

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

SERGIO PEREIRA DE SOUZA JÚNIOR

**Influência dos Parâmetros de Solvente Sobre
a Eficiência de Quimi-Excitação do
Sistema Peroxi-Oxalato**

Versão Original da Tese Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

09/05/2014

SERGIO PEREIRA DE SOUZA JÚNIOR

**Influência dos Parâmetros de Solvente Sobre
a Eficiência de Quimi-Excitação do
Sistema Peroxi-Oxalato**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Doutor em
Química*

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

São Paulo

2014

Dedico esta tese para:

***Meus Pais: Sergio e Creuza que tanto me apoiaram
durante a minha vida acadêmica.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Willi por ter sido um excelente orientador e amigo durante esses anos. Por ter aberto as portas do seu laboratório para me receber e por ter fornecido todas as condições de trabalho necessárias para a execução deste trabalho. Além disso, por ter fornecido excelentes conselhos e confiar no meu trabalho.

Aos meus pais pela dedicação e carinho. À minha irmã por todo o apoio fornecido durante todo este tempo.

Aos colegas de laboratório por todo apoio fornecido e pelo excelente ambiente proporcionado durante esse período: Ana Skitles, Bárbara Held, Biff, Cinthia, Farinha, Fumaça, Glalci, Khalid, Luiz Carlos, Marcelo, Panda, Eduardo, Fernanda, Sandro e Suzana. Aos meus alunos de iniciação científica pela paciência e confiança em um aspirante à orientador: Babi, Bruno Malícia, Smeg, Priscila (Pó), Phunk, Mãozinha e Luiza .

Aos meus amigos que sempre estiveram por perto para fornecer apoio quando necessário: Karen Higa, Marcus, Ana Skitles, Carol Blue, Pedro, Priscila (Pó), Daniela, Nataly, Gabi, Luiz Fernando Ferreira e Carol Anzolin.

Aos professores do IQ – USP por todo o apoio, sugestões, ajudas nos experimentos e paciência: Thiago Carrera, Harrald, Luiz Fernando, Jose Riveros, Paolo di Mascio, Luiz Henrique Catalani, Denise de Oliveira, Gianluca Azzelini, Rômulo, Frank Quina, Omar El Seoud, Bayardo Torres, Mauro Bertotti, José Carlos Ferreira e Cornelia Bohne. Além dos técnicos: Luiz Carlos Muniz, Suzana, Marcelo, César (agradecimento especial pela ajuda com os experimentos de determinação da viscosidade de solventes), Joaquim, Priscila e Jair. Aos funcionários do Instituto de Química e ao programa de pós-graduação, em especial à Cibele, Paulo e Milton, pelo apoio e paciência.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado fornecida.

À Deus por ter estado comigo a cada instante.

RESUMO

Souza Júnior, S.P. **Influência dos Parâmetros de Solvente Sobre a Eficiência de Quimi-Excitação do Sistema Peroxi-Oxalato**. 2014. 131p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Como intuito de contribuir para a elucidação do mecanismo de quimi-excitação da reação peroxi-oxalato, a transformação quimiluminescente mais eficiente conhecida que envolve a versão intermolecular do mecanismo “Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence” – CIEEL, foram efetuados estudos cinéticos e determinados os rendimentos quânticos de quimi-excitação desta reação em diferentes solventes e misturas de solventes.

A cinética da reação de oxalato de bis-2,4,6-triclorofenila com peróxido de hidrogênio, catalisada por imidazol foi estudada na presença de 9,10-difenilantraceno como ativador (ACT) em diferentes solventes. O comportamento das constantes de velocidade observados em função da polaridade e viscosidade dos solventes indica que o mecanismo dos passos iniciais desta transformação até a formação do intermediário de alta energia (IAE) não sofre modificações drásticas em função das propriedades de solventes, permitindo a escolha de solventes e misturas de solventes adequados para o estudo do mecanismo de quimi-excitação do sistema.

A influência da viscosidade sobre os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) e os rendimentos quânticos singlete na concentração infinita do ACT (Φ_S^∞ - obtidos de gráficos duplo recíprocos entre os Φ_S e a [ACT]) foi estudada em misturas entre acetato de etila e ftalato dimetilico (que possuem viscosidades diferentes e parâmetros de polaridade similares, além de levarem a rendimentos quânticos altos), indicando um aumento considerável dos

rendimentos quânticos singlete com o aumento da viscosidade do meio. Os dados foram tratados com base nos modelos colisional e friccional, obtendo indicação clara da operação de um efeito de gaiola do solvente no processo de quimi-excitação da reação neste sistema de alta eficiência.

A influência da polaridade do meio sobre os parâmetros de quimi-excitação da reação peroxi-oxalato foi analisada, de maneira análoga, em misturas entre tolueno e acetato de etila e entre acetato etila e acetona. Os rendimentos quânticos singlete aumentam inicialmente em função da polaridade do meio até um valor máximo, a partir do qual eles sofrem diminuição com o aumento da polaridade. Este comportamento indica a melhor solvatação dos pares de íons radicais pelo aumento da polaridade de solvente levando ao aumento dos rendimentos, entretanto, polaridades maiores do meio podem levar à formação de pares de íons separados por solvente e íons separados, desta maneira diminuindo a eficiência da quimi-excitação.

Os parâmetros de quimiluminescência da reação peroxi-oxalato foram ainda estudados em uma série de solventes puros com diferentes valores de polaridade e viscosidade. Os rendimentos quânticos obtidos foram correlacionados com os parâmetros de viscosidade, polaridade e polarizabilidade, utilizando-se uma regressão linear múltipla. Deste ajuste se pode confirmar que a viscosidade exerce a maior influência sobre os rendimentos quânticos e o aumento da polaridade contribui também para maiores rendimentos, entretanto, os parâmetros de ajuste contêm erros muito grandes devido à dispersão dos valores. Contrariamente, o aumento da polarizabilidade do meio parece diminuir a eficiência de quimi-excitação.

Palavras-chave: quimiluminescência, peroxi-oxalato, polaridade, viscosidade.

ABSTRACT

Souza Júnior, S.P. **Influence of Solvent Parameters on the Chemiexcitation Efficiency of the Peroxyoxalate System.** 2014. 131p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In order to contribute to the elucidation of the chemiexcitation mechanism of peroxyoxalate reaction, the most efficient chemiluminescence reaction known that involves the intermolecular “Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence” – CIEEL mechanism, kinetically studies were performed and chemiexcitation quantum yields determined in different solvents and solvent mixtures.

The reaction kinetics of bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate with hydrogen peroxide catalyzed by imidazole in the presence of 9,10-diphenylanthracene as an activator (ACT) was studied in different solvents. The behavior of the observed rate constants in function of solvents polarity and viscosity indicates that the initials reaction steps leading to high energy intermediate formation (HEI) do not change drastically in function of the solvent properties, allowing to choose suitable solvents and solvent mixtures for a study of its the chemi-excitation mechanism.

The viscosity influence on the singlet quantum yields (Φ_s) and singlet quantum yields at infinite ACT concentration (Φ_s^∞ - obtained from double reciprocal plots between Φ_s and [ACT]) was studied in mixtures of ethyl acetate and dimethyl phthalate (which have different viscosities and similar polarity

parameters), indicating a considerable increasing in singlet quantum yields with the increasing of medium viscosity. Data were analyzed by the collisional and the free volume model, which clearly indicates the occurrence of a solvent cage effect in the chemiexcitation process of this high efficient system.

The influence of medium polarity on the chemiexcitation parameters of the peroxyoxalate reaction were studied, in a similar way, in mixtures of toluene and ethyl acetate and in mixtures of ethyl acetate and acetone. Singlet quantum yields increase in function of medium polarity for low polar solvents, reaching a maximum value, where a further polarity increase leads to a decrease in quantum yields. This behavior indicates better solvation of radical ion pairs by solvent polarity increase, leading to increased quantum yields, however, higher solvent polarities can lead to the formation of solvent separated ion pairs and individually solvate ions, thereby decreasing chemi-excitation efficiency.

Chemiluminescence parameters of the peroxyoxalate reaction were also studied in pure solvents with different viscosities and polarities. The obtained singlet quantum yields were correlated with viscosity, polarity and polarizability parameters by multiple linear regression analysis. The correlations obtained show that viscosity exerts the most significant influence on the quantum yields and an increase in solvent polarity also contributes to higher quantum yields; however, these fitting parameters possess high standard deviations due to the considerable dispersion of quantum yield values. Contrary, an increase in medium polarizability appears to decrease the chemi-excitation efficiency.

Keywords: Chemiluminescence, peroxyoxalate system, polarity, viscosity.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. Introdução..... | 13 |
| 1.1. Princípios básicos de quimiluminescência..... | 15 |
| 1.2. Classificação das reações quimiluminescentes..... | 18 |
| 1.3. Mecanismos gerais de formação de estados excitados..... | 24 |
| 1.4. O sistema peroxi-oxalato..... | 31 |
| 2. Objetivos..... | 37 |
| 3. Parte experimental..... | 38 |
| 3.1. Solventes e reagentes..... | 38 |
| 3.1.1. Reagentes inorgânicos e secantes..... | 38 |
| 3.1.2. Solventes e reagentes orgânicos..... | 38 |
| 3.2. Equipamentos..... | 41 |
| 3.2.1. Espectrofotometria UV-Vis..... | 41 |
| 3.2.2. Medidas de emissão de luz..... | 41 |
| 3.3. Medidas cinéticas da reação peroxi-oxalato..... | 41 |
| 3.3.1. Solução estoque de H ₂ O ₂ | 41 |
| 3.3.2. Determinação da concentração das soluções estoques de H ₂ O ₂ | 42 |
| 3.3.3. Medidas cinéticas de emissão..... | 42 |
| 3.3.4. Calibração do fluorímetro para determinação dos rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL})..... | 44 |
| 3.3.5. Determinação do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL})..... | 46 |
| 3.3.6. Determinação do rendimento quântico singlete (Φ_S)..... | 47 |
| 3.4. Determinação dos parâmetros de solventes..... | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4.1. Determinação da viscosidade dos sistemas de solventes..... | 48 |
| 3.4.2. Determinação da polaridade dos sistemas de solventes | |
| $E_T(30)$ | 48 |
| 3.5. Ajustes matemáticos..... | 49 |
| 4. Resultados..... | 50 |
| 4.1. Estudos cinéticos..... | 50 |
| 4.1.1. Estudos cinéticos em acetato de etila..... | 50 |
| 4.1.2. Estudos cinéticos em ftalato dimetilico..... | 53 |
| 4.1.3. Estudos cinéticos em tetraidrofurano (THF)..... | 56 |
| 4.1.4. Estudos cinéticos em trietilenoglicol dietil éter (triglime)..... | 59 |
| 4.1.5. Estudos cinéticos em tetraetilenoglicol dietil éter (tetraglime)..... | 62 |
| 4.2. Determinação dos rendimentos quânticos singletes em diversos solventes puros..... | 65 |
| 4.3. Estudos com solventes mistos..... | 70 |
| 4.3.1. Influência da viscosidade do meio sob os rendimentos quânticos..... | 70 |
| 4.3.2. Influência da polaridade do meio sob os rendimentos quânticos..... | 77 |
| 5. Discussão..... | 82 |
| 5.1. Escolha do sistema de solventes para estudo..... | 82 |
| 5.2. Estudos cinéticos realizados em diferentes solventes para caracterização do sistema..... | 85 |
| 5.3. Influência da viscosidade do solvente sobre os rendimentos quânticos singletes..... | 90 |

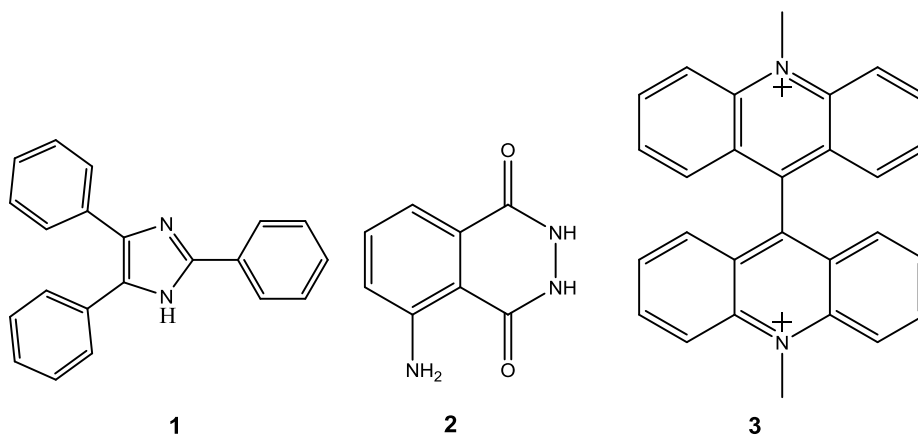
| | | |
|-----------|--|------------|
| 5.4. | Influência da polaridade do solvente sobre os rendimentos quânticos singletes..... | 104 |
| 5.5. | Determinação dos rendimentos quânticos singletes utilizando vários solventes puros..... | 113 |
| 6. | Conclusões..... | 120 |
| 7. | Bibliografia..... | 123 |
| 8. | Súmula curricular..... | 129 |

1. Introdução

A quimiluminescência é o processo de emissão de luz como produto ou como um dos produtos de uma reação. Na grande maioria das vezes, a emissão de luz ocorre com eficiência baixíssima, ou seja, rendimento quântico de quimiluminescência inferior a 1% ($\Phi_{CL} < 10^{-2} \text{ E mol}^{-1}$)^{1,2}. Esta reação ocorre ainda biologicamente e recebe o nome de bioluminescência, configurando um dos mais intrigantes fatos naturais que envolvem a emissão de luz. Este fenômeno é o ponto inicial que leva os seres humanos a estudarem os mecanismos da luminescência e, a primeira descrição desse processo, foi realizada pelo filósofo grego Anaximenes de Mileto em cerca de 500 a.C. Diversos são os seres biolumiluminescentes, que vão desde os mais simples como bactérias e fungos até os mais complexos, como alguns insetos, sendo que destes, os mais conhecidos são os vaga lumes, que chamaram a atenção inclusive de Aristóteles que realizou uma descrição sobre a produção de “luz fria” nestes seres³.

