

Parâmetros de Ativação do Passo de Quimiexcitação e Estimativa da [Intermediário de Alta Energia] do Sistema Peróxi-Oxalato

Fernando H. Bartoloni* (PG), Luis F. M. L. Ciscato (PG), Erick L. Bastos (PQ), Wilhelm J. Baader (PQ).
E-mail: fernandoiq@hotmail.com

¹Instituto de Química – USP; Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco 12 S, Sala 1257, São Paulo, SP, 05508-900, Brasil.

Palavras Chave: Intermediário de Alta Energia, Peróxi-oxalato, CIEEL.

Introdução

A reação entre cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio na presença de rubreno como ativador (ACT) levando a uma intensa emissão de luz.¹ Desde a sua descoberta, o mecanismo e as aplicações do sistema peróxi-oxalato tem sido amplamente estudados. O passo de excitação, onde ocorre a geração de estados excitados, envolve, o mecanismo CIEEL (Quimiluminescência Induzida Quimicamente por Troca de Elétrons, proposto por Schuster).^{2,3} Este processo de quimiexcitação ocorre dentro da gaiola de solvente, na interação entre o Intermediário de Alta Energia (IAE) e o ACT.

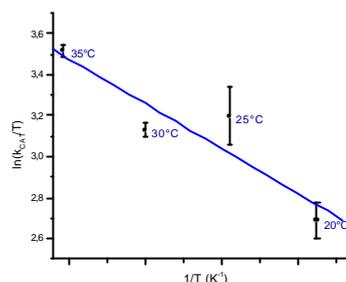
Em trabalho anterior do grupo, propôs-se uma metodologia para a observação direta do passo de quimiexcitação (pela injeção retardada de ACT ao meio reacional), bem como para a determinação das constantes de velocidade envolvidas no mesmo (k_D : constante de velocidade de decomposição unimolecular do IAE, k_{CAT} : constante de velocidade bimolecular da interação entre o IAE e o ACT). Notou-se, no caso, a dependência de k_{CAT} com o potencial de oxidação do ACT utilizado.⁴

Esse trabalho objetiva: i) a determinação dos parâmetros de ativação da interação entre o ACT e o IAE e ii) a determinação da concentração do IAE no meio reacional, ambas pelo método de adição retardada de ACT.

Resultados e Discussão

Através de experimentos de injeção retardada de 9,10-difenilantraceno (DPA, em cinco distintas [DPA]) a uma cubeta contendo previamente cloreto de oxalila (1 mM) e peróxido de hidrogênio (4 mM), em diferentes temperaturas ($T = 20, 25, 30, 35$ e 40 °C) e tempo de espera de 150 s, obtiveram-se valores para as constantes k_D e k_{CAT} em cada T.

A correlação de Eyring ($\ln(k/T)$ vs. $1/T$) para as constantes k_D não apresentou dependência sistemática com T. Entretanto, k_{CAT} mostrou dependência com T, exceto para $T = 40$ °C. Por essa correlação, determinaram-se os valores de entalpia e entropia de ativação do processo, respectivamente, pelos coeficientes angular e linear do ajuste linear obtido (Figura 1): $\Delta H^\ddagger = 10,5 \pm 0,9$ kcal mol⁻¹, $\Delta S^\ddagger = -$



$6,0 \pm 3,0$ cal K⁻¹ mol⁻¹, obtendo-se um $\Delta G^\ddagger_{25^\circ\text{C}} = 12,3 \pm 1,8$ kcal mol⁻¹.

Figura 1. Correlação de Eyring para as constantes de velocidade da interação entre o IAE e o ACT (k_{CAT}).

Através de experimentos de injeção retardada de DPA ([DPA] = 0,2 mM) após diversos tempos de espera e correlacionando-se a intensidade máxima do sinal com os valores de [DPA], com k_{CAT} determinado para DPA,³ com os rendimentos quânticos de fluorescência do DPA (Φ_{FL}) e os rendimentos de formação de estados excitados singlete (Φ_S) do sistema,³ obtém-se uma estimativa para a concentração máxima do IAE durante a reação de [IAE] = 0,57 μM; 100 s após mistura dos reagentes. Realizando-se a mesma aproximação para rubreno ([RUB] = 5 μM), aqui com tempo de espera de 150 s, e utilizando-se os valores de k_{CAT} , Φ_{FL} e Φ_S relativos a RUB,^{3,4} obtém-se [IAE]₁₅₀ = 0,23 μM.

Conclusões

Os valores de ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger aqui determinados mostram-se compatíveis com a ocorrência de uma reação bimolecular no passo de quimiexcitação, supostamente determinado pela transferência endergônica de elétron do ACT para o IAE ($\Delta S^\ddagger < 0$). A [IAE] de micromolar nestas condições é razoavelmente alta e deixa esperar que o IAE possa ser caracterizado por métodos espectroscópicos.

Agradecimentos

Apoio financeiro: CAPES, Fapesp e CNPq.

¹ Chandross, E. A., *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 761.

² Schuster, G. B.; Dixon, B.; Koo, J. Y.; Schmidt, S. P.; Smith, J. P. *Photochem. Photobiol.* **1979**, *30*, 17.

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

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

⁴ Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J., *Livro de Resumos da 28ª Reunião Anual da SBQ*, Poços de Caldas, MG, FT-019, **2005**.