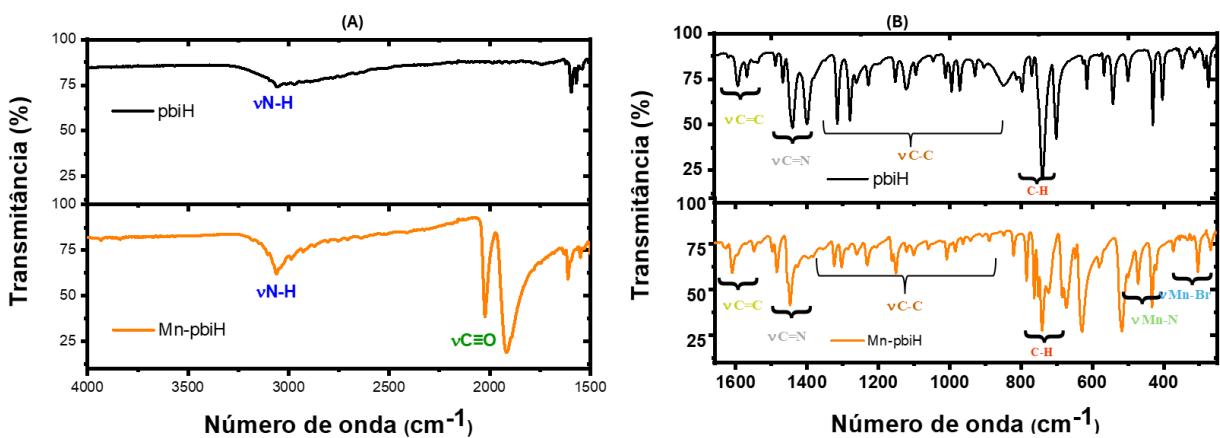
$c$  = Velocidade da luz ( $\text{cm. s}^{-1}$ );

$f$  = Constante da força de ligação (dina  $\text{cm}^{-1}$ );

$m_1$  e  $m_2$  = massas dos átomos (g).

Dessa forma, a relação entre a massa dos átomos envolvidos na ligação e o número de onda são inversamente proporcionais, ou seja, átomos mais pesados são vistos em menores números de onda. De modo geral, em se tratando de átomos iguais, as ligações triplas absorvem em maiores frequências que as duplas e, estas, em valores maiores que simples, em virtude da maior constante de “mola” associada às ligações, como é o caso das ligações C≡C, C=C, C-C. (BARBOSA, 2007). Com base nisso, é possível atribuir os estiramentos observados na estrutura do ligante livre e do composto de coordenação estudado. Na Figura 6 são mostrados os espectros de infravermelho do complexo Mn-pbiH e do ligante livre pbiH em diferentes regiões.

**Figura 6.** Espectros de FTIR do complexo *fac*- [Mn(CO)<sub>3</sub> (pbiH)Br] e do ligante livre pbiH.



Fonte: a autora

Na Figura A, nota-se que em 3068 cm<sup>-1</sup> há uma banda média atribuída ao estiramento vN-H presente no anel imidazólico do ligante pbiH. É possível ver que esse estiramento está presente em ambos os espectros, do complexo e do ligante livre; De acordo com a literatura, é esperado que esse sinal seja visto na região entre 2800 e 3100 cm<sup>-1</sup>(NAKAMOTO, 1997). Além disso, uma assinatura bem característica de complexos tricarbonílicos é notada no espectro de infravermelho do complexo Mn-pbiH. Três sinais fortes, referentes aos estiramentos vC≡O em 2027, 1930 e 1876 cm<sup>-1</sup>, que confirmam a geometria facial dos ligantes carbonila em torno do metal no complexo Mn-pbiH. Esses sinais observados no intervalo de 1700 a 2200 cm<sup>-1</sup> são referentes aos termos E1 e A1, esperados para essa geometria facial. (Kayoko Itokazu et al., 2001; Worl et al., 1991) A banda referente à ligação do metal com o ligante vMn-N pode ser observada em aproximadamente 517 cm<sup>-1</sup> e Mn-Br em 304 cm<sup>-1</sup> (NAKAMOTO, 1997). Analisando ainda o espectro do complexo Mn-pbiH, destacam-se os estiramentos vC=C , vC=N, vC-C e a deformação C-H dos anéis aromáticos em aproximadamente 1600 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>, 1400 cm<sup>-1</sup> 1200 cm<sup>-1</sup> e 800 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. (BARBOSA, 2007). Em números de onda inferiores na região entre 1500 e 500 cm<sup>-1</sup> do espectro existe a chamada “região de impressão digital”, na qual se observa um grande número de bandas que fornecem uma impressão digital para uma molécula, mas que são mais difíceis de interpretar. (SILVESTEIN, 2015).

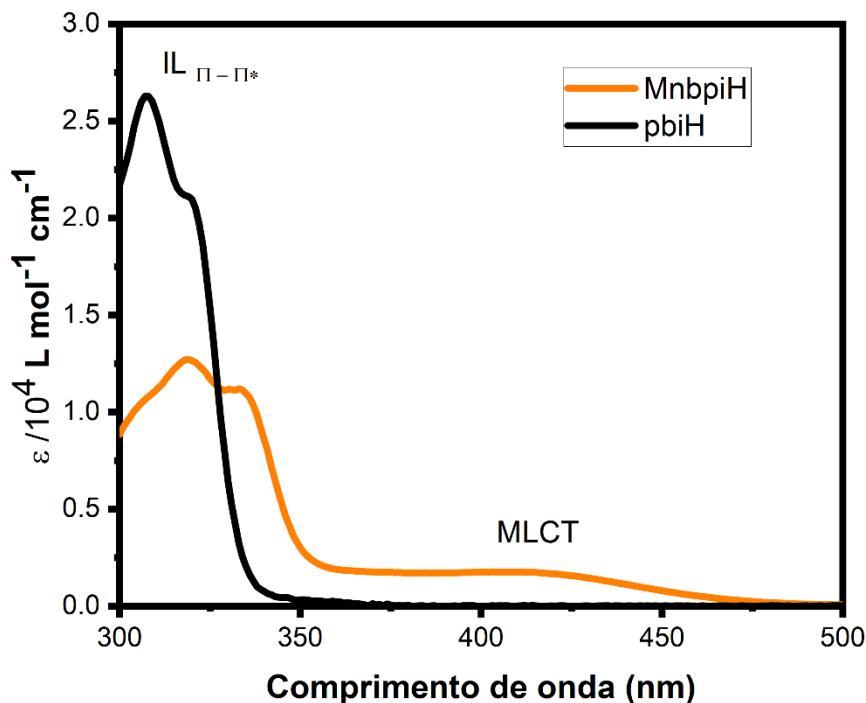
## 4.2. Caracterização eletrônica e eletroquímica

### 4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

A espectroscopia de absorção na região do UV-Vis é uma das técnicas mais comuns em laboratórios de química por auxiliar na caracterização e possibilitar a quantificação de diferentes espécies químicas que absorvam na região do ultravioleta e/ou visível. Muitos complexos metálicos do bloco d são caracterizados por serem coloridos, resultado de sua absorção na região do visível. Estudos de espectros eletrônicos de complexos metálicos fornecem informações a respeito da estrutura e ligação. As absorções vêm das transições entre níveis de energia eletrônicos. (HOUSECROFT, 2013). As intensidades relativas das bandas de absorção de um complexo são regidas pelas chamadas regras de seleção, que dependem da multiplicidade de simetria e spin dos estados eletrônicos excitados e fundamentais (MIESSLER, 2014).