O primeiro cientista a publicar uma definição de quimiluminescência, foi Wiedemann, em 1888, este fenômeno é definido da seguinte forma: “A emissão observada durante processos químicos deve ser chamada de quimiluminescência”⁴, em uma tradução aproximada. Wiedemann propôs esta definição com base em experimentos de Radziszewski que observou uma intensa emissão de luz proveniente da auto-oxidação da lofina (2,4,5-trifenilimidazol, **1**), sendo que este evento não ocorria quando o aquecimento era realizado na ausência de oxigênio⁵. Foi Wiedemann ainda que propôs uma diferenciação terminológica entre o fenômeno de quimiluminescência e o

fenômeno físico de incandescência⁴ - extensivamente estudado por Einstein e Planck.



Alguns anos mais tarde, outros importantes sistemas emissores de luz foram estudados como, por exemplo, a reação quimiluminescente do luminol (5-amino-2,3-dihidroftalazin-1,4-diona, **2**) com peróxido de hidrogênio, catalisada por metais de transição, estudada por Albrecht⁶ em 1928. Outro exemplo é a reação quimiluminescente da lucigenina (bis-N-metilacridíneo, **3**), publicada por Gleu e Pestch⁷. Em 1963, um dos sistemas quimiluminescentes mais conhecidos foi descrito por Edwin Chandross, este recebeu o nome de sistema peroxi-oxalato. Chandross que na época trabalhava no Bell Labs, observou uma luz intensa e azulada que era observada quando ocorria uma reação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 9,10-difenilantraceno (DPA) e cloreto de oxalila.

O sistema peroxi-oxalato mais tarde foi estudado por Rauhut e seu grupo de pesquisas⁸ que, através de muito trabalho, conseguiu contribuir com aspectos mecanísticos referentes a esta reação. São através das observações experimentais de Rauhut que foram estabelecidos conceitos atualmente considerados fundamentais em quimiluminescência orgânica. O

estudo da quimiluminescência deixou de ser apenas um conjunto de dados descritivos e qualitativos e transformou-se na busca de explicações mecanísticas para as observações experimentais obtidas.

As reações quimiluminescentes que são chamadas de eficientes possuem rendimentos quânticos que variam entre 1 e 60 %.⁹ A grande maioria dos sistemas conhecidos envolve a formação de peróxidos, muitas vezes na forma de compostos cíclicos de quatro membros, cuja clivagem satisfaz as exigências necessárias para a formação de produtos eletronicamente excitados. Um grande avanço no estudo mecanístico da quimiluminescência orgânica foi alcançado com a síntese do primeiro peróxido cíclico de quatro membros, o 1,2-dioxetano, por Kopecky em 1969.¹⁰ A decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos e 1,2-dioxetanonas é o exemplo mais simples e exaustivamente estudado de reação térmica que conduz à formação de um dos produtos no estado eletronicamente excitado. A decomposição térmica destes peróxidos cíclicos leva principalmente à formação de produtos carbonílicos no estado excitado triplete com rendimentos acima de 30%.¹¹

1.1. Princípios básicos de quimiluminescência

Quimiluminescência é um fenômeno de emissão de luz no visível que é promovido por uma reação química. Contudo, como podemos explicar o fato de uma reação química muito exotérmica gerar produtos no estado eletronicamente excitado, sabendo-se que as mesmas espécies podem ser formadas no estado eletrônico fundamental e seguirem por um caminho de

reação mais favorável do ponto de vista energético? Esta questão ainda não foi claramente respondida, mas existem diversos estudos no sentido de respondê-la. Nas últimas décadas, estudos detalhados vêm sendo realizados no sentido de avaliar a questão mecanística de formação dos estados excitados nos diversos sistemas quimiluminescentes.

Possivelmente o pré-requisito mais importante e óbvio para a quimiluminescência é o fato de que um dos produtos possua um estado excitado energeticamente acessível que possa receber a energia da excitação química. Para reações quimiluminescentes de moléculas orgânicas em solução, dois tipos de moléculas podem ser formados de acordo com a situação: compostos carbonílicos e hidrocarbonetos aromáticos.⁹ A primeira classe de compostos citada está envolvida em quase todas as reações quimiluminescentes eficientes que envolvem peróxidos orgânicos.

O segundo pré-requisito relaciona-se ao fato de que uma vez formado o estado eletronicamente excitado, este deve ser capaz de emitir a energia de excitação na forma de luz. Não é em todos os casos que a espécie formada inicialmente no estado excitado é emissiva, portanto, um aceptor de energia apropriado deve ser adicionado ao meio para receber a energia através de uma transferência de energia eletrônica a partir do produto no estado excitado formado originalmente.

Indiscutivelmente, o critério mais importante para uma quimi-excitação eficiente é o “critério de suficiência energética”, significando que uma reação química deve ser capaz de liberar energia suficiente para popular os estados excitados do produto. Isto mostra a exotermicidade requerida para uma reação quimiluminescente que é da ordem de 50 a 100 kcal mol⁻¹, no caso de

cromóforos orgânicos. A contribuição mais importante para a excitação é a entalpia de reação. A entalpia de ativação pode também contribuir para viabilidade das reações quimiluminescentes nos casos em que a energia do fóton observado é maior do que a entalpia de reação (Equação 1).

$$E^* \leq -\Delta H_0 + \Delta H^\ddagger \quad \text{Equação 1}$$

Considerando apenas os aspectos energéticos, uma dada transformação pode ocorrer, conduzindo à formação de estados eletronicamente excitados onde a entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) do passo de excitação, adicionada à entalpia de reação negativa (ΔH_0), conduz a uma diferença de energia maior ou igual a energia de excitação (E^*) do menor estado excitado acessível eletronicamente de um dos produtos da reação. Outro ponto não menos importante, é que esta energia deve ser liberada em um único passo, pois a excitação eletrônica deve ocorrer em um passo instantâneo.

Mesmo sabendo que o requerimento de energia é essencial para o uma reação de quimiluminescência, este não é o único fator suficiente para que ela ocorra. Outros fatores importantes para formação eficiente de estados excitados são os fatores geométricos, relacionados ao Princípio de Franck-Condon¹². Este princípio fotoquímico é baseado no fato de que transições eletrônicas ocorrem em uma escala de tempo menor (10^{-16} a 10^{-14} s) do que movimentos nucleares (10^{-13} a 10^{-12} s) e, as transições eletrônicas, ocorrem mais favoravelmente quando a estrutura nuclear dos estados inicial e final forem similares entre si, portanto, a conversão entre os estados eletrônicos

ocorre sem mudança de geometria entre as espécies envolvidas. Em outras palavras, a posição nuclear e, conseqüentemente a geometria da molécula, podem mudar apenas em uma escala de tempo maior do que a escala de tempo requerida para a transição de estado eletrônica e para reações de transferência de elétrons. Este princípio pode ser aplicado qualitativamente para racionalizar a probabilidade de uma reação ser quimiluminescente e prever qual será a eficiência desta quimiluminescência.

Uma reação química na qual o estado de transição do passo de excitação possui geometria similar àquela do produto no estado excitado pode conduzir à formação deste produto no estado excitado, contudo a eficiência de formação deste estado, será maior se a geometria do produto no estado fundamental for consideravelmente diferente daquela do estado de transição e, também, for diferente daquela do estado excitado do produto, reduzindo a probabilidade de formação do produto no estado fundamental. Um modelo alternativo que pode ser usado para explicar a ocorrência de formação de estados excitados em uma reação química é a Teoria de Marcus de transferência de elétrons em reações, que será discutida em breve.

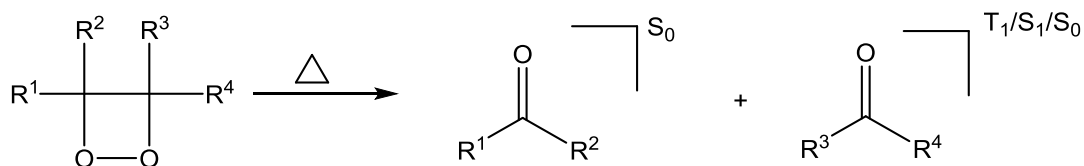
1.2. Classificação das reações quimiluminescentes

As reações quimiluminescentes podem ser classificadas de acordo com a natureza do processo de excitação que conduz à formação do estado eletronicamente excitado. **Quimiluminescência direta** é o termo aplicado para uma reação em que o produto excitado é formado diretamente da reação do intermediário de alta energia que foi formado nos primeiros passos da

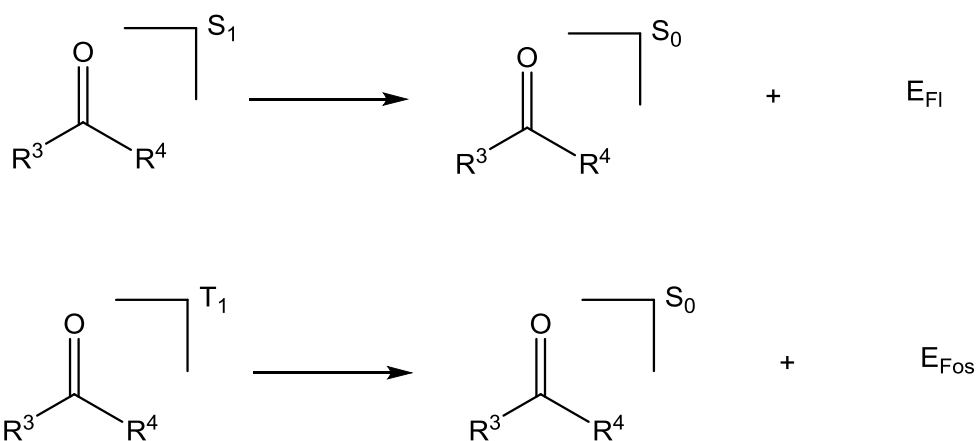
reação. O exemplo mais simples deste tipo de reação é a decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos. A decomposição térmica destas espécies conduz principalmente à formação de compostos carbonílicos no estado excitado triplete, sendo que também são formados compostos no estado excitado singlete, porém em baixo rendimento.^{3,13-15}

Emissão de quimiluminescência é observada somente a partir dos compostos carbonílicos excitados singlete, tendo em vista que a emissão de fosforescência a partir de estados excitados tripletes só pode ser observada sob condições especiais na ausência de oxigênio (Esquema 1).^{12,16,17} Outros exemplos de quimiluminescência direta são as reações de luminol e lucigenina com peróxido de hidrogênio. O Esquema 1 apresenta a decomposição térmica e unimolecular de 1,2-dioxetanos com formação de produtos nos estados excitados singlete e triplete, além de produtos no estado fundamental. Quando a reação é realizada na presença de aceptores de energia apropriados e com altos rendimentos quânticos de fluorescência, a emissão de quimiluminescência direta a partir da decomposição térmica de dioxetanos pode ser consideravelmente intensificada e a emissão observada passa a corresponder à fluorescência do acceptor adicionado. Este tipo de quimiluminescência é chamado de **indireta ou quimiluminescência intensificada**³ (Esquema 1).

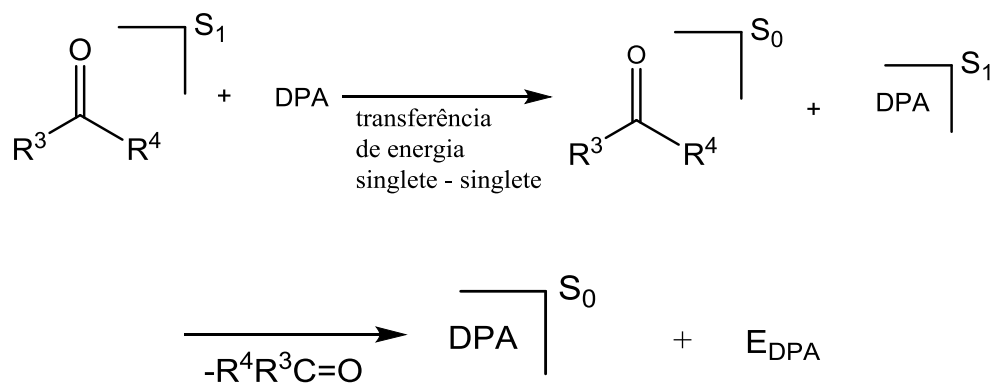
Quimiluminescência de Peróxidos Orgânicos



Quimiluminescência Direta



Quimiluminescência Indireta



Esquema 1: Quimiluminescência direta e indireta.

