

Estudo cinético da competição entre catalisador e ativador pelo Intermediário de Alta Energia da reação peroxioxalato

Andreia Boaro (PG), Fernando Heering Bartoloni* (PQ)

Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP, Brasil
fernando.bartoloni@ufabc.edu.br

Palavras Chave: Quimiluminescência, imidazol, éster oxálico, 9,10-difenilantraceno, CIEEL.

Introdução

A reação peroxioxalato é um dos mais eficientes sistemas quimiluminescentes não-enzimáticos.¹ Esta envolve uma reação entre um derivado de éster oxálico e H_2O_2 , na presença de um catalisador e de uma substância chamada ativador (ACT).¹ Dentro do curso de reação, é formado um Intermediário de Alta Energia (IAE) que pode decompor unimolecularmente, ou por uma reação bimolecular catalisada pelo ACT, sendo que tal interação bimolecular leva à emissão de luz. Uma correlação entre o rendimento quântico de formação de estados eletrônicos excitados singlete (Φ_S) e a concentração de ACT permite encontrar a razão k_{CAT}/k_D , que é uma relação entre as eficiências do processo catalisado pelo ACT (k_{CAT}) e da decomposição unimolecular escura do IAE (k_D); tal razão depende intrinsecamente da natureza do ACT.

Nesse trabalho, propõe-se investigar o fato de que o IAE possa ter sua decomposição catalisada por imidazol (IMI-H),² sendo que tal processo seria equivalente a uma decomposição “catalisada por impurezas” que não leva à emissão de luz, mas que pode influenciar na razão k_{CAT}/k_D determinada para um mesmo ACT.

Resultados e Discussão

Foram realizados ensaios cinéticos de emissão de luz da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H_2O_2 , empregando IMI-H como catalisador nucleofílico, em EtOAc a 25 °C, utilizando-se 9,10-difenilantraceno (DPA) como ACT. O parâmetro k_{CAT}/k_D foi obtido de gráficos duplo-recíproco³ $1/\Phi_S$ vs. $1/[DPA]$ para cinco [IMI-H] diferentes (Figura 1).

O rendimento Φ_S na concentração infinita de ACT (Φ_S^∞) mostrou-se independente da [IMI-H], obtendo-se um valor médio de $0,055 \pm 0,005 E mol^{-1}$, em concordância com o valor reportado na literatura de $0,06 E mol^{-1}$.³ O fato de Φ_S^∞ ser independente da [IMI-H] mostra que o rendimento global de formação do IAE não depende da quantidade de IMI-H presente no meio e que, na condição hipotética de $[ACT] = \infty$, todo o IAE gerado seria consumido pela mesma via bimolecular: a de geração de estados excitados emissores de luz.

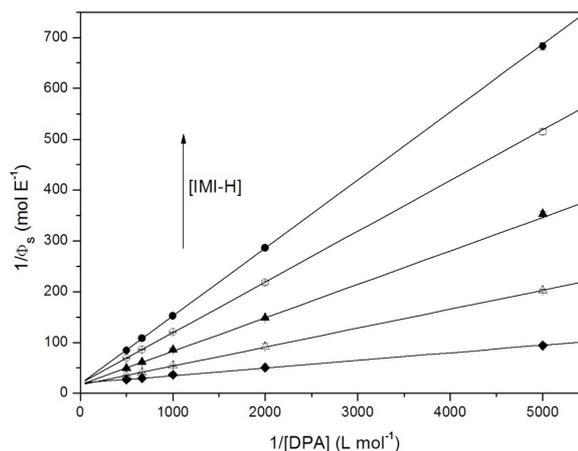


Figura 1. Relação linear ($r > 0,999$) entre $1/\Phi_S$ e $1/[DPA]$ para cinco concentrações de IMI-H.

Uma relação linear ($r > 0,998$) entre k_D/k_{CAT} vs. [IMI-H] foi obtida, indicando que, de fato, IMI-H é capaz de interagir com o IAE. O coeficiente angular obtido de $3,57 \pm 0,01$ representa a razão entre as constantes de velocidade bimoleculares da decomposição do IAE por IMI-H e/ou ACT.

Conclusões

Como k_{CAT} independe da [IMI-H], sendo constante para um mesmo ACT, isso indica que, no sistema estudado, a eficiência de IMI-H em decompor bimolecularmente o IAE é, aproximadamente, quatro vezes maior que a da decomposição ativada deste por DPA.

Agradecimentos

À CAPES e à FAPESP (2012/13807-7) pelo financiamento e à UFABC.

¹ Augusto, F. A.; Souza, G. A.; Souza Jr., S. P.; Khalid, M.; Baader, W. J. *Photochem. Photobiol.* **2013**, *89*, 1299; Ciscato, L. F. M. L.; Augusto, F. A.; Weiss, D.; Bartoloni, F. H.; Albrecht, S.; Brandl, H.; Zimmermann, T.; Baader, W. J. *ARKIVOC* **2012**, *iii*, 391.

² Silva, S. M.; Casallanovo, F.; Oyamaguchi, K.; Ciscato, L. F. M. L.; Stevani, C. V.; Baader, W. J. *Luminescence* **2002**, *17*, 313; Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 989.

³ Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4037.