A transferência de elétrons do metal para o ligante corresponde à oxidação do metal e redução do ligante, ou seja, ocorre uma transição do tipo MLCT (*metal-to-ligand Charge Transfer*). Em contrapartida, a LMCT (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*) ocorre quando um ligante que é facilmente oxidado fica ligado a um centro metálico que é facilmente reduzido. Portanto, existe uma correlação entre as energias das absorções de transferência de carga e as propriedades eletroquímicas dos metais e ligantes. (HOUSECROFT, 2013). Sendo assim, as transições eletrônicas na região do UV-Vis foram investigadas em acetonitrila a 298 K. A Figura 7 mostra os espectros de UV-Vis obtidos para o complexo Mn-pbiH e seu ligante livre (pbiH).

**Figura 7.** Espectro de absorção na região do UV-vis do ligante pbiH e do complexo Mn-bpiH em acetonitrila a 298 K.



Fonte: a autora

No espectro do ligante livre pbiH nota-se uma banda absorção de maior energia em 308 nm com um ombro em 319 nm. Como pode ser visto na tabela 3, ambas apresentam valores de coeficiente de absorvidade ( $\epsilon$ ) na ordem de  $10^4 \text{ L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , o que é característico de transições IL, ou seja, transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , permitidas pelas regras de seleção de Spin e de Laporte (HOUSECROFT, 2013).

**Tabela 3:** Absorções máximas em função de seus respectivos coeficientes de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) em acetonitrila a 298 K.

Molécula	$\text{IL}_{\pi \rightarrow \pi^*} (\epsilon / 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$\text{MLCT} (\epsilon / 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
pbiH	308 (2,70); 319 (2,06)	-
Mn-pbiH	318 (1,27); 333 (1,12)	410 (0,18)

No espectro UV-Vis do complexo Mn-pbiH, nota-se que em maior energia há a presença de uma banda de absorção com perfil similar ao da banda do ligante livre em 318 nm com um

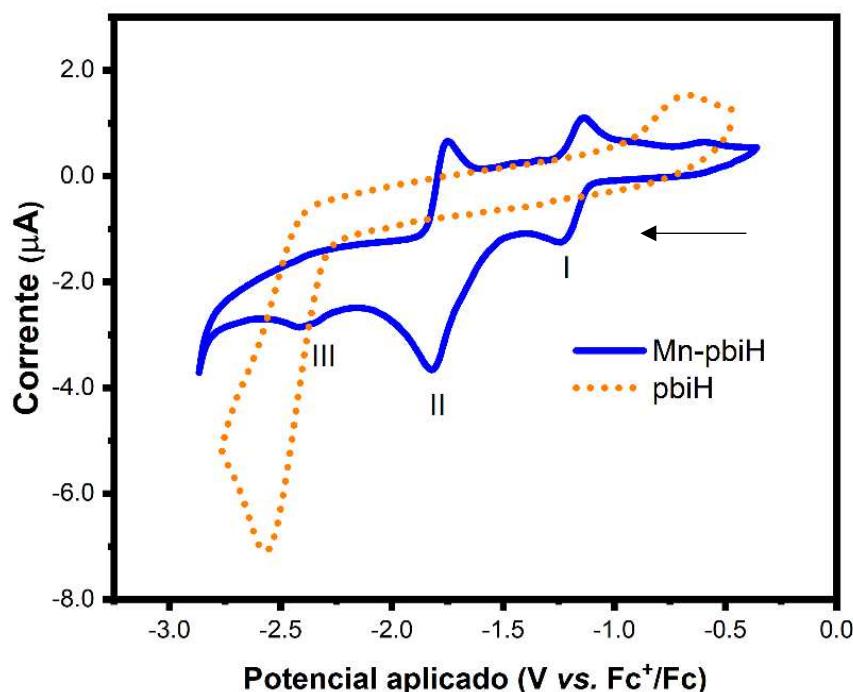
ombro em 333 nm. Ambas se apresentam deslocadas para a região de menor energia do espectro eletromagnético (deslocamento batocrômico) em comparação com o ligante livre. Tal comportamento é característico da formação de um composto de coordenação entre o ligante e o metal. (HOUSECROFT, 2013). Como mostrado na tabela 3, seus valores de  $\epsilon$  estão na ordem de  $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , valores característicos de transições  $\text{IL}_{\pi \rightarrow \pi^*}$ .

Em menor energia, uma banda de absorção larga com máximo em 410 nm é observada para o complexo Mn-pbiH. Com base em seu valor de  $\epsilon$ , da ordem de  $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , essa banda pode ser atribuída à transferência de carga entre o metal e ligante pbiH (MLCT), permitida por spin e parcialmente proibida por Laporte.

#### 4.2.2 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica amplamente usada para a compreensão de processos redox em espécies e sistemas de interesse. Na química inorgânica, é uma ferramenta que auxilia tanto na compreensão de determinadas reações de transferência eletrônica, quanto na caracterização molecular. A técnica se baseia na aplicação de um potencial de forma cíclica e o registro da corrente em cada um dos potenciais aplicados. A partir do perfil de corrente em diferentes velocidades de varredura, é possível por exemplo obter informações sobre a reversibilidade dos processos redox (BARD, 2001). Com isso, as propriedades eletroquímicas do ligante livre e complexo Mn-pbiH foram avaliadas conforme mostra a Figura 8.