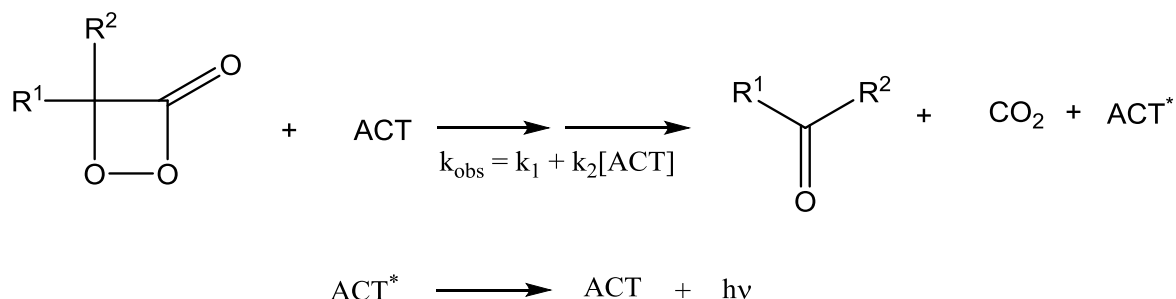
O aceptor de energia mais comumente utilizado nesta situação é o 9,10-difenilantraceno (DPA). Na quimiluminescência indireta ocorre a formação de um estado eletronicamente excitado na reação e este estado

excitado formado transfere a sua energia de excitação para outra molécula, o acceptor de energia. A emissão de quimiluminescência ocorre a partir deste acceptor de energia, porém, este composto não interfere na formação de estados eletronicamente excitados pela reação química, ele somente recebe a energia eletrônica de excitação. Como o acceptor de energia não interfere na reação química que ocorre, ele nunca interfere na velocidade da reação.

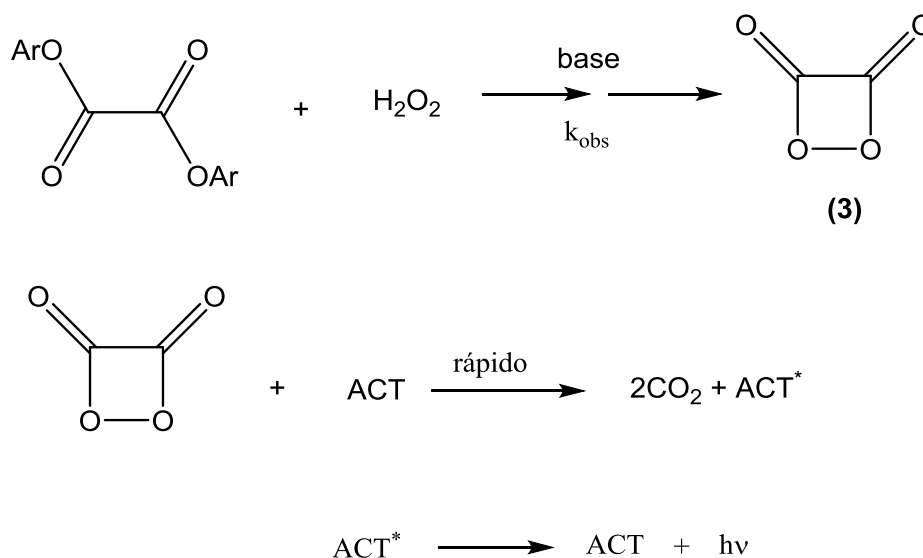
Deve-se diferenciar claramente o processo descrito acima em relação a outro processo de emissão de luz por uma reação química, o de **quimiluminescência ativada**. Neste caso, os chamados ativadores (para diferenciá-lo dos aceptores de energia) estão diretamente envolvidos na transformação química que leva à formação de estados eletronicamente excitados. Esta quimiluminescência **ativada** pode ocorrer em duas diferentes situações cinéticas (Esquema 2). O primeiro caso é aquele em que um composto de alto conteúdo energético pode ser isolado, como no caso de alguns derivados de 1,2-dioxetanona, que podem ser sintetizados e caracterizados. A ocorrência da interação direta do ativador com o peróxido pode ser deduzida a partir de curvas cinéticas que envolvem a transformação. É esperado que a constante de velocidade observada (k_{obs}) na decomposição do peróxido aumente em função da concentração do ativador (ACT) e que haja uma relação linear entre k_{obs} e a concentração de ativador. A constante de velocidade para a interação do ACT com o peróxido (k_2) é obtida a partir da correlação linear entre o k_{obs} e a concentração do ACT (Esquema 2). O coeficiente angular corresponde a k_2 e o intercepto da curva corresponde à constante de velocidade da decomposição unimolecular do peróxido (k_1). Em

todos os casos deste tipo de quimiluminescência, a emissão observada é a fluorescência do estado singlete do ACT.¹⁶

IAE isolado



IAE não isolado



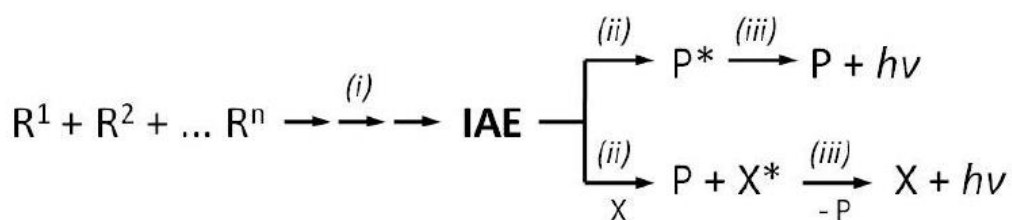
Esquema 2: Esquema para quimiluminescência ativada seguindo duas situações.

No segundo caso, ocorre a formação de um intermediário de alta energia (IAE) em um ou em vários dos passos da reação, os quais são determinantes para a sua velocidade. A interação do ativador com esse intermediário ocorre rapidamente em um passo da reação que não pode ser observado diretamente por medidas de cinética. Sendo assim, os dados

cinéticos não podem oferecer evidências diretas com relação à ocorrência dessa interação. Um exemplo clássico deste tipo de quimiluminescência **ativada** é o sistema peroxi-oxalato,^{8,9} no qual uma transferência de elétron entre o ACT e o IAE foi postulada por Rauhut.⁸ Em um interessante experimento, Lechtken e Turro¹⁸ confirmaram a ocorrência da quimiluminescência ativada no sistema peroxi-oxalato, usando “aceptores de energia” com diferentes energias de excitação singlete (E_s), para efeito de comparação, na decomposição do tetrametil-1,2-dioxetano (TMD). No sistema do 1,2-dioxetano, na presença dos aceptores de energia com energias singlete **menores** do que 84 kcal mol^{-1} (E_s da acetona), observou-se emissão de quimiluminescência devido a fluorescência do acceptor com rendimentos quânticos próximos para todos os aceptores, após correção pelo rendimento quântico de fluorescência. Uma drástica diminuição da intensidade de quimiluminescência corrigida é observada quando aceptores de energia com energia singlete **maiores** que 84 kcal mol^{-1} são utilizados. Este comportamento é típico para a ocorrência de processos de transferência de energia do estado singlete excitado da acetona para o acceptor de energia. Em contrapartida, no sistema peroxi-oxalato, a diminuição contínua das intensidades de quimiluminescência corrigidas ocorre com o aumento das energias de excitação singlete dos aceptores, excluindo a ocorrência de uma transferência de energia eletrônica de um estado excitado formado na reação para o acceptor.

1.3. Mecanismos gerais de formação de estados excitados

De maneira geral, as reações quimiluminescentes podem ser divididas em três passos: (i) uma reação química no estado fundamental que envolve um ou mais reagentes (R^n), em uma ou mais etapas, que conduz à formação de um intermediário que possui grande quantidade de energia (intermediário de alta energia – IAE). (ii) A reação deste IAE, em uma condição unimolecular, em um único passo elementar, formando o produto no estado eletronicamente excitado (P^*) ou a interação de um reagente X com o IAE levando a formação do produto P no estado fundamental e o estado excitado de X (X^*). (iii) Finalmente ocorre a emissão de luz a partir do produto excitado (P^*) ou de X^* , dando origem ao produto no estado fundamental (P), ou de X^* (Esquema 3)⁵³.



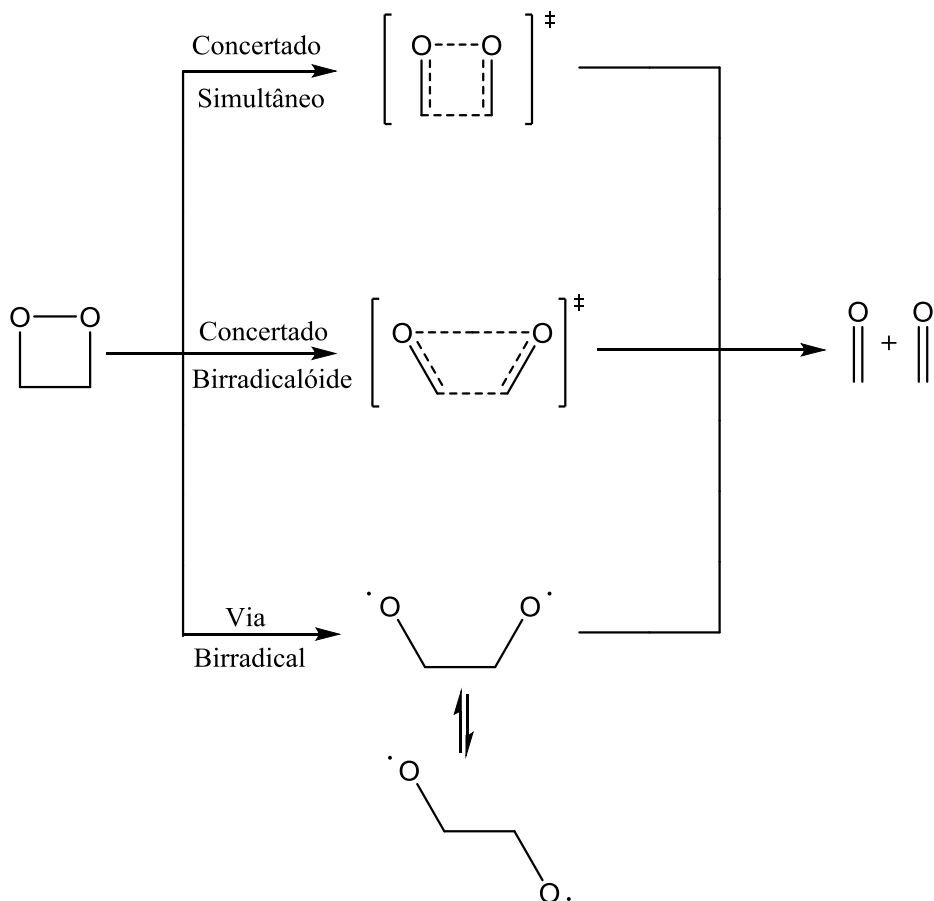
Esquema 3: Mecanismo geral de geração de estados eletronicamente excitados por transformações químicas.

O mecanismo de grande parte das reações orgânicas quimiluminescentes ainda não foi completamente esclarecido, especificamente no que diz respeito ao passo de quimi-excitação, ou seja, ao passo elementar no qual a energia “química” da reação é transformada em energia de excitação eletrônica. A partir de estudos de compostos modelos, principalmente 1,2-dioxetanos e outros peróxidos cíclicos, pode-se agrupar as reações quimiluminescentes segundo três mecanismos básicos de quimi-

excitação: (i) clivagem unimolecular ou rearranjo de moléculas com alto conteúdo energético, como 1,2-dioxetanos ou o benzeno de Dewar;⁶ (ii) geração eletroquímica de estados excitados (“Electrogenerated Chemiluminescence” - ECL),¹⁹ que se dá através da aniquilação de um par de íons-radicais gerados eletroquimicamente; e (iii) o mecanismo de luminescência iniciada por troca de elétrons ou CIEEL (“Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence”).^{6,20} O mecanismo CIEEL é uma combinação da decomposição unimolecular (Esquema 4) e da eletroquimiluminescência (Esquema 5) e teve um papel decisivo na racionalização de reações bioluminescentes²¹ e no desenvolvimento de aplicações analíticas ultrasensíveis.⁷

Dois mecanismos foram propostos para explicar a decomposição unimolecular de dioxetanos: o mecanismo concertado, em que a clivagem do peróxido e a ligação C – C do anel ocorrem simultaneamente e leva à formação de dois fragmentos carbonílicos, e o mecanismo birradicalar, em que a clivagem inicial da ligação O – O conduz à formação do birradical 1,4-dioxietano, o qual após a clivagem da ligação C – C, também, leva à formação dos fragmentos carbonílicos (Esquema 4). Para muitos dioxetanos estudados, o mecanismo birradicalar explica adequadamente os parâmetros de ativação obtidos, contudo, este mecanismo não parece ser o modelo mecanístico adequado para explicar os rendimentos quânticos singletes e tripletes, fazendo com que fosse proposto um mecanismo intermediário em que a clivagem das ligações O – O e C – C fossem concertadas, mas não simultâneas. O mecanismo concertado – birradicalóide é um mecanismo em que os fatores cinéticos são reflexos de sua característica birradicalar e a

