

## Estudo cinético da quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso tamponado com carbonato.

Fernando H. Bartoloni\* (PG), Ana Paula E. Pagano (IC), Felipe A. Augusto (IC), Wilhelm J. Baader (PQ)

heering@iq.usp.br

Instituto de Química da Universidade de São Paulo - Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco 12 Superior, Sala 1257, Cidade Universitária, SP, Brasil, CEP 05508-900.

Palavras Chave: quimiluminescência, peróxi-oxalato, 1,2-dioxetanona, peridrólise, tampão carbonato.

### Introdução

A reação quimiluminescente do sistema peróxi-oxalato se encontra bem caracterizada cineticamente em um meio orgânico anidro, com diversas etapas do mecanismo de tal transformação definidas, assim como suas constantes de velocidade determinadas.<sup>1</sup> Tal reação envolve a transformação de um éster oxálico arílico em um Intermediário de Alta Energia (IAE), por subseqüentes etapas envolvendo catálise básica e nucleofílica por imidazol e ataque nucleofílico por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Tal IAE, por sua vez, interage com um ativador (um composto com baixo potencial de oxidação e alto rendimento quântico de fluorescência), levando o mesmo ao estado eletronicamente excitado, que decai ao estado fundamental com a emissão de fluorescência.<sup>1</sup> Apesar do seu potencial analítico, informações acerca dessa transformação em meio aquoso são escassas de um ponto de vista mecanístico. Logo, estudou-se a reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de fluoresceína (FLU) como ativador, em um meio aquoso tamponado com carbonato.

### Resultados e Discussão

Para todos os resultados aqui descritos, foi observado o perfil cinético de emissão da reação de TCPO 0,1 mmol L<sup>-1</sup> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em tampão carbonato em diferentes concentrações, em pH = 10,4 e na presença de FLU 0,1 mmol L<sup>-1</sup>. A constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) foi obtida do decaimento da intensidade de emissão com o tempo. Fixando-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 25 mmol L<sup>-1</sup> e carbonato 100 mol L<sup>-1</sup>,<sup>2</sup> observou-se valores maiores de  $k_{obs}$  com o aumento do pH até 11,3, acompanhado do aumento do rendimento quântico de emissão de quimiluminescência ( $\Phi_{CL}$ ). Variando-se a concentração do tampão carbonato de 20 a 130 mmol L<sup>-1</sup>, obteve-se como média  $k_{obs} = 0,9 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$  e  $2,5 \pm 0,7 \text{ s}^{-1}$  para duas concentrações diferentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (2,0 e 10,0 mmol L<sup>-1</sup>). Nesse experimento, o rendimento  $\Phi_{CL}$  também não variou dentro do intervalo de concentração utilizado de carbonato.

Como a velocidade da reação se mostrou dependente do pH, mas não sofreu alteração com diferentes concentrações de tampão, pode se concluir que a reação nesse meio aquoso tamponado de TCPO com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou, no caso, a sua base conjugada, ocorre por uma catálise básica específica (CBE). Pode se expressar a constante de velocidade  $k_{obs}$  como possuindo contribuições das constantes de velocidade de reação bimoleculares de peridrólise do éster oxálico ( $k_p$ ) e da hidrólise do mesmo ( $k_h$ ), bem como pelas concentrações respectivas de HO<sub>2</sub><sup>-</sup> e OH<sup>-</sup>, obtendo-se  $k_p = 3,4 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k^h = 1,9 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Observou-se uma dependência linear de  $k_{obs}$  com a [HO<sub>2</sub><sup>-</sup>] até 0,60 mmol L<sup>-1</sup>, e independente das concentrações de tampão utilizadas (20, 50 ou 100 mmol L<sup>-1</sup>). Do coeficiente angular da dependência linear entre  $k_{obs}$  e [HO<sub>2</sub><sup>-</sup>] obtém-se a constante bimolecular  $k_p = (4,0 \pm 1,0) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , atribuída ao processo de peridrólise do TCPO por ataque nucleofílico da base conjugada HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, formada em um pré-equilíbrio da CBE. Na seqüência, o perácido gerado levaria à formação do IAE da reação peróxi-oxalato.<sup>1</sup>

### Conclusões

Foram obtidas fortes evidências da ocorrência de uma catálise básica específica na reação quimiluminescente de TCPO com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença de FLU como ativador, em um meio aquoso tamponado com carbonato, em pH = 10,4, envolvendo o ataque nucleofílico do ânion HO<sub>2</sub><sup>-</sup> ao éster oxálico, que leva à formação do perácido intermediário precursor do Intermediário de Alta Energia (IAE) responsável pela excitação da FLU.

### Agradecimentos

À FAPESP pelo financiamento.

<sup>1</sup> Baader, W. J., Stevani, C. V., Bastos, E. L., "Chemiluminescence of Organic Peroxides" em "The Chemistry of Peroxides", Z. Rappoport (ed.), Wiley International, Chichester, 2006, cap. 16, p. 1211-78.

<sup>2</sup> A concentração de carbonato faz referência à quantidade total de carbonato adicionada ao meio, na forma de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e/ou HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.