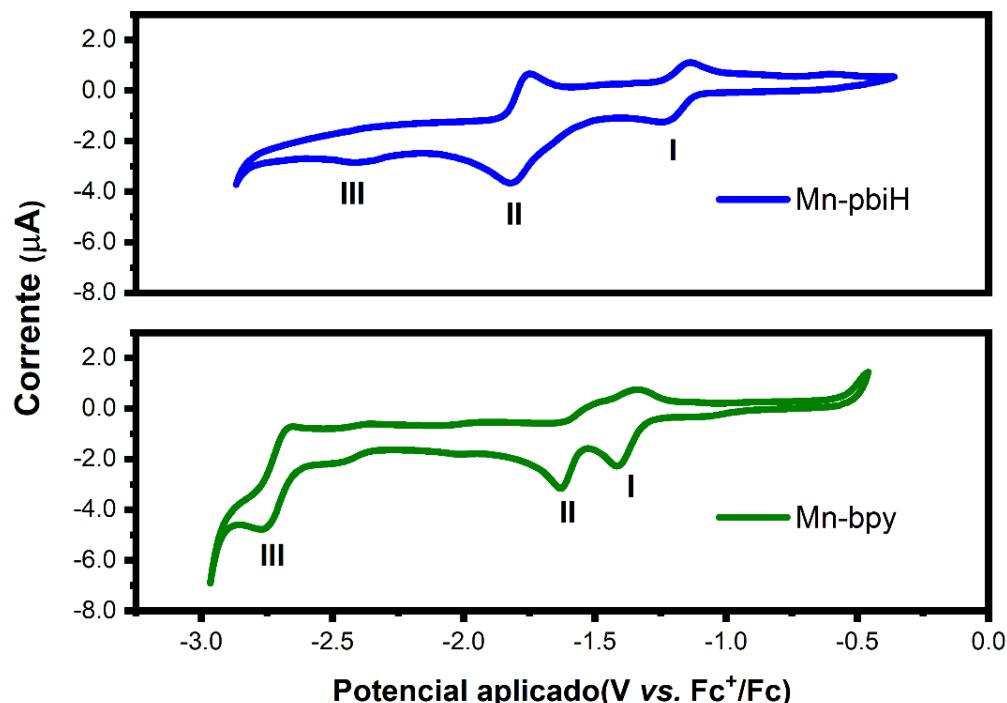
**Figura 8.** Voltamograma do ligante pbiH e complexo Mn-pbiH em solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub> em acetonitrila anidra. Velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>.



Fonte: a autora

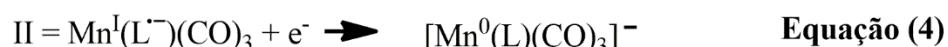
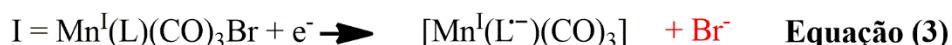
No intervalo de potencial estudado, o voltamograma do complexo Mn-pbiH apresenta três processos de redução. Os picos catódicos foram denominados de processos I - III, conforme mostrado na Figura 8. O voltamograma do ligante livre pbiH apresenta somente um processo de redução irreversível em potencial mais negativo (-2,58 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc). Este mesmo processo irreversível é notado no voltamograma do complexo Mn-pbiH (processo III) em potencial próximo ao mostrado no ligante livre (-2,40 V vs. Fc<sup>+</sup>/Fc). Com base neste comparativo, atribuiu-se que o processo III é centralizado na redução do ligante. Para a atribuição mais precisa dos processos I e II, foi realizado a voltametria cíclica do complexo *fac*-[(Mn(CO)<sub>3</sub>(bpy)Br] (Mn-bpy), bastante conhecido na literatura.

**Figura 9.** Voltamograma dos complexos Mn-pbiH e Mn-bpy com velocidade de varredura de 100 mV. s<sup>-1</sup> em solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de TBAPF<sub>6</sub> como eletrólito suporte e sob atmosfera de Argônio.



Fonte: a autora

Inicialmente, nota-se também para o complexo Mn-bpy um terceiro processo de redução em -2,70 V *vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc referente a redução do ligante bpy de forma bem semelhante ao observado entre o complexo Mn-pbiH e seu ligante livre pbiH. Os processos de redução encontrados para o complexo *fac*-[(Mn(CO)<sub>3</sub>(bpy)Br] são bem discutidos no trabalho de Bourrez e colaboradores. (Bourrez et al., 2011) Os processos I e II presentes são atribuídos a seguintes reduções apresentadas nas equações 3 e 4.



Diante da semelhança entre os voltamogramas apresentados para o Mn-pbiH e o Mn-bpy, foi atribuído os processos I e II como sendo os mesmos apresentados por Bourrez e demais

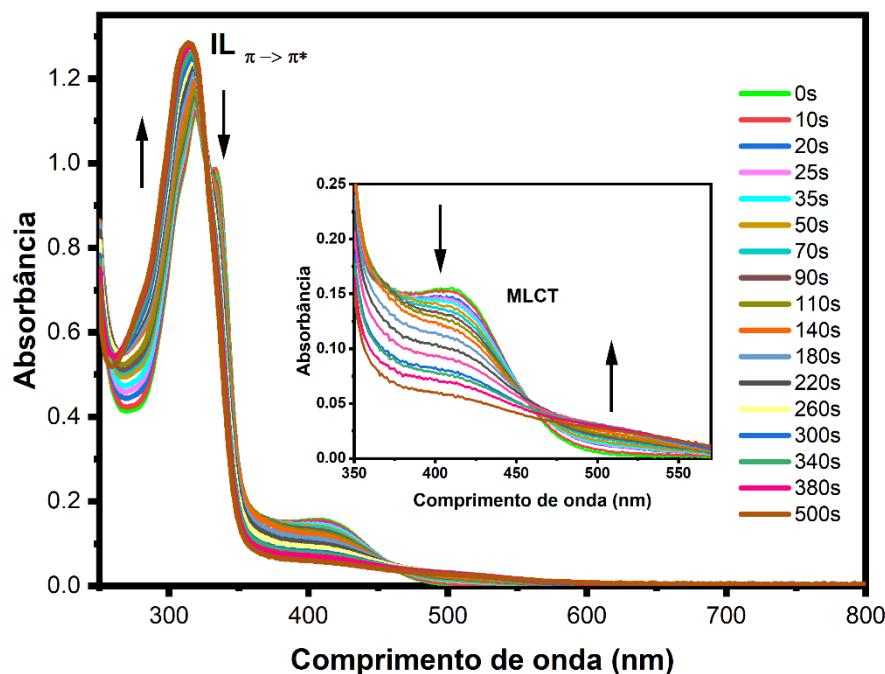
autores. (Bourrez et al., 2011). Portanto, o primeiro processo de redução é baseado na redução do ligante ao passo que o segundo processo é uma redução baseada totalmente no metal.

### 4.3. Estudos fotoquímicos

#### 4.3.1 Comportamento fotoquímico do complexo Mn-pbiH

Um estudo acerca da fotossensibilidade do complexo Mn-pbiH foi realizado e monitorado por espectroscopia no UV-Vis e infravermelho sob irradiação de uma lâmpada UV, ( $\lambda = 365$  nm e irradiância=  $32,5 \mu\text{W}$ ) em acetonitrila e atmosfera inerte, um solvente coordenante. As variações espectrais durante a fotólise do complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] podem ser visualizadas na Figura 10.