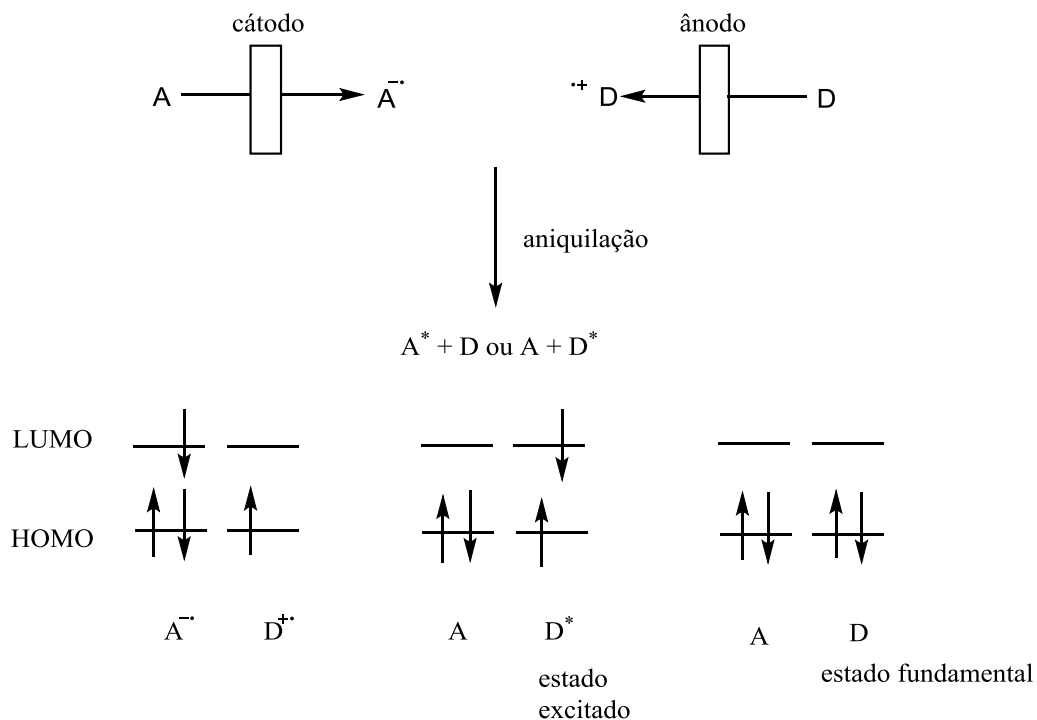
formação de produtos no estado excitado podem ser melhor racionalizadas pela natureza concertada do complexo de reação. Este mecanismo foi proposto a fim de conciliar os parâmetros de ativação e de excitação determinados experimentalmente para a maioria dos 1,2-dioxetanos estudados.



Esquema 4: Decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos e 1,2-dioxetanonas.

O segundo mecanismo geral de quimi-excitação é a chamada eletroquimiluminescência, na qual ocorre a geração de radicais íons a partir de precursores adequados e o estado eletronicamente excitado de um produto é formado pela transferência de elétron entre o radical ânion e o radical cátion (Esquema 5). O elétron que está no orbital LUMO do radical ânion é transferido para o orbital LUMO do cátion radical, fazendo com que o

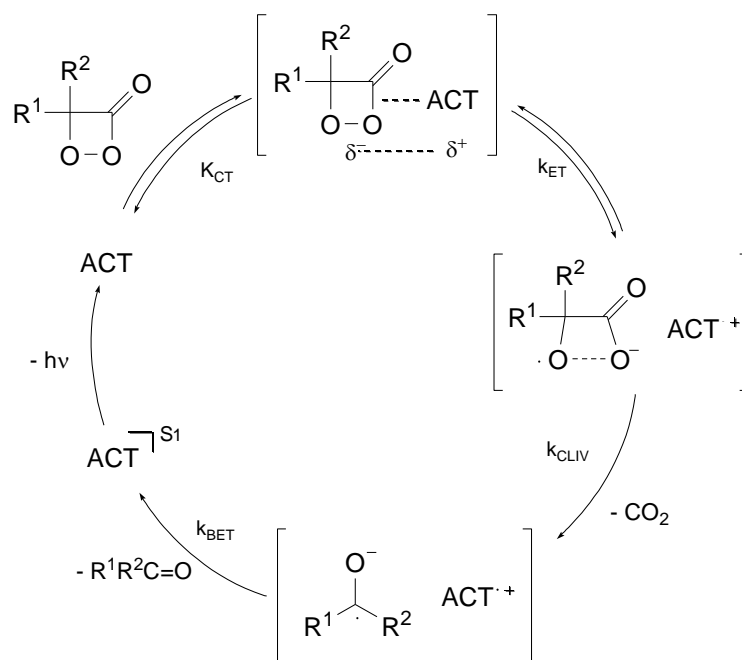
ânion radical se transforme em uma espécie no estado fundamental e o cátion radical em uma espécie no estado excitado, a qual decai para o estado fundamental emitindo luz (Esquema 5). Nesta situação, o produto é formado no estado excitado singlete e decai até o estado fundamental emitindo luz.



Esquema 5: Mecanismo de eletroquimiluminescência.

Estudos da emissão de quimiluminescência provenientes da reação entre peróxido de difenoíla ou da 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona com compostos fluorescentes com diferentes potenciais de oxidação (E_{ox}), resultaram na observação de que a velocidade de decomposição e a intensidade de luz emitida por estes peróxidos mostravam uma dependência linear com a concentração e com o potencial de oxidação deste *ativador*.^{9,22} Estas evidências, junto aos relatos de formação de estados eletronicamente excitados através da aniquilação de íons-radicais em

eletroquimiluminescência,⁸ permitiram a formulação do mecanismo CIEEL (Esquema 6).^{6,11}



Esquema 6: Decomposição de uma 1,2-dioxetanona catalisada por um ativador (ACT).

Neste mecanismo, para a 1,2-dioxetanona, ocorre inicialmente a formação de um complexo de transferência de carga entre o peróxido e o ativador (K_{CT}). Os ativadores (ACT) são compostos aromáticos policondensados com altos rendimentos quânticos de fluorescência e baixos potenciais de oxidação. Em seguida ocorre a transferência de elétron do ACT para o peróxido (k_{ET}). Este processo acontece mais facilmente devido ao alongamento da ligação entre os átomos de oxigênio que ocorre devido ao processo de ativação térmica, o qual causa a clivagem desta ligação e conduz à diminuição de energia do orbital anti-ligante (σ^*). A clivagem da ligação O-O é responsável pela transferência de elétron, apesar de ser desfavorável do ponto de vista energético.^{3,6}

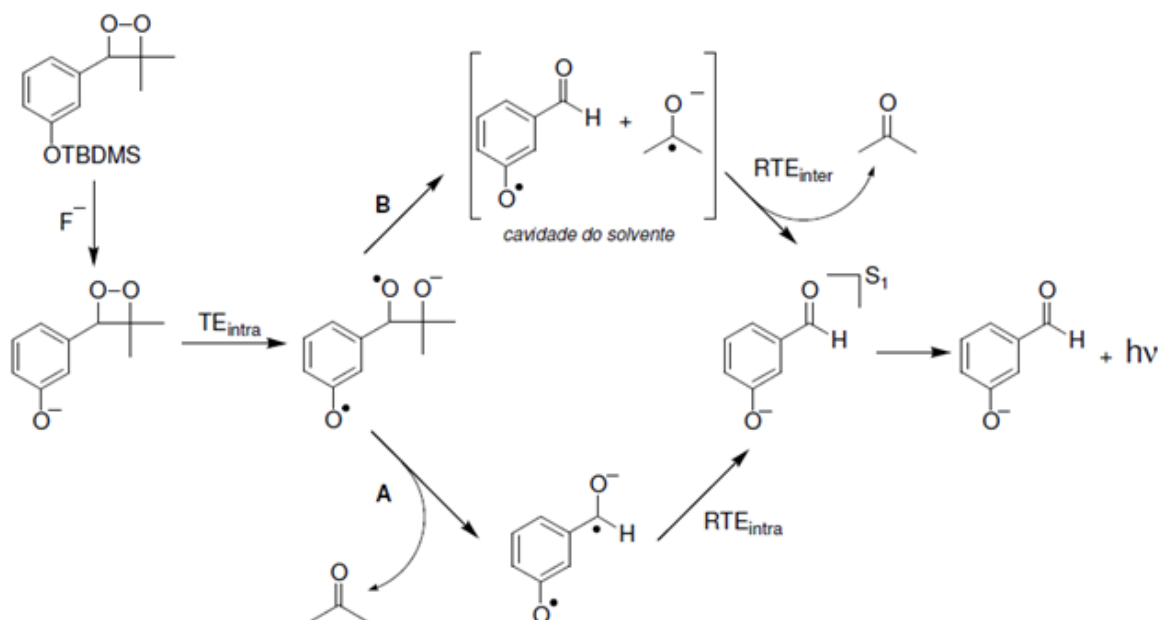
O radical-ânion formado a partir do peróxido ao receber o elétron do ativador sofre clivagem da ligação C-C (k_{CLIV}) formando um fragmento neutro e um novo radical-ânion. Finalmente, o aniquilamento do par de íons-radicais, dentro da cavidade de solvente, leva à formação do ACT no estado excitado singlete, o qual retorna ao estado fundamental, emitindo fluorescência (Esquema 6).^{3,6,11}

Um ponto que ainda precisa ser verificado no mecanismo CIEEL diz respeito aos rendimentos quânticos de quimiluminescência envolvidos no passo bimolecular da reação. Os valores calculados por Schuster e colaboradores para o sistema peróxido de difenoíla e perileno foram superestimados em várias ordens de grandeza, fato verificado mais tarde por Catalani e Wilson,²³ que encontraram um rendimento quântico de 10^{-4} E mol⁻¹, ao invés de 0,1 E mol⁻¹, determinado anteriormente.^{6,11} Com base nesta verificação, o sistema utilizado como modelo contendo peróxido de difenoíla possui eficiência extremamente baixa, o que levou ao questionamento da validade do mecanismo CIEEL.

Como mencionado acima, a clivagem térmica de 1,2-dioxetanos gera dois fragmentos carbonílicos em que um deles pode se formar no estado eletronicamente excitado, preferencialmente no estado triplete, porém existe uma situação diferente que ocorre quando estas moléculas, em estado de alta energia, possuem um substituinte rico em elétrons. Neste caso são obtidos predominantemente estados singlete e acredita-se que um mecanismo CIEEL intramolecular ocorre. Portanto, 1,2-dioxetanos que contenham substituintes com baixo potencial de oxidação são passíveis de se decompor pelo mecanismo CIEEL intramolecular. O principal exemplo de mecanismo CIEEL

intramolecular é baseado em dioxetanos substituídos por grupos spiro-adamantanos contendo ainda um substituinte com o grupo fenolato protegido.^{24,11} Estes processos CIEEL intramoleculares iniciados por grupos fenolatos fornecem uma grande quantidade de aplicações comerciais.²⁵

Na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos protegidos, o primeiro passo corresponde à retirada do grupo silila, utilizando substâncias que sejam fontes orgânicas de fluoreto, originando o correspondente fenolato. Este fenolato é instável e a transferência de elétron intramolecular faz com que seja formado um birradical ânion, que logo sofre a quebra da ligação entre átomos de carbono. Desta maneira, a retro-transferência de elétrons pode ocorrer de duas maneiras, sendo uma intramolecular (opção **A**) e outra intermolecular (opção **B**). Em ambos os casos o produto formado é um aldeído que pode ser formado no estado excitado singlete ou no estado fundamental (Esquema 7).



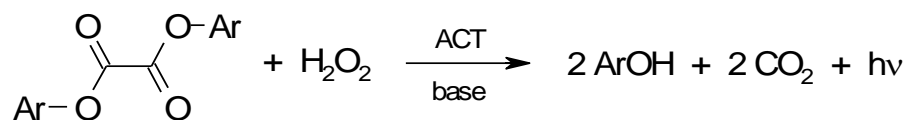
Esquema 7: CIEEL intramolecular de um 1,2-dioxetano fenóxi substituído com proteção de um grupo silila.

Os altos rendimentos quânticos de formação dos estados excitados singlete obtidos nessa reação foram considerados uma evidência para um mecanismo CIEEL totalmente intramolecular (opção A – Esquema 7), em que os mecanismos de transferência (TE) e de retro-transferência (RTE) de elétrons ocorrem de forma intramolecular. Seguindo esta opção, a separação dos íons-radicaís não pode ocorrer por difusão, pois se ocorresse, levaria à diminuição de formação dos estados excitados, o que explica a grande diferença de rendimentos quânticos obtidos em sistemas CIEEL com transferência de elétron intermolecular ($\Phi_S \approx 10^{-4} \text{ E mol}^{-1}$)²³ ou intramolecular ($\Phi_S \approx 1 \text{ E mol}^{-1}$).²⁶ Entretanto, a partir de estudos a respeito da influência da viscosidade sobre os rendimentos quânticos obtidos, Adam e colaboradores postularam a ocorrência de uma retro-transferência de elétrons intermolecular (RTE_{inter} – opção B – Esquema 7). Esta conclusão foi alcançada tendo em vista que o rendimento de formação de estados excitados aumenta com o aumento da viscosidade do meio, pois o par de íons-radicaís permanece dentro da camada de solvatação.^{54,59}

1.4. O sistema peroxi-oxalato

O sistema peroxi-oxalato é uma das reações quimiluminescentes mais conhecidas apresentando eficiência quântica de até 50%. Descoberta por Chandross e publicada em 1963, a reação ocorre com ésteres oxálicos aromáticos, com peróxido de hidrogênio na presença de ativadores e de uma base (Esquema 8).²⁷⁻²⁹ Nos últimos 25 anos, a importância desta reação tem sido associada à sua aplicação analítica, que engloba a detecção de baixas

concentrações de peróxido de hidrogênio e a detecção de compostos aromáticos fluorescentes ou sequestradores.



