

Constante bimolecular de catálise com imidazol e rendimentos quânticos do sistema peróxi-oxalato em 1,2-dimetoxietano.

Mônica Melchiorretto de Medeiros Peixoto* (PG), Fernando Heering Bartoloni (PG), Wilhelm Josef Baader (PQ) . E-mail: monicamm@iq.usp.br

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco 12 S, Sala 1257, SP, Brasil.

Palavras Chave: quimiluminescência, peróxi-oxalato, cinética, catálise.

Introdução

Dentre os exemplos de quimiluminescência existentes, o sistema peróxi-oxalato se destaca pelos altos rendimentos quânticos em torno de 30%. Nesse sistema, a reação de um derivado de éster oxálico com H_2O_2 , catalisada por imidazol (IMI-H), leva à formação de um Intermediário de Alta Energia (IAE), que ao interagir com um ativador, leva esse ao estado excitado singlete, que decai ao estado fundamental pela emissão de fluorescência.¹

O uso de solventes verdes (líquidos iônicos), meios aquosos (misturas água solventes orgânicos) e meios aquosos organizados (micelas), para esta reação é de grande importância tendo em vista a ampliação das possibilidades de aplicação analítica nestes meios.

1,2-dimetoxietano (DME) foi usado como solvente da reação peróxi-oxalato em misturas com líquidos iônicos e água, sendo que em misturas água:DME não há a formação de microambientes, ao contrário de misturas com acetonitrila.² Foram determinados a dependência da catálise por imidazol e os rendimentos quânticos de estado singlete com 9,10-difenilantraceno (DPA) e 2,5-difeniloxazol (PPO) como ativadores.

Resultados e Discussão

Uma curva típica de emissão do sistema peróxi-oxalato, apresenta um perfil de crescimento e decaimento da intensidade de luz em função do tempo. Do decaimento, é possível se obter uma constante de velocidade (k_{obs1}) dependente da [IMI-H] (Figura 1).

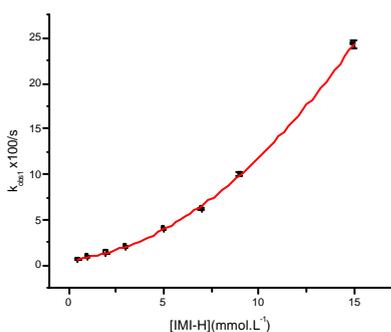


Figura 1. Dependência de k_{obs1} com a [IMI-H].

Tais experimentos foram conduzidos em DME; oxalato de bis-(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) 0,10 mM; DPA 0,2 mM; H_2O_2 2,0 mM e IMI-H de 0,5 à 15,0 mM. O ajuste dos pontos da Figura 1 foi feito usando a equação $k_{obs1} = y_0 + k_1[IMI-H] + k_2[IMI-H]^2$, onde $y_0 = 0,0058 \pm 0,0013 s^{-1}$; $k_1 = 2,10 \pm 0,47 M^{-1}s^{-1}$ e $k_2 = (9,15 \pm 0,30) \times 10^2 M^{-2}s^{-1}$. O valor da constante bimolecular (k_2) é semelhante ao valor anteriormente determinado para esse sistema em acetato de etila.¹

Rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}^∞) e de estado excitados singlete na [ACT] infinita (Φ_S^∞), e a razão entre as constantes de interação do ACT com o IAE (k_{CAT}) e da sua decomposição unimolecular (k_D), foram determinados pelo gráfico duplo-recíproco da dependência da quantidade de luz total emitida pelo sistema (Φ_{CL} em Einstein) com a [ACT]. Esses valores foram determinados para DPA e PPO, em DME como solvente (Tabela 1).

Tabela 1. Valores de Φ_{CL}^∞ ; Φ_S^∞ e k_{CAT}/k_D para a reação peróxi-oxalato em DME com DPA e PPO.

ACT	k_{CAT}/k_D ($Emol^{-1}$) $\times 10^{-2}$	F_S^∞ ($Emol^{-1}$) $\times 10^3$	F_{CL}^∞ ($Emol^{-1}$) $\times 10^3$
DPA	$2,97 \pm 0,03$	$18,0 \pm 0,5$	$17,0 \pm 0,5$
PPO	$0,53 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,05$	$0,77 \pm 0,03$

* Condições: TCPO 0,10 mM; IMI-H 1,0 mM; H_2O_2 10,0 mM e DPA 25 a 150 μM ; PPO 3,5 a 10,0 mM.

Com o sistema peróxi-oxalato em DME caracterizado pode-se agora determinar as condições experimentais ideais para efetuar a reação em líquidos iônicos, meios aquosos e micelares.

Conclusões

Foram determinados a constante bimolecular da catálise por IMI-H e parâmetros quimiluminescentes do sistema peróxi-oxalato em DME.

Agradecimentos

Auxílio financeiro: Fapesp, Capes, e CNPq.

¹ Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J. *JCS Perkin Trans 2* **1996**, 989-995.

² Shin, D. N.; Wijnen, J.W.; Enybert, J.B.F.N.; Wakiduka, A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 6014-6020.