**Figura 10.** Espectro de absorção no UV-Vis do complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] em acetonitrila sob fotólise em 365 nm.



Fonte: a autora

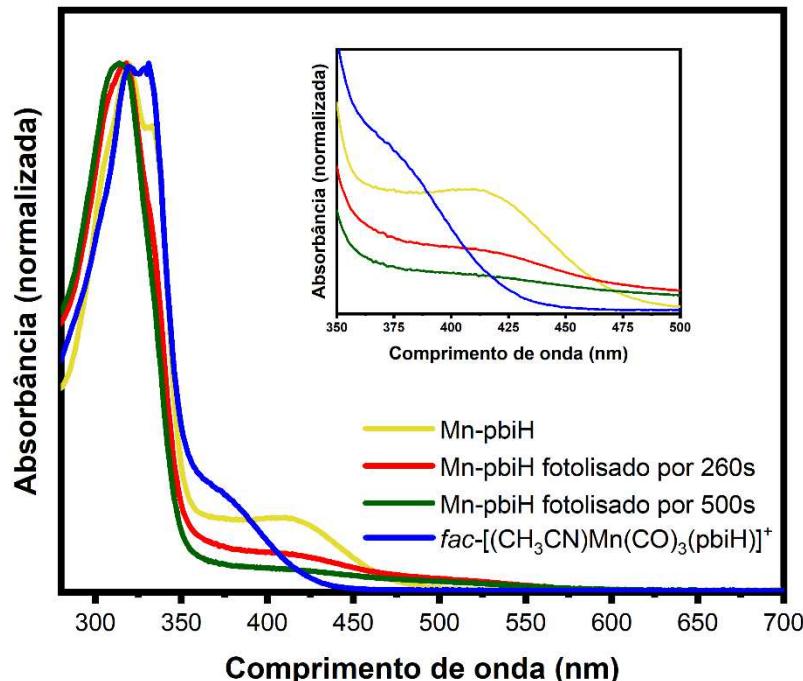
Em se tratando da banda IL  $\pi \rightarrow \pi^*$ , nota-se um deslocamento hipsocrômico, bem como um aumento dos valores de absorbância (efeito hipocrômico), em função do tempo. Já em relação à banda MLCT, é possível notar que há a diminuição da intensidade em 410 nm e o surgimento de uma nova banda de menor energia na região de 500 nm. Ainda na Figura 10, são

observados pontos isosbésticos em 325 e 460 nm até 260 s após o início da fotólise e, após esse ponto, as mudanças espectrais ocorrem sem a presença clara de pontos isosbésticos. Esse comportamento indica que há a formação de uma espécie intermediária relativamente estável e, em seguida, ocorre a formação de uma segunda espécie no meio reacional.

A observação de bandas MLCT durante todo o período de fotólise permite concluir que a ligação entre o centro metálico e o ligante imidazólico continua presente no complexo, no entanto, o deslocamento no espectro para menor energia indica que a transferência de carga do metal para o ligante é facilitada. A espécie inicial do complexo (Mn-pbiH) possui três ligantes CO coordenados em geometria facial e, uma vez que esses ligantes são fortes aceptores  $\pi$ , os elétrons do metal estão mais estabilizados em orbitais moleculares ligantes ( $T_{2g}$ ). A eventual substituição de um ligante com grande efeito de retrodoação por uma molécula de solvente sem essa capacidade, facilitaria o processo de transferência de carga do metal para o ligante polipiridínico, deslocando a banda MLCT para uma região de menor energia, como observado durante a fotólise. Esse fato é corroborado pela teoria de Pearson, que classifica o íon Mn(I) como um ácido de Pearson mole, o ânion Br<sup>-</sup> como base de Pearson mole, enquanto o CO é uma base de Pearson dura, explicando o motivo pelo qual o CO é liberado mais facilmente da esfera de coordenação quando comparado ao ânion brometo (MIESSLER, 2014).

A fim de se propor as estruturas moleculares dos produtos de fotólise do complexo Mn-pbiH, foi realizado um comparativo de espectros obtidos durante a fotólise com o solvento complexo obtido pela triflatação do composto inicial, Figura 11. Observa-se claramente que, os espectros de absorção do intermediário formado durante a fotólise quanto do produto final não se assemelham ao do solvento complexo, ou seja, durante a fotólise não ocorre a formação da espécie *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>.

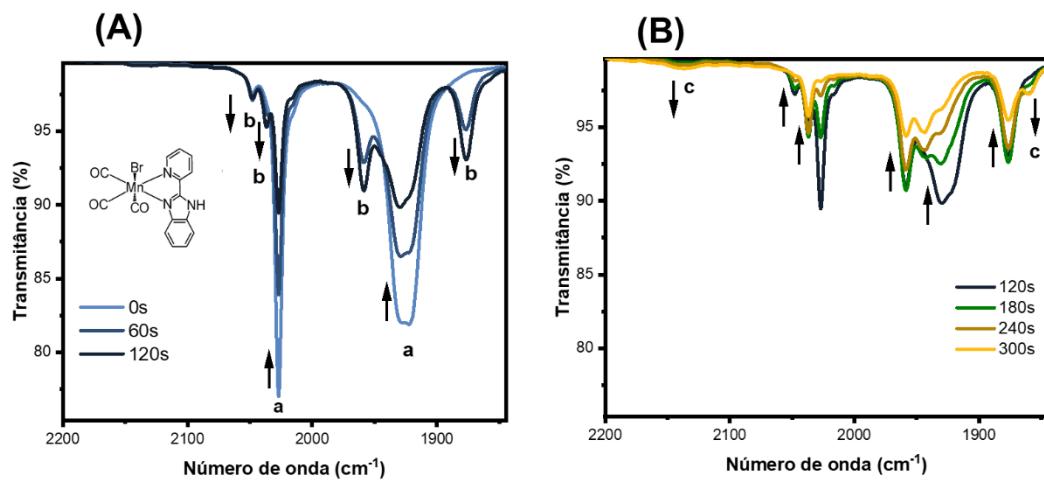
**Figura 11.** Espectros de UV-Vis obtidos durante a fotólise do complexo Mn-pbiH e do solvento complexo  $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{pbiH})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$



Fonte: a autora

Mais informações a respeito do processo de fotólise podem ser obtidos pelo monitoramento *in-situ* do processo por meio da espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Figura 12. Aqui, foco especial é dado nas bandas de absorção dos grupos carbonila coordenados ao metal, que pelo efeito da coordenação e retrodoação, são sensíveis a qualquer mudança na esfera de coordenação do metal.

