



2,3,5-6 Tetra(1H-imidazol-4(5)-il)pirazina (TIMPZ) como ligante do tipo pincer na coordenação dos íons Fe(II), Ru(II) e Co(III) e triagem dos complexos formados em reações fotorredox.

Fernanda W. Y. So, Thiago V. Oliveira, Paulo C. M. L. Miranda.

Resumo

Foram sintetizados e caracterizados os complexos de Fe(II), Ru(II) e Co(III) com o ligante TIMPZ e a partir das análises, em conjunto, verificou-se o possível desempenho destes como fotocatalisadores.

Palavras-chave:

Ligantes polinitrogenados, Complexos metálicos de rutênio, ferro e cobalto, Catálise fotorredox.

Introdução

Reações de fotocatalise vem atraindo atenção na comunidade científica devido a sua oportunidade de expandir e descobrir novas reações em síntese orgânica de maneira sustentável.

Dentre os complexos metálicos estudados, $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ é o mais investigado devido a presença de uma forte e larga absorção no visível, resultado da produção de um longo tempo de vida do estado excitado.^[1]

Uma nova classe de ligantes tem sido alternativa para novos complexos de interesse em fotocatalise. Estes ligantes, do tipo *pincer*, apresentam forte efeito quelato ao se complexarem com metais de forma tridentada. Mudanças nas propriedades fotoquímicas, eletrônicas e térmicas do complexo formado apresentam propriedades de interesse fotorredox.^[2]

A TIMPZ é um ligante do tipo *pincer*, que apresenta alta estabilidade térmica, capacidade de formar superestruturas por ligação de hidrogênios, e grande afinidade por metais de transição.^[3] Tais características do ligante estão de acordo ao objetivo deste projeto que visa a síntese e caracterização de complexos metálicos de Fe(II), Ru(II) e Co(III) (Figura 1) com o ligante TIMPZ.

O ligante apresenta baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos, porém mostra fluorescência que é decorrido as fortes interações por ligação de hidrogênio (ESIPT). A formação dos complexos muda a conformação da estrutura fazendo com que as ligações de hidrogênio desapareçam, perdendo a fluorescência e melhorando a solubilidade.^[3]

Pela espectroscopia no UV-vis foi observado a interação do sistema aromático com o metal pela transferência de carga do tipo metal-ligante (TCML) dos orbitais *d* do metal para os orbitais antiligantes dos anéis aromáticos.^[3] Na voltametria cíclica foram obtidos os potenciais dos processos eletroquímicos dos respectivos complexos. No caso do complexo de Co(III), como o processo se apresentou irreversível, ele não poderia atuar como catalisador em processos fotorredox.

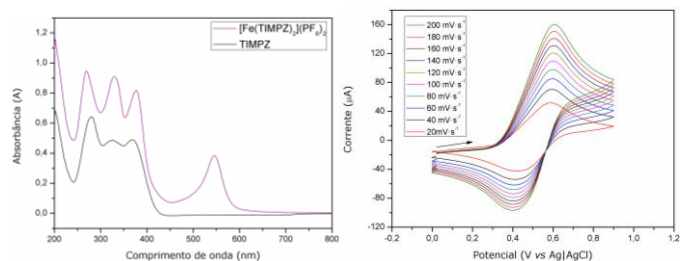


Figura 3. UV-vis (esquerda) e voltametria cíclica (direita) do complexo $[Fe(TIMPZ)_2]^{+2}$.

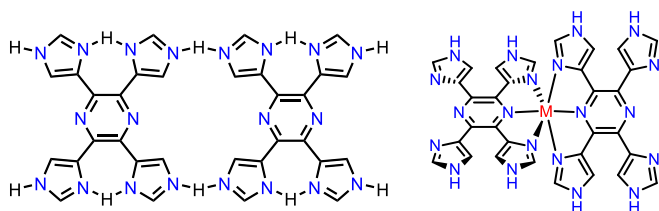


Figura 1. Estrutura do ligante TIMPZ (esquerda) e o complexo formado pelo ligante (direita).

Resultados e Discussão

A síntese do ligante TIMPZ é descrita na literatura conforme a Figura 2.^[3]

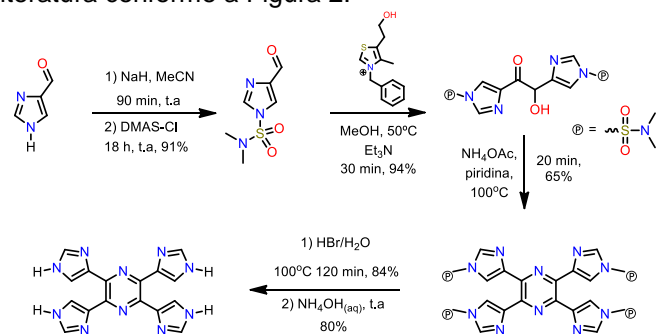


Figura 2. Rota simplificada para síntese da TIMPZ.^[3]

Conclusões

Através da síntese dos complexos e de suas análises pode-se presumir que os complexos de ferro e rutênio podem atuar como potenciais fotocatalisadores em reações fotorredox.

Agradecimentos

Agradecimentos ao PIBIC/CNPQ, pela bolsa concedida, ao Thiago Valdares, pelo trabalho em equipe e ao Paulo Miranda, pelas orientações na pesquisa.

- Schultz, D. M.; Yoon, T. P. Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis. *Science*. **2014**, *343*, 1239176
- Peris, E.; Crabtree, R. H.; Key Factors in Pincer Ligand Design. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959
- Ligiéro, C. B. P. et al. TIMPZ: An Exquisite Building Block for Metal/Hydrogen Coordination Polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2291-2294