

## Geração de espécies reativas de oxigênio por fotólise de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$ in meio oxigenado

Mario Serio Pereira Marchesi (PG)<sup>1</sup>, Antonio Claudio Tedesco(PQ)<sup>2</sup>, Peter C. Ford(PQ)<sup>3</sup> e Roberto Santana da Silva(PQ)<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Av. do Café s/n, CEP 14040-903, Ribeirão Preto – SP, e-mail [silva@usp.br](mailto:silva@usp.br).

<sup>2</sup>Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Av. dos Bandeirantes s/n, 14040-903, Ribeirão Preto – SP.

<sup>3</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, Santa Barbara, CA 93106-9510, USA.

Palavras Chave: complexos de rutênio, oxigênio singlete, foto-reatividade de complexos de rutênio

### Introdução

Propriedades espectroscópicas e reatividade fotoquímica de compostos do tipo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$  (L = ligantes piridínicos) é extensivamente investigado<sup>1-3</sup>. Um exemplo é  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$  (**I**) que apresenta espectro com banda de transferência de carga metal-ligante (MLCT) ( $\lambda_{\text{max}} = 472 \text{ nm}$ ,  $\log \epsilon = 4.04$ ) e que desaparece quando oxidado. Ambos complexos de Ru(II) e Ru(III) são relativamente inertes termicamente, porém apresentam foto-labilidade quando o estado  $^3\text{LF}$  é populado. O  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$  apresenta também foto-oxidação, cujo mecanismo ainda não foi totalmente elucidado<sup>1-3</sup> e que exploramos neste trabalho. Relatamos aqui a formação de  $^1\Delta\text{O}_2$ , por detecção direta, e formação do radical superóxido para a fotólise de (**I**). Medidas de tempo de vida do estado excitado foi determinado e mecanismo fotoquímico é proposto.

### Resultados e Discussão

A fotólise contínua em 436 nm do complexo  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$  em meio de tampão fosfato 0.01 M a 25.0 °C resulta em diminuição da banda MLCT com um pequeno aumento de absorvância de uma banda ~ 300 nm correspondendo a LMCT. O rendimento quântico para o consumo da MLCT é dependente da concentração de oxigênio (Figura 1).

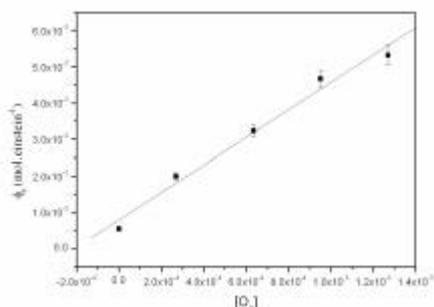
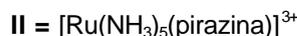
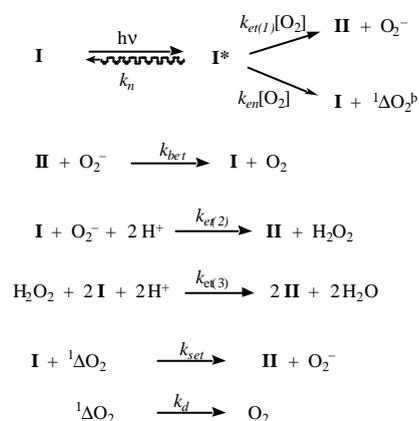


Figura 1: Gráfico  $F_d$  vs  $[\text{O}_2]$  de (**I**).

Sob redução com Zn/Hg a regeneração da banda MLCT é observada o que possibilitou afirmar que o 30<sup>o</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

processo fotoquímico deve-se a foto-oxidação. Quando o experimento de irradiação foi conduzido em meio do composto TEMPO (capturador de radical) houve acentuado diferenciação do sinal de EPR provavelmente devido a reação com superóxido formado durante a fotólise de (**I**). O tempo de vida do composto (**I**) no estado excitado é de 113 ps e aumenta para 250 ps para  $[\text{Ru}(\text{ND}_3)_5(\text{pirazina})]^{2+}$ . O mecanismo fotoquímico deste sistema em meio de oxigênio está descrito no Esquema 1, cujos valores das constantes de reatividade da ordem de  $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .



### Conclusões

O composto (**I**) reage com oxigênio originando oxigênio singlete e superóxido. A reação ocorre na ordem de difusão das espécies.

### Agradecimentos

FAPESP, CNPq e US National Science Foundation.

<sup>1</sup> Machado, A. E. da H.; Rocha, Z. N.; Tfouni, E., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 1995, 88, 85-91.

<sup>2</sup>G. Malouf, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 7213-7220.

<sup>3</sup>P. C. Ford, D. Wink, J. DiBenedetto, *Prog. Inorg. Chem.*, 1983, 30, 213-269.