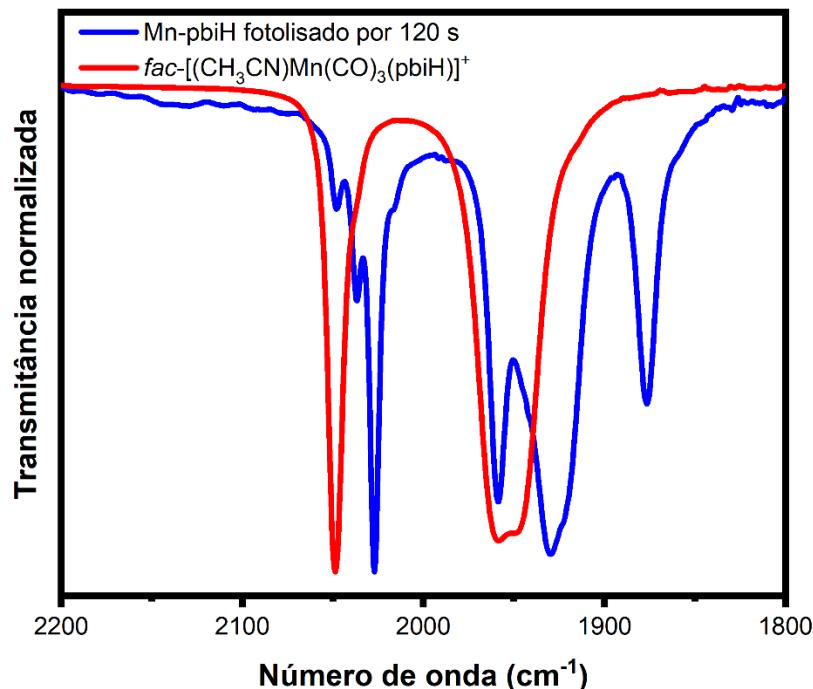
**Figura 12.** Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo Mn-pbiH em acetonitrila durante a fotólise em 365 nm.



Fonte: a autora

Analizando o espectro de FTIR é possível notar que há mudanças espectrais na região das carbonilas, observa-se a diminuição das intensidades desses sinais, juntamente com formação de outros novos sinais. Uma comparação entre os espectros da espécie b (intermediária) formada durante a fotólise do complexo Mn-pbiH e do solvento complexo pode ser vista na Figura 13.

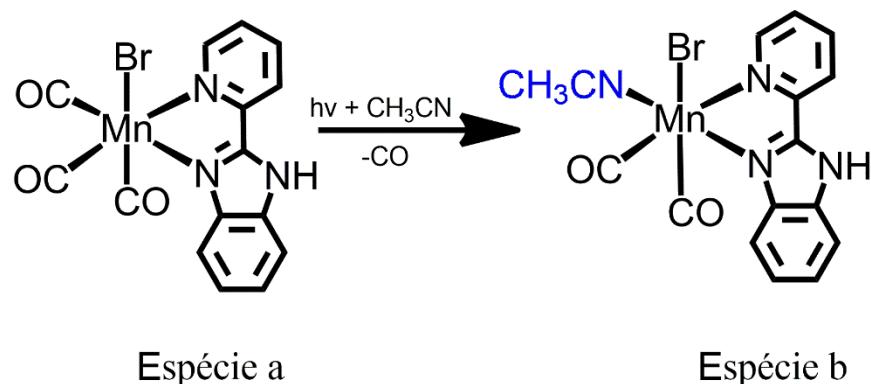
**Figura 13.** Comparação entre o solvento complexo inicial e a espécie b formada durante fotólise do complexo Mn-pbiH.



Fonte: a autora

É possível notar que os sinais das moléculas não se sobrepõem, indicando que o produto do processo fotoquímico (espécie b) não é igual ao solvento complexo (produto da triflatação), o que corrobora com a conclusão obtida pelos estudos por espectroscopia UV-Vis. Percebe-se que na espécie b novos picos relativos aos grupos carbonilas são observados e estes não são esperados para a geometria *facial* de complexos tricarbonílicos de geometria pseudo-octaédrica. Dessa forma, é plausível concluir que as mudanças observadas durante o processo fotoquímico do complexo Mn-pbiH são referentes à perda de uma molécula de CO seguida da entrada de uma molécula de CH<sub>3</sub>CN na posição equatorial. É possível, portanto, atribuir um mecanismo para o processo observado.

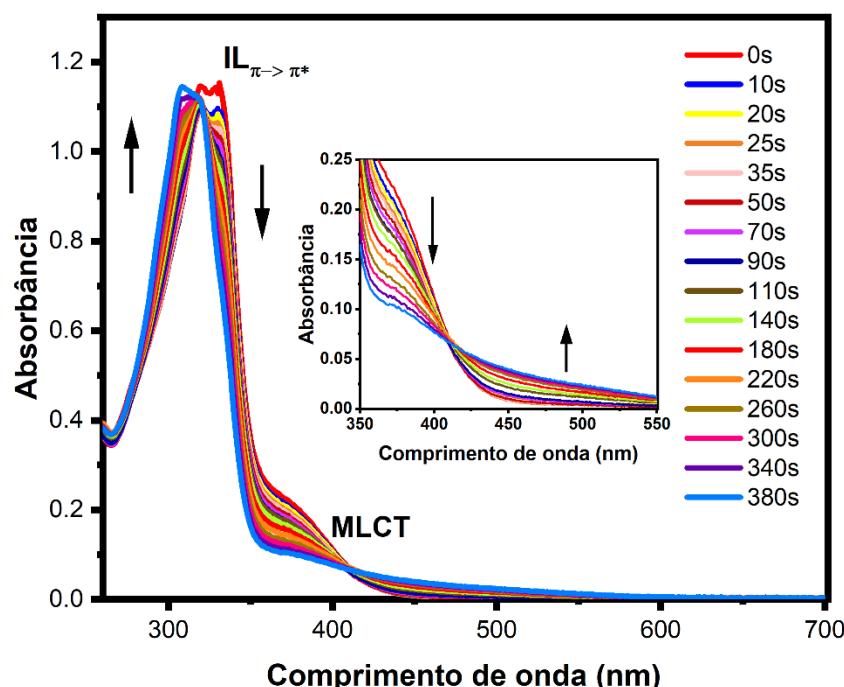
**Figura 14.** Mecanismo de labilização do ligante CO e entrada do solvente CH<sub>3</sub>CN.



Fonte: a autora

O próximo objetivo nesse estudo é identificar a natureza da espécie c formada, para isso, foi realizada a fotólise do solvento complexo. Os espectro de UV-Vis e FTIR do solvento complexo são mostrados nas Figuras 15 e 16.