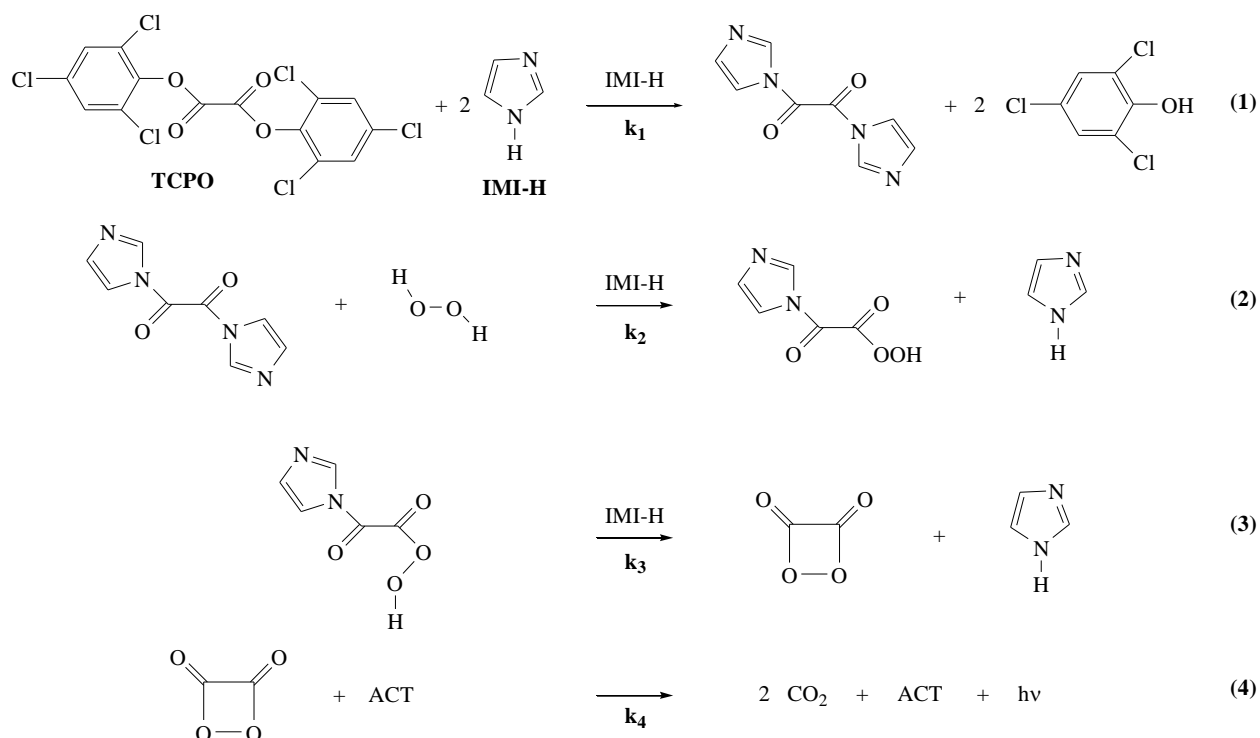
Esquema 8: Equação da reação peróxi-oxalato.

A cinética da reação quimiluminescente peroxi-oxalato pode ser estudada observando-se a intensidade de emissão de quimiluminescência (na presença de um ACT) ou o aumento da absorbância em comprimento de onda adequado (na ausência do ACT) devido à formação de fenol (ArOH).³⁰ As curvas cinéticas obtidas nos experimentos de emissão mostram um aumento rápido da intensidade seguido por seu decaimento lento e podem ser ajustados, em condições de pseudo-primeira ordem, utilizando-se uma diferença de duas funções exponenciais, e obtendo-se duas constantes de velocidade, $k_{\text{obs}1}$, a constante menor contida principalmente no decaimento lento, e $k_{\text{obs}2}$, a constante maior contida principalmente na rápida subida da intensidade de luz. Os experimentos de absorbância, nos quais há a formação do fenol correspondente ao éster oxálico utilizado (2,4,6-triclorofenol no caso do TCPO), mostram curvas de crescimento exponencial, a partir das quais é obtida uma constante de velocidade (k_{obs}) por um ajuste monoexponencial, a qual corresponde à constante $k_{\text{obs}1}$ obtida em emissão.³¹

O estudo do efeito da concentração de imidazol e peróxido de hidrogênio sobre a cinética da reação entre ésteres oxálicos com peróxido de hidrogênio na presença de ativadores, permitiu propor um esquema cinético simplificado para o caminho principal da reação e atribuir as constantes de

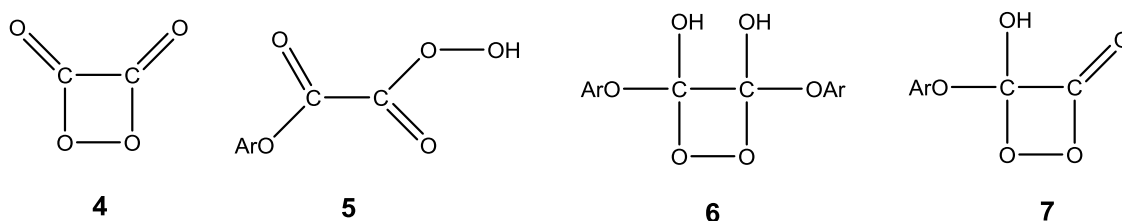
velocidade observadas à determinados passos da transformação (Esquema 9).³²⁻³⁴ Foi comprovado o papel do imidazol como catalisador nucleofílico e verificado que o ataque nucleofílico do imidazol a carbonila do éster é catalisado pelo próprio imidazol (reação de segunda ordem em relação ao imidazol). Esta etapa (Esquema 9, (1)) é observada nas constantes k_{obs1} e k_1 (constantes de velocidades bi e tri-moleculares), as quais não demonstram dependência com a concentração do peróxido de hidrogênio.

A segunda etapa da reação é observada no aumento rápido da intensidade de emissão de luz e a constante de velocidade obtida desta parte da curva cinética (k_{obs2}) mostra dependência linear com a concentração de peróxido de hidrogênio. A constante bimolecular k_2 obtida desta correlação depende também da [IMI-H], indicando catalise por imidazol (IMI-H), porém envolvendo somente uma molécula de IMI-H (Esquema 9 (2)).



Esquema 9: Mecanismo do sistema peroxi-oxalato.

A dependência de $k_{\text{obs}2}$ com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mostra uma curva de saturação para altas concentrações do peróxido, da qual se obtém uma constante de velocidade $k_{\text{obs}2}$ máxima. Esta constante pode ser atribuída ao processo de ciclização do perácido intermediário (k_3 , Esquema 9 (3)), devido ao fato desta etapa não envolver o peróxido de hidrogênio.^{17,18} Neste terceiro passo ocorre a formação do IAE, o qual é formulado aqui como a 1,2-dioxetanodiona (**4**),^{17,18,35} mas vale ressaltar que outras estruturas para possíveis IAE (**5** a **7**) têm sido propostas na literatura, porém, baseadas somente em evidências indiretas.^{13,36} A reação deste(s) intermediário(s) com o ativador, no chamado passo de excitação, libera energia suficiente para a formação do ativador no estado eletrônico excitado singlete e duas moléculas de dióxido de carbono (Esquema 9, (4)).



A partir dos estudos cinéticos do sistema completo, não se podem obter informações diretas sobre o passo de excitação, ou seja, o passo elementar no qual o intermediário de alta energia (IAE) interage com o ativador, conduzindo a sua promoção para um estado eletronicamente excitado. Revisões recentes analisaram os resultados obtidos no estudo do mecanismo desta reação e concluíram que nem a etapa de quimi-excitação, tampouco o intermediário de alta energia haviam sido caracterizados definitivamente.³⁷ Em estudos do nosso grupo de pesquisa referentes ao passo de quimi-excitação (Esquema 9, (4)) foi possível comprovar a

ocorrência de um processo de transferência de elétron neste passo, conforme previsto pelo mecanismo CIEEL.^{19,38-40} Além disso, a síntese e o estudo de intermediários derivados de perácidos (Esquema 9, produto do passo 2) desta reação contribuiu para a investigação sobre a natureza do intermediário de alta energia (IAE) do sistema resultando em evidências experimentais favoráveis à ocorrência da 1,2-dioxetanodiona (**4**) como o IAE, responsável pela formação de estados eletronicamente excitados.^{41-43,47}

Apesar dos esforços na elucidação do mecanismo desta reação, alguns pontos ainda se encontram pouco explorados, dentre eles o papel do meio sobre a eficiência do sistema. Relatos esparsos, principalmente na forma de patentes relacionadas ao desenvolvimento de fontes de 'luz fria', indicam que o uso de solventes polares viscosos aumenta o período e a intensidade de emissão.⁴⁴ Entretanto, não existem estudos sistemáticos a respeito do efeito da viscosidade e dos parâmetros de polaridade do meio sobre a cinética e rendimentos quânticos do sistema peroxi-oxalato.

Estudos iniciais do efeito da viscosidade do solvente sobre os rendimentos quânticos da reação peroxi-oxalato, feitos por nosso grupo de pesquisa, indicaram a natureza *intermolecular* do passo de quimi-excitação na reação peroxi-oxalato, servindo de comparação para processos de quimi-excitação *intramolecular* (CIEEL *intramolecular*), observados na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos aromáticos substituídos por grupos doadores de elétrons.^{45,46,47}

Neste projeto de pesquisa do nosso grupo estamos desenvolvendo estudos sobre o mecanismo da transformação, principalmente aqueles

relacionados ao passo de quimi-excitação onde ocorre a formação de estados eletronicamente excitados e, além do aspecto mecanístico, o conhecimento detalhado dos efeitos de solvente (viscosidade, polaridade e polarizabilidade) sobre os parâmetros de quimi-excitação do sistema peroxi-oxalato pode permitir o desenvolvimento de metodologias utilizando-se solventes com baixo impacto ambiental, incluindo meios aquosos e micelares, além de líquidos iônicos, de forma a favorecer seu uso em aplicações analíticas e especialmente biotecnológicas.

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é o esclarecimento do mecanismo de quimiluminescência do sistema peroxi-oxalato, através do estudo da variação de parâmetros de solvente – viscosidade, polaridade e polarizabilidade. Através dos resultados obtidos com a variação destes parâmetros será possível validar passos mecanísticos que se referem ao mecanismo CIELL do sistema peroxi-oxalato, além disso, questões cinéticas referentes ao decaimento e ao crescimento da curva de emissão de luz podem ser elucidadas em diferentes meios contribuindo com a confirmação dos passos já conhecidos do sistema peroxi-oxalato.

3. Parte experimental

3.1. Solventes e reagentes

3.1.1. Reagentes inorgânicos e secantes

Iodeto de potássio (KI, Synth), peroxidase de raiz forte HRP-VI (Sigma, hydrogen-peroxidase oxidoreductase, EC 1.11.1.7, tipo VI-A, de raiz forte), peneira molecular 4Å (Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, Synth), acetato de sódio (NaAC, Synth), ácido acético glacial (HAc, Merck), carbonato de potássio (K₂CO₃, Mallinckrodt), carbonato de sódio (Na₂CO₃, Mallinckrodt), hemina bovina (cloreto de ferriprotoporfirina IX, Sigma), luminol (5-amino-2,3-diidro-fitalazina-1,4-diona, Merck) foram utilizados como recebidos.

MgSO₄ e CaCl₂ foram ativados em um forno a vácuo a 1 mmHg e 180°C por 24h.

Uma solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 60% w/w em água (Solvay Peróxidos do Brasil Ltda.) foi utilizada para a preparação de soluções estoque de H₂O₂.

3.1.2. Solventes e reagentes orgânicos

Acetato de etila (EtOAc, Sigma-Aldrich) foi seco sobre CaCl₂ por um dia, filtrado e submetido à agitação mecânica por 30 minutos com 40 g de KOH por litro de solvente, sendo novamente filtrado e destilado lentamente (p.e. = 77°C). Após esta etapa de purificação, foi tratado com peneira molecular de 4 Å pré-ativada (1 mm Hg e 120°C por 24 h) e novamente destilado sob gás inerte em uma coluna Vigreux de 150 cm e armazenado sob peneira molecular de 4 Å pré-ativada.

Etilenoglicol metil éter (DME), dietilenoglicol dietil éter (diglime), trietilenoglicol dietil éter (triglime) e tetraetilenoglicol tetraetil-éter (tetraglime) permaneceram por pelo menos 24 h na presença de EDTA dissódico (VETEC), mantendo-se forte agitação. Em seguida os solventes foram filtrados e destilados à vácuo na presença de fios de sódio metálico por duas vezes. A destilação à vácuo de cada glime ocorreu nas seguintes condições: diglime (17 mm Hg e 62°C), triglime (5 mm Hg e 90°C) e tetraglime (1 mm Hg e 90°C).