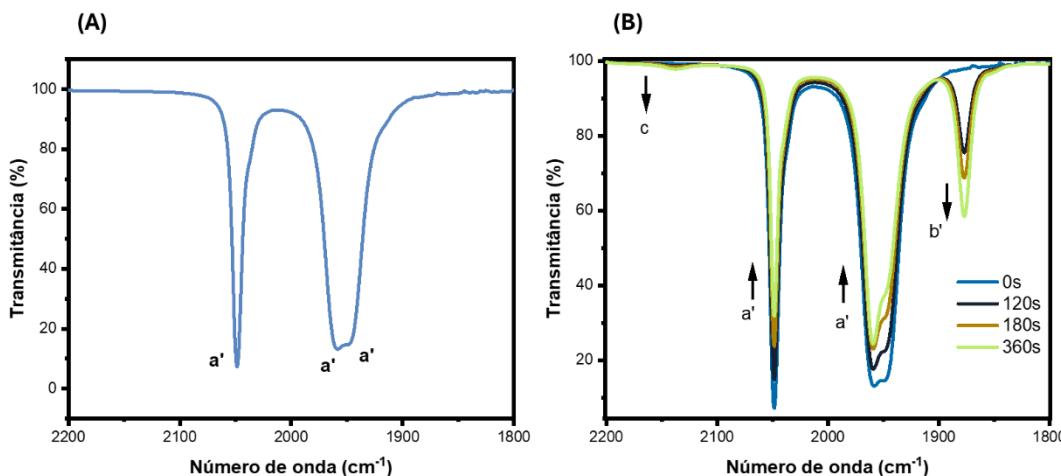
**Figura 15.** Espectros de absorção na região do Uv-vis do solvento complexo *fac*- $(\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{pbiH})(\text{CH}_3\text{CN})_{(\text{ax})}$  submetido à fotólise em 365 nm.



Fonte: a autora

À medida que a fotólise é realizada, observa-se a formação de pontos isosbésticos em 324 e 412 nm. Nos espectros é possível notar que o ligante pbiH ainda está complexado ao metal, devido a presença das banda IL  $\pi \rightarrow \pi^*$  e MLCT. Considerando que o ligante Br<sup>-</sup> foi propositalmente retirado da molécula, é esperado que se observe, de fato, um deslocamento batocromico da banda MLCT atribuído à saída de um ligante CO da esfera de coordenação.

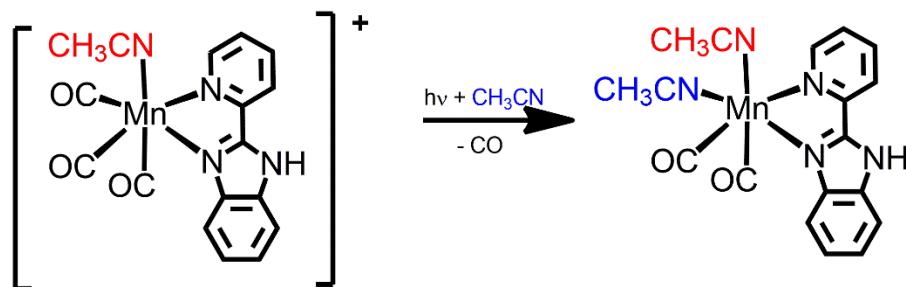
**Figura 16.** Espectros de absorção na região do infravermelho do solvento complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>(ax)</sub>]<sup>+</sup> sem fotólise (A) e irradiado por 360 s sob luz em 365 nm (B), respectivamente.



Fonte: a autora

O espectro inicial de FTIR do solvento complexo confirma a presença da geometria facial dos ligantes CO, com base nos três sinais observados. Nota-se estiramentos em 2048, 1958 e 1947 cm<sup>-1</sup> no espectro associados à estrutura do solvento complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup>, relacionados com a espécie a. Após 360 s de irradiação, os estiramentos referentes à carbonila na estrutura apresentam diminuição, juntamente com o surgimento de um novo sinal em 1877 cm<sup>-1</sup>. Nota-se ainda um sinal em 2137 cm<sup>-1</sup> (indicado como c na Figura 15) que é referente ao CO livre no meio reacional (Yempally et al., 2017b). Conclui-se assim que o solvento complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)(CH<sub>3</sub>CN)]<sup>+</sup> quando submetido à fotólise em acetonitrila sofre um reação de fotosubstituição com a perda de um ligante CO e a entrada de mais uma molécula de solvente na esfera de coordenação, Figura 17.

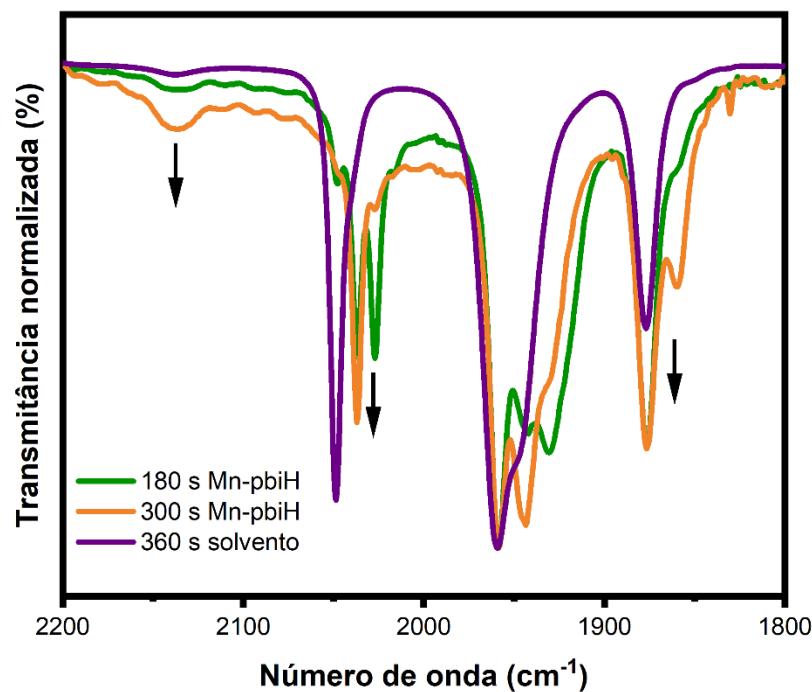
**Figura 17.** Reação de fotosubstituição do solvento complexo  $fac\text{-}[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{pbiH})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$



Fonte: a autora

Para compreender a estrutura da espécie c formada pela fotólise do Mn-pbiH, foi realizada uma comparação entre o espectro da espécie com aqueles obtidos durante a fotólise do solvento complexo, Figura 18.

**Figura 18.** Comparação dos complexos Mn-pbiH e solvento complexos fotolisados.



Fonte: a autora

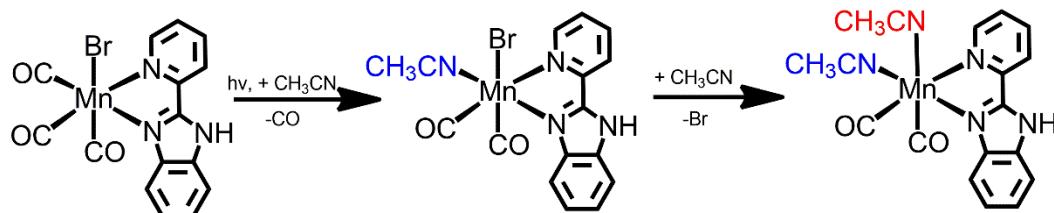
A análise do espectro permite observar que, após 360 s de fotólise do complexo Mn-pbiH, há surgimento de um sinal em  $2137 \text{ cm}^{-1}$  referente ao CO livre, da mesma forma que é observado para o solvento-complexo. Novos sinais são observados na região entre 1800 e 1900  $\text{cm}^{-1}$ , evidenciando a perda da geometria facial do complexo. No solvento complexo, um novo

sinal em  $1877\text{ cm}^{-1}$  também é observado, o que sugere que ambos os complexos podem estar sofrendo a mesma reação durante irradiação. Apesar das posições dos picos observados após 300 s de fotólise do complexo Mn-pbiH não se sobreponem exatamente ao espectro do solvente complexo fotolisado, uma vez que se trata de uma mistura reacional com pelo menos três componentes, infere-se que o produto “c” gerado pela fotólise do Mn-pbiH advenha da substituição do ligante  $\text{Br}^-$  por uma molécula de solvente, gerando uma espécie com dois ligantes  $\text{CH}_3\text{CN}$  coordenados.

Outra evidência para a perda do ligante  $\text{Br}^-$  é vista no espectro de UV-Vis. Como mostrado na Figura 10, após a perda do ponto isosbético em 260 s de fotólise, ocorre um deslocamento menos significativo da banda MLCT. A eventual saída de outro ligante CO causaria maior deslocamento desta banda devido ao caráter  $\pi$  aceptor desse ligante. Portanto, o comportamento observado é associado à saída de um ligante doador  $\pi$ , que não gera alterações significativas na densidade eletrônica do metal, como é o caso do ligante brometo (MIESSLER, 2014).

Com base nisso, podemos propor o comportamento fotoquímico do complexo Mn-pbiH em acetonitrila, Figura 19.

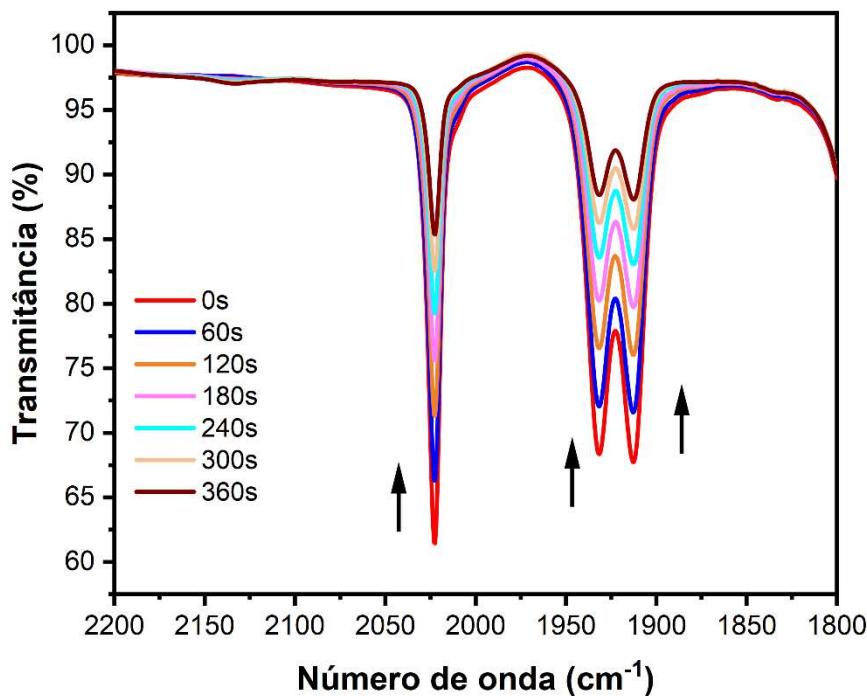
**Figura 19.** Comportamento fotoquímico do complexo Mn-pbiH em acetonitrila sob irradiação de  $\lambda = 365\text{ nm}$ .



Fonte: a autora

O comportamento do complexo em um ambiente menos coordenante também foi avaliado. Dessa maneira, o procedimento foi repetido usando o solvente THF, sob atmosfera inerte e com irradiação de luz ultravioleta (365nm). O acompanhamento da fotólise por meio de espectros de FTIR pode ser visto na Figura 18.

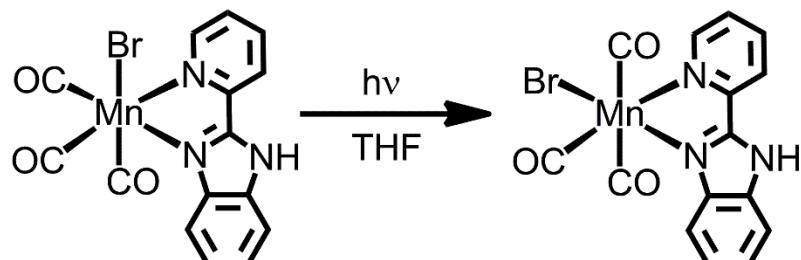
**Figura 20.** Espectro de fotólise na região do infravermelho do complexo Mn-pbiH em THF.



Fonte: a autora

As variações espectrais observadas para o complexo Mn-pbiH em THF são caracterizadas apenas pela diminuição dos estiramentos referentes a  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$  já existentes. A inexistência de novos sinais revela a ausência de reações de fotosubstituição. De fato, a diminuição da intensidade das bandas de deformação  $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$  nesse caso, estão associadas à fotoisomerização *fac-mer* dos ligantes CO coordenados ao centro Mn(I) (Stor et al., 1994), Figura 21.

**Figura 21.** Comportamento fotoquímico do complexo Mn-pbiH em THF sob irradiação de  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .



Fonte: a autora

## 5. Conclusão

Neste trabalho um complexo de Mn(I) contendo o ligante imidazólico 2-(2-piridil)benzimidazol (*fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br]) foi sintetizado e caracterizado por meio de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, tendo sua estrutura analisada através da espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e FTIR. Suas propriedades eletrônicas foram caracterizadas através da técnica UV-Vis e suas propriedades eletroquímicas por meio da voltametria cíclica. Além das caracterizações fundamentais, este trabalho apresenta um estudo fotoquímico monitorado por UV-Vis e FTIR do complexo *fac*-[Mn(CO)<sub>3</sub>(pbiH)Br] sob irradiação de luz ultravioleta.