Tetraidrofurano (THF, Synth) foi refluxado e destilado por duas vezes na presença de fios de sódio metálico e, ao final, adicionou-se benzofenona e o solvente foi destilado a partir da mistura azul (indicando a presença do ânion radical da benzofenona e conseqüente ausência de água) e armazenado sob atmosfera de nitrogênio e peneira molecular de 4 Å.

Ftalato dimetilico (Synth) permaneceu por 24 h na presença de sulfato de magnésio. Em seguida foi filtrado e armazenado na presença de peneira molecular 4 Å. Sua destilação não foi possível devido ao alto ponto de ebulição que possui na pressão atmosférica (284°C), tornando impossível sua destilação mesmo em pressão reduzida com os equipamentos disponíveis.

O éter etílico (Synth) e o di-n-butil éter (Synth) foram tratados sob refluxo com 40 mL de H₂SO₄ (98%), para cada 1L de solvente e depois destilados, seguido por tratamento com EDTA por uma noite sob agitação. Após filtração, a eles foram adicionados fios de sódio metálico e benzofenona e a mistura foi mantida sobre refluxo por 4 horas e destilada.

A acetonitrila foi tratada com MgSO_4 anidro por uma noite e depois de filtrada adicionou-se hidreto de cálcio (CaH_2). Foi refluxada e então destilada; ao destilado adicionou-se peneira molecular de 3 Å pré-ativada em forno à vácuo.

Tolueno (Synth) foram refluxados e destilados por duas vezes na presença de sódio metálico e armazenado em peneira molecular de 4 Å. 1,4-Dioxano e o anisol foram primeiramente tratados com EDTA e MgSO_4 anidro e, após uma noite, filtrados. Posteriormente tratados com sódio metálico na presença de benzofenona e depois destilados. A este destilado acrescentou-se peneira molecular de 4 Å pré-ativada. Acetona (Synth) e 2-butanona foram deixadas por uma noite na presença de sulfato de cálcio anidro e depois filtradas, destiladas e armazenadas também em peneira molecular de 4 Å.

Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO, Aldrich) foi recristalizado de uma mistura aproximadamente 14:5 de clorofórmio:hexano (ambos Synth, grau P.A.). Ao TCPO impuro adicionou-se uma pequena quantidade de clorofórmio e a solução foi aquecida até a ebulição, em um balão de fundo redondo com condensador de refluxo. Com o aquecimento, adicionou-se apenas a quantidade de clorofórmio necessária para a completa dissolução do TCPO. Feito isso, adicionou-se hexano à solução em refluxo até que a solução se turvasse. Aqueceu-se novamente a solução até a ebulição, obtendo-se uma solução límpida, a qual foi deixada esfriar lentamente até temperatura ambiente e depois mantida na geladeira por uma noite. No dia seguinte, pôde-se ver a formação de cristais incolores que foram filtrados a vácuo e deixados no dissecador. Neste processo, foram obtidos rendimentos entre 40% a 70%.

Imidazol (IMI-H, Sigma, 99% por titulação, branco de fluorescência, $\leq 0,005\%$ β -NADH), foi utilizado como recebido.

3.2. Equipamentos

3.2.1. Espectrofotometria UV-Vis

Medidas de espectrofotometria UV-Visível, no modo espectro, foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 50 Probe, com *Cell holder* com espaço para 18 cubetas, termostátizado por um banho Varian Cary PCB 150 a $25,0 \pm 0,5$ °C.

3.2.2. Medidas de emissão de luz

Medidas de emissão de luz foram efetuadas em um espectrofluorímetro Hitachi U-2000, com agitação magnética operando com cela termostaticada a $25,0 \pm 0,5$ °C por um banho Lauda Brinkmann E100. A sensibilidade do aparelho foi regulada variando-se os parâmetros de voltagem da fotomultiplicadora e as aberturas das fendas de emissão.

3.3. Medidas cinéticas da reação peroxi-oxalato

3.3.1. Solução estoque de H₂O₂

Para os ensaios cinéticos, prepararam-se soluções estoques de (H₂O₂) no solvente desejado através da diluição de uma solução aquosa de 60%. Para o preparo de soluções $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, diluiu-se 0,50 mL de H₂O₂ em 10 mL do solvente. Após diluição, adicionou-se MgSO₄ à solução e deixou-se em

repouso a 4°C durante 12h. Filtrando-se a solução, obteve-se uma solução anidra de peróxido de hidrogênio no solvente desejado, de concentração ainda indeterminada. Estas soluções estoque de peróxido foram armazenadas a 4°C e ao abrigo da luz, quando não em uso, por um período máximo de 4 semanas.

3.3.2. Determinação da concentração das soluções estoque de H₂O₂⁴⁸

Para a determinação da concentração de peróxido de hidrogênio utilizou-se o ensaio iodométrico. Primeiramente diluiu-se a solução estoque do peróxido de hidrogênio preparado 100 vezes em água. Foram então transferidos para uma cubeta de quartzo de absorção (de volume máximo 3,0 mL e caminho óptico de 1,0 cm) 3,0 mL de uma solução de KI 0,050 mol L⁻¹ em tampão HAc/Ac 0,10 mol L⁻¹ com pH 3,8 e 10 µL de uma solução de peroxidase de raiz forte (HRP-VI, 1 mg mL⁻¹) e então registrada a linha base da mistura. Logo após, adicionaram-se 10 µL da solução diluída de H₂O₂, agitou-se a mesma e mediu-se a absorbância em 353 nm ($\epsilon_{353} = 25500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) até que o valor não se alterasse mais mediante sucessivas agitações da cubeta com a solução. As medidas foram realizadas em triplicata e a média das três absorbâncias foi utilizada para a obtenção da [H₂O₂] levando-se em conta as diluições realizadas.

3.3.3. Medidas cinéticas de emissão

As medidas cinéticas de emissão foram realizadas em cubetas de quartzo. O volume final de cada solução a ser analisada foi de 3,0 mL. As soluções de todos os reagentes foram preparadas, na medida do possível, no

próprio solvente que estava sendo utilizado ou na mesma mistura de solventes. Em alguns casos, a solução de peróxido de hidrogênio não era solúvel no meio que estava sendo utilizado e, para substituí-lo, a solução foi realizada em acetato de etila. Estes meios eram os seguintes: misturas de ftalato dimetilico/acetato de etila e ftalato dimetilico.

As soluções estoques de cada reagente em todos os meios estudados, com exceção das misturas acetato de etila/ftalato dimetilico e acetato de etila/tolueno e do solvente ftalato dimetilico, possuíam sempre as seguintes concentrações: $[TCPO] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$, $[DPA] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[IMI-H] = 75 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. As soluções estoques preparadas para as misturas citadas acima e para o ftalato dimetilico possuíam as seguintes concentrações: $[TCPO] = 12 \text{ mmol L}^{-1}$, $[DPA] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[IMI-H] = 75 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. As concentrações específicas de cada reagente no momento da medida são apresentadas nas seções referentes a cada estudo. Os resultados obtidos para estes experimentos são um perfil de emissão de luz em função do tempo que de maneira geral apresenta aumento da intensidade de emissão até um determinado patamar, a partir do qual há o decaimento exponencial (Figura 1). Dependendo das condições experimentais, o aumento da intensidade de emissão ocorre de forma abrupta impedindo a atribuição do valor da constante de velocidade para esta fase da reação. Ajustes matemáticos dos perfis de emissão em função do tempo forneceram valores dos parâmetros (constantes de velocidade, k_{obs1} e k_{obs2} , e amplitude) que caracterizam as curvas. Os ajustes das curvas foram feitos separando-as em duas partes: um ajuste para a subida (exponencial de

crescimento) e um ajuste para a queda da emissão de luz (exponencial de decaimento).

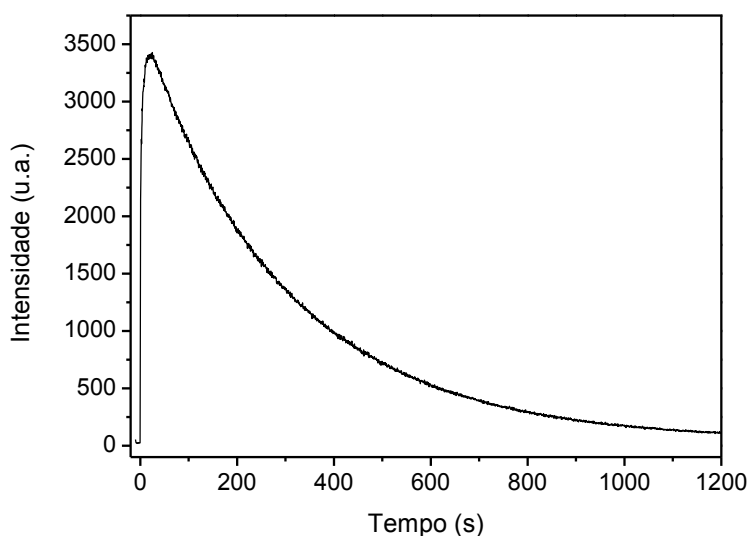


Figura 1: Exemplo de um perfil de emissão de luz em função do tempo observado em condições padrão para uma solução contendo: TCPO, imidazol, peróxido de hidrogênio e 9,10-difenilantraceno (DPA).

3.3.4. Calibração do fluorímetro para determinação dos rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL})

A calibração da fotomultiplicadora do fluorímetro foi realizada utilizando-se solução de luminol como padrão, através de um procedimento levemente modificado⁴⁹ em relação ao original.⁵⁰ Todas as soluções utilizadas foram preparadas no mesmo dia e as condições experimentais nas quais a calibração foi realizada são as mesmas em que foram realizados os experimentos cinéticos (fenda e voltagem da fotomultiplicadora).

Inicialmente preparou-se uma solução estoque de luminol 10^{-4} mol L⁻¹ em NaOH 10^{-2} mol L⁻¹. A concentração exata desta solução foi previamente

determinada através de espectroscopia UV-Vis verificando-se a absorvância em 347 nm ($\epsilon_{347} = 7600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)⁵¹. Esta solução preparada foi diluída cem vezes em solução de K_2CO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e, em seguida, novamente diluída mais cem vezes com a mesma solução de K_2CO_3 originando uma solução estoque de luminol com concentração de aproximadamente $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Uma solução estoque de H_2O_2 0,30% foi preparada diluindo-se a solução 30% w/w cem vezes com água, para ser então armazenada no escuro. Duas soluções de hemina, com absorvâncias em 414 nm próximas a 0,2 (solução diluída) e 0,6 (solução concentrada) foram preparadas a partir de diluições com água de uma solução de 2,5 mg de hemina em 5,0 mL de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e armazenadas a 0°C .

Em uma cubeta de quartzo de fluorescência foram colocados 3,0 mL de solução $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de luminol, que em seguida foi colocada no compartimento de cubetas do fluorímetro para que a temperatura se equilibrasse em 25°C . Logo após, foi iniciada a leitura do aparelho e adicionados na seqüência 100 μL de H_2O_2 0,30 % e 50 μL da solução diluída de hemina ($A_{214} = 0,2$), resultando em um pico de intensidade de luz emitida. Após a intensidade de emissão decair até próximo da linha base, acrescentaram-se 50 μL da solução de hemina concentrada ($A_{214} = 0,6$), o que pode gerar um pico de pequena intensidade de emissão. Quando ocorrer o decaimento deste pico de menor intensidade de emissão; em seguida, acrescentaram-se novamente 50 μL da solução concentrada de hemina até que não se observa mais emissão de luz. O procedimento foi realizado no mínimo cinco vezes para cada condição experimental.

O fator de calibração com luminol (f_{lum}) foi calculado a partir do rendimento quântico de quimiluminescência do luminol (Φ_{lum}), igual a $0,0114 \pm 0,0006 \text{ E mol}^{-1}$, que não depende da concentração inicial de luminol quando esta estiver entre 10^{-9} e $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Equação 2).⁵²

$$f_{lum} = \frac{\Phi_{lum} n_{lum}}{Q_{lum}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde f_{lum} : fator de calibração com luminol; Φ_{lum} : rendimento quântico de quimiluminescência do luminol; n_{lum} : número de mols de luminol e Q_{lum} : quantidade total de luz emitida pelo luminol. Os fatores de calibração com luminol para as condições instrumentais do fluorímetro foram utilizados para os cálculos dos rendimentos quânticos singlete e de quimiluminescência (Tabela 1).

Tabela 1: Fatores de calibração com luminol (f_{lum}) para diferentes fendas da fotomultiplicadora e mesma voltagem.

| Fenda (nm) | Fotomultiplicadora (V) | F_{lum} (E u.a. ⁻¹) |
|------------|------------------------|-----------------------------------|
| 2,5 | 700 | $5,37 \cdot 10^{-14}$ |
| 5,0 | 700 | $1,36 \cdot 10^{-15}$ |
| 10 | 700 | $3,81 \cdot 10^{-15}$ |

3.3.5. Determinação do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL})

O rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{lum}) de um ativador (ACT) foi calculado em determinada condição experimental, a partir do cálculo da integral da curva de emissão em função do tempo simulada até zero (Q). As curvas foram simuladas a partir dos parâmetros cinéticos encontrados através dos dados experimentais. O valor do Q foi transformado em unidades

absolutas (Einstein, E) através do fator de correção da calibração com luminol (f_{lum}) e corrigido pelo fator de sensibilidade em relação ao comprimento de onda de emissão da fotomultiplicadora (f_{fot}) (Equação 3). Nos experimentos realizados, este fator encontra-se próximo a 1,0 e, portanto, será utilizado $f_{fot} = 1$. Este valor se aproxima da unidade devido à proximidade entre os comprimentos de onda da emissão do composto utilizado como padrão (luminol) e o DPA. Os valores calculados a partir da integral, em Einstein, correspondem à quantidade total de fótons emitidos em cada experimento, a partir do qual obtêm-se o rendimento quântico de quimiluminescência (Equação 3), dividindo-se este valor pelo número total de mols do reagente limitante, no caso, o TCPO presente na cubeta.

$$\Phi_{CL} = \frac{Q_e f_{lum} f_{fot}}{n_{TCPO}} \quad \text{Equação 3}$$

Φ_{CL} : rendimento quântico de quimiluminescência; Q_e : quantidade total de luz emitida; f_{lum} : fator de calibração com luminol; f_{fot} : fator de correção da fotomultiplicadora e n_{TCPO} : número de mols de TCPO.

3.3.6. Determinação do rendimento quântico singlete (Φ_s)

O rendimento quântico singlete para uma determinada curva de emissão em determinada condição experimental foi calculado através da seguinte expressão:

$$\Phi_s = \frac{\Phi_{CL}}{\Phi_{Fl}} \quad \text{Equação 4}$$

Φ_{CL} : rendimento quântico de quimiluminescência (cálculo de acordo com o item anterior) e Φ_{Fl} : rendimento quântico de fluorescência do ativador (valor tabelado e correspondente a 0,95 para o DPA).⁵³

3.4. Determinação dos parâmetros de solventes

3.4.1. Determinação da viscosidade dos sistemas de solventes

As medidas de viscosidade foram realizadas em um reômetro Brookfield modelo LVD VIII, cone de 40 cP, ângulo 0,8°, volume de 1,0 mL, raio de 3,4 cm a 25°C. Os valores foram reportados em cP (mPa s). Testes para a determinação do cone a ser utilizado foram previamente realizados.

3.4.2. Determinação da polaridade dos sistemas de solventes - $E_T(30)$

A determinação do parâmetro empírico de polaridade de solvente segundo Reichardt, $E_T(30)$, em misturas de acetato de etila e tolueno foi realizada com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 50 Probe equipado com um termostato a 25°C. Foi preparada uma solução estoque de corante de Reichardt (2,6-difenil-4-[2,4,6-trifenilpiridínio]-fenolato) em etanol. Desta solução, alíquotas foram roto-evaporadas e, ao produto final da evaporação do etanol foi adicionada a solução de mistura de solventes à qual se desejava verificar a polaridade. Cerca de 2,0 mL desta alíquota foram transferidos para uma cubeta e a leitura do espectro foi realizada. A concentração final do corante em todas as cubetas foi de aproximadamente $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e todas as medidas foram realizadas em duplicata. Os valores dos comprimentos de onda com maior absorbância (λ_{max}) foram reportados dos espectros UV das soluções preparadas e utilizados para cálculo do $E_T(30)$.

3.5. Ajustes matemáticos

As curvas cinéticas de emissão foram ajustadas matematicamente para aumento e decaimento exponenciais, através das quais, obtiveram-se os parâmetros cinéticos.

$$y = Ae^{(-x/t_1)} \quad \text{Equação 5}$$

$$y = Ae^{(x/t_2)} \quad \text{Equação 6}$$

Os desvios padrões determinados para as médias das medidas foram calculados por progressão de erros (Equação 7).

$$\sigma_x^2 = \left(\frac{\partial X}{\partial a}\right)^2 \sigma_a^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial b}\right)^2 \sigma_b^2 + \dots + \left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)^2 \sigma_n^2 \quad \text{Equação 7}$$

O desvio padrão é a raiz média quadrática das flutuações de cada dado que foi coletado em relação ao valor médio. Este dado possui melhor representatividade das verdadeiras variações que ocorrem nas amostras e, por isso, é mais utilizado em análises estatísticas.

4. Resultados

As influências da polaridade, polarizabilidade e viscosidade dos meios sobre os rendimentos quânticos de quimiluminescência do sistema peroxi-oxalato foram verificadas em diversos solventes puros, além de sistemas de acetato de etila e ftalato dimetilico, acetato de etila e tolueno e acetato de etila e acetona.

Experimentos com variação das concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio foram realizados em diferentes solventes. Quando houve a variação da concentração de imidazol, manteve-se constante (nas concentrações padrão) as concentrações dos demais reagentes H_2O_2 , TCPO e DPA. Variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio, mantêm-se constante as concentrações de imidazol, TCPO e DPA. Através destes experimentos obtiveram-se as constantes cinéticas de emissão de quimiluminescência do sistema peroxi-oxalato, necessárias para análise da influência do meio sobre o mecanismo peroxi-oxalato.

4.1. Estudos cinéticos

4.1.1. Estudos cinéticos em acetato de etila

Os parâmetros cinéticos – (k_{obs1} : constante cinética de decaimento de quimiluminescência; k_{obs2} : constante cinética de aumento de quimiluminescência) necessários para a determinação dos rendimentos quânticos de quimiluminescência e singlete foram obtidos em varias concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio (Tabelas 2 e 3).

Tabela 2: Constantes de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e crescimento ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [IMI-H] em acetato de etila.

| [IMI-H] (mmol L ⁻¹) | $k_{\text{obs}1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{\text{obs}2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|---------------------------------|--|--|
| 0,2 | 0,0598 ± 0,0001 | 5,4 ± 0,5 |
| 0,5 | 0,145 ± 0,006 | 11 ± 2 |
| 1,0 | 0,33 ± 0,04 | 22 ± 4 |
| 2,0 | 0,87 ± 0,06 | 66 ± 8 |
| 5,0 | 3,7 ± 0,2 | 137 ± 52 |
| 10,0 | 13 ± 1 | ----- |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Tabela 3: Constantes de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e crescimento ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [H₂O₂] em acetato de etila.

| [H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹) | $k_{\text{obs}1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{\text{obs}2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|--|--|--|
| 1 | 1,77 ± 0,06 | 3,9 ± 0,5 |
| 5 | 2,73 ± 0,08 | 12 ± 2 |
| 10 | 4,2 ± 0,2 | 40 ± 20 |
| 20 | 7,00 ± 0,03 | 105 ± 7 |
| 50 | 11,3 ± 0,3 | 126 ± 5 |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Nestes experimentos, em geral, ocorre uma subida abrupta da curva de luminescência, seguida por uma queda em função do tempo que varia conforme a concentração dos reagentes utilizados. Um exemplo deste comportamento é apresentado na Figura 1. A partir dos dados, verifica-se que o aumento das concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio, fazem com que haja aumento dos valores da constante de velocidade. A constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ mostra dependência de segunda ordem com a concentração de imidazol (Figura 2). Já o valor de $k_{\text{obs}2}$ varia linearmente com a concentração de imidazol, sendo o coeficiente linear e angular, respectivamente $(-2 \pm 8) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $(2,7 \pm 0,3) 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

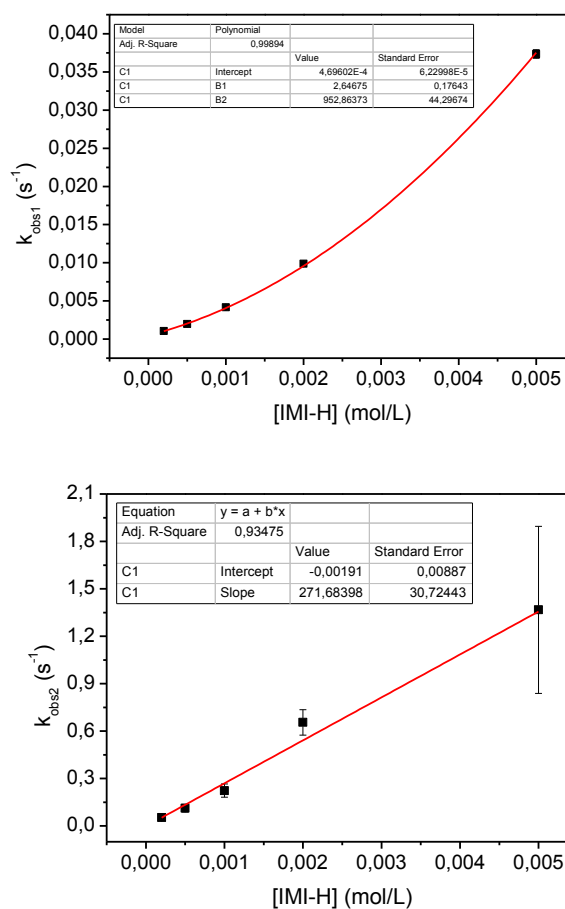


Figura 2: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e aumento (k_{obs2}) da intensidade de emissão em função da concentração de imidazol, em acetato de etila.

As constantes de velocidade k_{obs1} e k_{obs2} também aumentam em função da concentração de peróxido de hidrogênio, sendo que k_{obs1} possui relação linear com a mesma, com coeficientes linear e angular, respectivamente $(1,64 \pm 0,04) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $0,01 \pm 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A constante de subida k_{obs2} mostra aumento linear com a concentração de peróxido de hidrogênio.

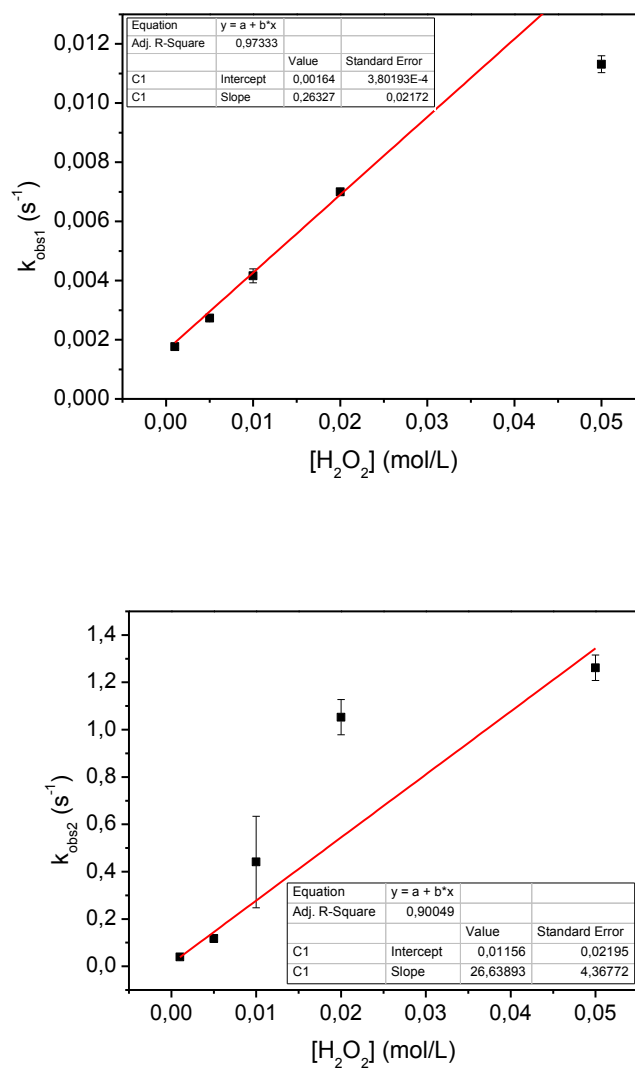


Figura 3: Dependência das constantes de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e aumento (k_{obs2}) da intensidade de emissão em função da concentração de peróxido de hidrogênio em acetato de etila.

4.1.2. Estudos cinéticos em ftalato dimetilico

Da mesma forma que em acetato de etila, estudos referentes à determinação dos valores das constantes de decaimento e aumento de quimiluminescência (k_{obs1} e k_{obs2}) foram realizados em ftalato dimetilico (Tabelas 4 e 5).

Tabela 4: Constantes de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e crescimento ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [IMI-H] em ftalato dimetilico.

| [IMI-H] (mmol L ⁻¹) | $k_{\text{obs}1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{\text{obs}2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|---------------------------------|--|--|
| 0,2 | 0,031 ± 0,002 | 6 ± 1 |
| 0,5 | 0,099 ± 0,004 | 38 ± 9 |
| 1,0 | 0,254 ± 0,004 | 124 ± 2 |
| 2,0 | 0,8 ± 0,1 | 144 ± 2 |
| 3,0 | 1,30 ± 0,05 | 190 ± 20 |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Tabela 5: Constantes de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e crescimento ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [H₂O₂] em ftalato dimetilico.

| [H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹) | $k_{\text{obs}1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{\text{obs}2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|--|--|--|
| 1 | 0,090 ± 0,003 | 6 ± 1 |
| 5 | 0,374 ± 0,006 | 120 ± 10 |
| 10 | 0,254 ± 0,007 | 124 ± 2 |
| 15 | 1,0 ± 0,2 | 145 ± 1 |
| 20 | 0,46 ± 0,04 | 150 ± 10 |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Analisando as Tabelas 4 e 5, observa-se que o aumento das concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio causam aumento dos valores da constante de decaimento da intensidade de quimiluminescência ($k_{\text{obs}1}$). A constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ mostra dependência de segunda ordem com a concentração de imidazol (Figura 4). Já o valor de $k_{\text{obs}2}$ varia aparentemente de forma linear com a concentração de imidazol, sendo os coeficientes linear e angular.