Os dados mostrados nesse trabalho possibilitam a atribuição do comportamento fotoquímico para o complexo investigado tanto em solventes coordenantes (acetonitrila), como em solventes menos coordenantes (THF). Em acetonitrila, é observada a labilização do ligante CO, seguida pela labilização do ligante Br<sup>-</sup>, para gerar o produto [Mn(CO)<sub>2</sub>(pbiH)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Já em THF, observa-se a fotoisomerização *fac-mer* do complexo inicial.

## 6. Referências bibliográficas

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. *Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos*. Viçosa: UFV, 2007.

BARD, A. J.; FAULKNER, R. L. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BOURREZ, M. et al. [Mn(bipyridyl)(CO)<sub>3</sub>Br]: An abundant metal carbonyl complex as efficient electrocatalyst for CO<sub>2</sub> reduction. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 50, n. 42, p. 9903–9906, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.201103616>.

CASALE, Mariana Romano Camilo. *Desenvolvimento de processos químicos seguindo os princípios adotados pela química verde: redução e conversão de CO<sub>2</sub> usando compostos de Mn(I)*. 2020. 150 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020.

CHAWLA, P.; TRIPATHI, M. Novel improvements in the sensitizers of dye-sensitized solar cells for enhancement in efficiency – a review. *International Journal of Energy Research*, v. 39, n. 12, p. 1579–1596, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/er.3366>. Acesso em: 10 jul. 2025.

CROOK, S. H. et al. [Mn(CO)<sub>4</sub>{S<sub>2</sub>CNMe(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)}], a new water-soluble CO-releasing molecule. *Dalton Transactions*, v. 40, n. 16, p. 4230–4235, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1dt10125k>

GONG, J. et al. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 68, p. 234–246, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>

GRICE, K. A.; KUBIAK, C. P. Recent studies of rhenium and manganese bipyridine carbonyl catalysts for the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>. *Advances in Inorganic Chemistry*, v. 66, p. 163–188, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420221-4.00005-6>

HENKE, W. C. et al. Ultrafast spectroscopy of [Mn(CO)<sub>3</sub>] complexes: Tuning the kinetics of light-driven CO release and solvent binding. *Inorganic Chemistry*, v. 59, n. 4, p. 2178–2187, 2020a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02758>

HENKE, W. C. et al. Ultrafast spectroscopy of [Mn(CO)<sub>3</sub>] complexes: Tuning the kinetics of light-driven CO release and solvent binding. *Inorganic Chemistry*, v. 59, n. 4, p. 2178–2187, 2020b. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02758>.

HOUSECROFT, Catherine E.; SHARPE, Alan G. *Química Inorgânica*. 4. ed. Vols. 1 e 2. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

HU, M. et al. A series of Mn(i) photo-activated carbon monoxide-releasing molecules with benzimidazole coligands: synthesis, structural characterization, CO releasing properties and biological activity evaluation. *RSC Advances*, Cambridge, v. 9, n. 16, p. 20505–20512, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9RA01370A>.

ITOKAZU, M. K. et al. Syntheses and spectroscopic characterization of fac-[Re(CO)<sub>3</sub>(phen)(L)]PF<sub>6</sub>. *Inorganica Chimica Acta*, 2001. Disponível em: <[www.elsevier.nl/locate/ica](http://www.elsevier.nl/locate/ica)>

KLEVERLAAN, C. J.; HARTL, F.; STUFKENS, D. J. Real-time Fourier transform IR (FTIR) spectroscopy in organometallic chemistry: mechanistic aspects of the fac to mer photoisomerization of fac-[Mn(Br)(CO)<sub>3</sub>(R-DAB)]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 103, 1997.

LI, Z. et al. Dinuclear PhotoCORMs: Dioxygen-Assisted Carbon Monoxide Uncaging from Long-Wavelength-Absorbing Metal-Metal-Bonded Carbonyl Complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 56, n. 11, p. 6094–6104, 2017. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b03138>

MIESSLER, Gary L.; FISCHER, Paul J.; TARR, Donald A. *Química Inorgânica*. 5. ed. São Paulo: Pearson, 2014.

MOTTERLINI, R.; OTTERBEIN, L. E. The therapeutic potential of carbon monoxide. *Nature Reviews Drug Discovery*, v. 9, n. 9, p. 728–743, 2010. Disponível em:

<https://doi.org/10.1038/nrd3228>

NAKAMOTO, K. , Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B, John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 60-62, 231-233.

PAVIA, Donald L.; KRIZ, George S.; LAMPMAN, Gary M. *Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PEREIRA, C. et al. Probing the electronic factors responsible for the cyclic electron-transfer induced isomerism fac ⇌ mer: synthesis, electrochemical and spectroscopic studies of fac-[Mn(CO)<sub>3</sub>(L'-L')L]<sup>0/+</sup> complexes. *Inorganica Chimica Acta*, v. 358, n. 13, p. 3735–3744, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.07.012>

RAJ, C. C.; PRASANTH, R. A critical review of recent developments in nanomaterials for photoelectrodes in dye sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, v. 317, p. 120–132, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.016>

RASHMI, K. V. *Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments*. [S.l.: s.n.], [s.d.].

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X.; KIEMLE, David J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

SOUZA, Breno Luiz de. *Redução eletrocatalítica de CO<sub>2</sub> e detecção colorimétrica de Zn<sup>2+</sup> promovidas por um novo complexo de Re(I) contendo a 4-etil-3-tiosemicarbazida*. 2018. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1157>

STOR, G. J. et al. The remarkable photochemistry of fac-XMn(CO)<sub>3</sub>(cu-diimine) (X = Halide): formation of Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(a-diimine)<sub>2</sub> via the mer isomer and photocatalytic substitution of X– in the presence of PR<sub>3</sub>. *Organometallics*, v. 13, 1994.

TAKEDA, H. et al. Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction using a Mn complex as a catalyst. *Chemical Communications*, v. 50, n. 12, p. 1491–1493, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cc48122k>

VLČEK, A. et al. Early photochemical dynamics of organometallic compounds studied by ultrafast time-resolved spectroscopic techniques. *Dalton Transactions*, n. 5, p. 701–712, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b106249m>

WORL, L. A. et al. Photophysical properties of polypyridyl carbonyl complexes of rhenium(I). *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 849–858, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/DT9910000849>

YEMPALLY, V. et al. Thermal and photochemical reactivity of manganese tricarbonyl and tetracarbonyl complexes with a bulky diazabutadiene ligand. *Inorganic Chemistry*, v. 53, n. 8, p. 4081–4088, 2014a. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ic500025k>.

YEMPALLY, V. et al. Ancillary ligand effects upon the photochemistry of Mn(bpy)(CO)<sub>3</sub>X complexes (X = Br<sup>-</sup>, PhCC<sup>-</sup>). *Inorganic Chemistry*, v. 56, n. 18, p. 11244–11253, 2017.

Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01543>.