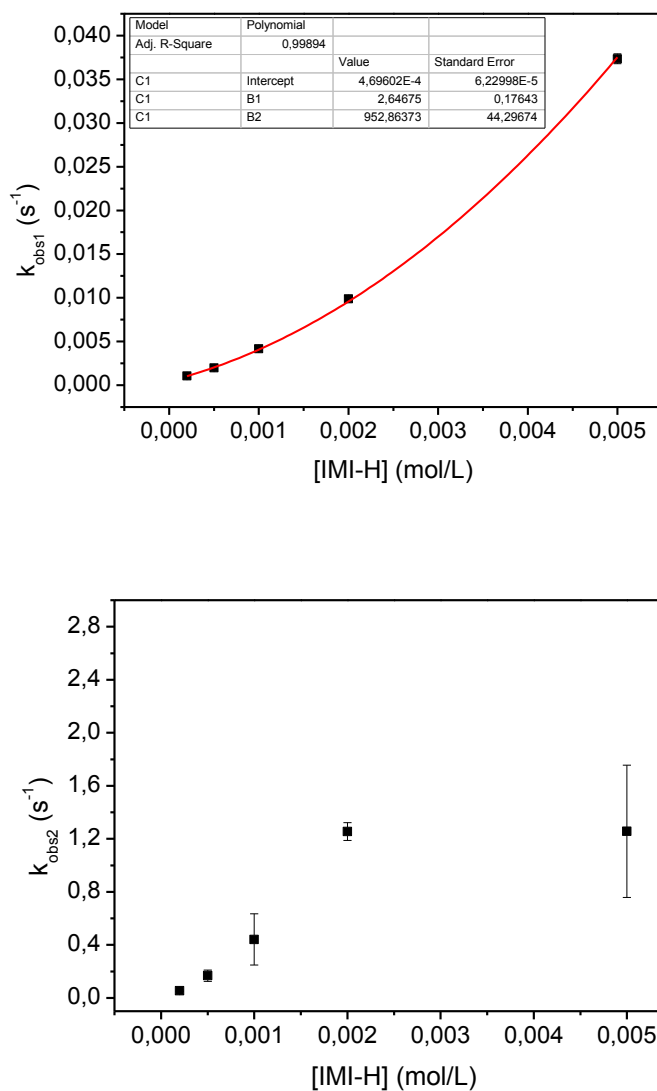


Figura 4: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e aumento (k_{obs2}) da intensidade de luz em função da concentração de imidazol em ftalato dimetilico. O ponto correspondente a $[IMI-H] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$ não foi utilizado na correlação.

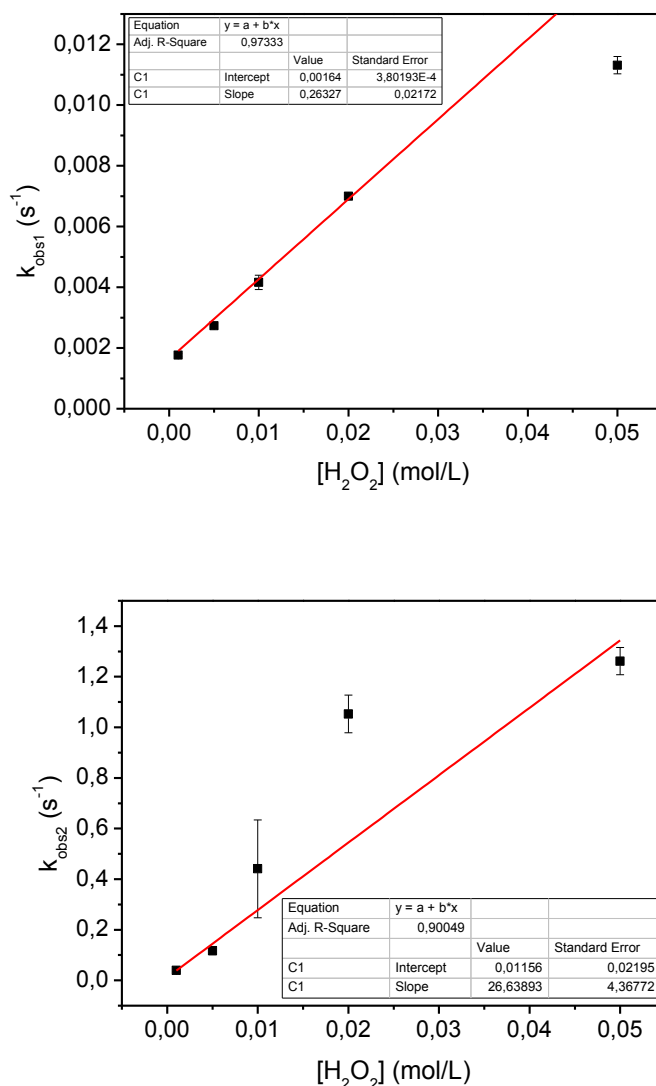


Figura 5: Dependência das constantes de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e aumento (k_{obs2}) da intensidade de emissão em função da concentração de peróxido de hidrogênio em ftalato dimetilico. O ponto correspondente a $[H_2O_2] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em função de k_{obs1} foi excluído da correlação linear.

4.1.3. Estudos cinéticos em tetraidrofurano (THF)

A falta de dados na literatura científica referente à utilização do THF para medidas cinéticas do sistema peroxi-oxalato levou sua escolha nestes estudos, além de servir como um parâmetro importante para os estudos do efeito da viscosidade e polaridade do solvente e ser um solvente facilmente encontrado. Suas constantes de velocidade k_{obs1} e k_{obs2} apresentam aumento

em seu valor com o aumento tanto da concentração de imidazol como da concentração de peróxido de hidrogênio (Tabelas 6 e 7).

Tabela 6: Constantes de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e crescimento ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [IMI-H] em THF.

| [IMI-H] (mmol L ⁻¹) | $k_{\text{obs}1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{\text{obs}2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|------------------------------------|--|--|
| 0,2 | 0,53 ± 0,04 | 5,3 ± 0,4 |
| 0,5 | 0,49 ± 0,04 | 5,3 ± 0,1 |
| 1,0 | 0,29 ± 0,01 | 7 ± 2 |
| 2,0 | 1,2 ± 0,1 | 13 ± 2 |
| 5,0 | 2,89 ± 0,06 | 33 ± 7 |
| 10,0 | 11,8 ± 0,9 | ----- |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Tabela 7: Constantes de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e de aumento ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [H₂O₂] em THF.

| [H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹) | $k_{\text{obs}1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{\text{obs}2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|---|--|--|
| 1 | 0,74 ± 0,03 | 3,5 ± 0,3 |
| 5 | 0,83 ± 0,07 | 6,3 ± 0,8 |
| 10 | 0,29 ± 0,01 | 7 ± 2 |
| 20 | 0,54 ± 0,05 | 7 ± 1 |
| 50 | 0,461 ± 0,008 | 15 ± 1 |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

A constante de decaimento apresenta dependência de segunda ordem com a concentração de imidazol, enquanto $k_{\text{obs}2}$ mostra dependência aproximadamente linear com esta concentração (Figura 6).

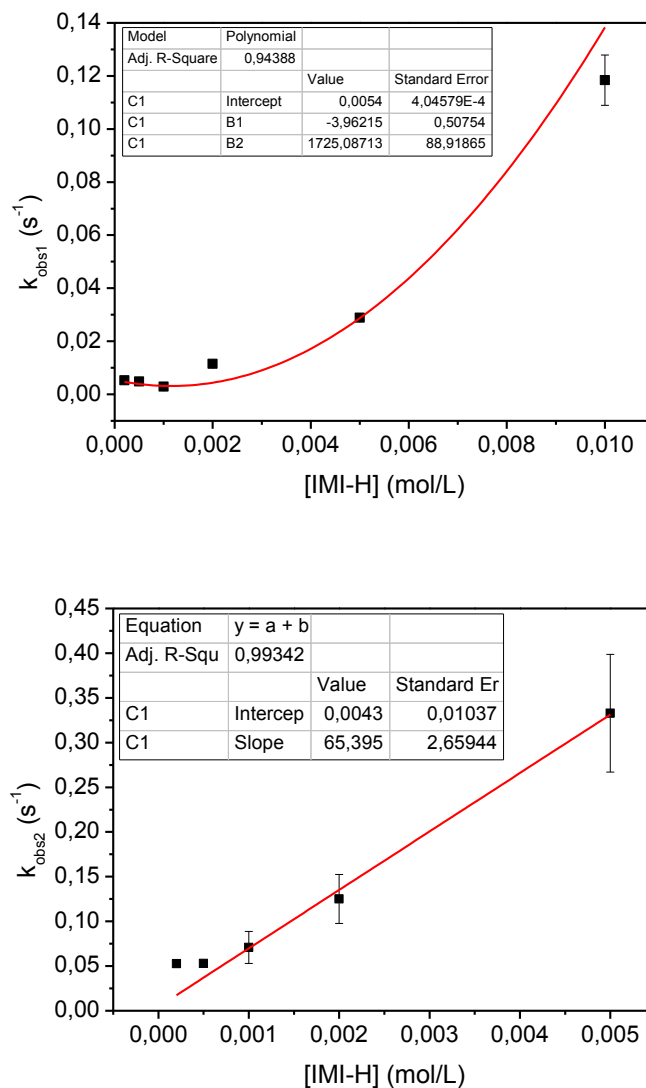


Figura 6: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e aumento (k_{obs2}) da intensidade de emissão em função da concentração de imidazol em tetraidrofurano (THF).

A constante de decaimento da intensidade de emissão se mostra, aparentemente, independente da concentração de peróxido de hidrogênio, obtendo-se até uma leve diminuição desta constante com o aumento da concentração do peróxido. Entretanto, a constante k_{obs2} aumenta em função do peróxido de hidrogênio (Figura 7).

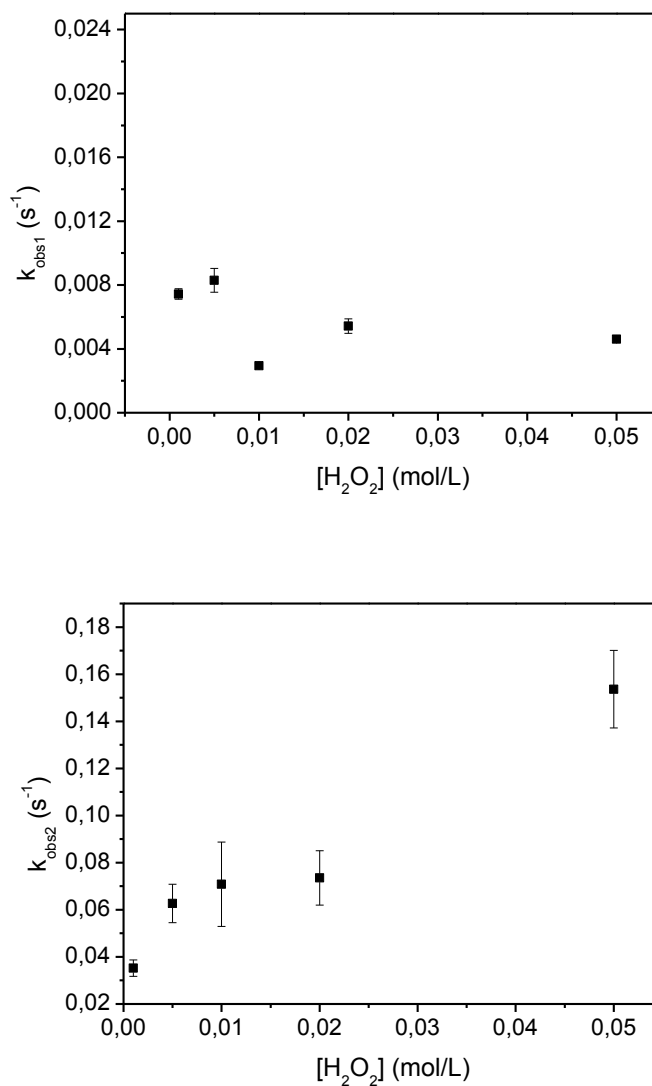


Figura 7: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e aumento (k_{obs2}) da intensidade de emissão em função da concentração de peróxido de hidrogênio em tetraidrofurano.

4.1.4. Estudos cinéticos em trietilenoglicol dietiléter (triglime)

O triglime foi inicialmente escolhido porque apresenta viscosidade maior do que o acetato de etila, THF e diglime e não sofre variação significativa nos valores dos parâmetros que referem-se a polaridade e

polarizabilidade quando comparados aos demais solventes aqui utilizados. Os dados cinéticos são apresentados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Constantes de velocidade de decaimento (k_{obs1}) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [IMI-H] em triglime.

| [IMI-H] (mmol L ⁻¹) | $k_{obs1} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|---------------------------------|---|
| 0,2 | 1,32 ± 0,03 |
| 0,5 | 1,6 ± 0,1 |
| 1,0 | 1,7 ± 0,1 |
| 2,0 | 3,3 ± 0,1 |
| 5,0 | 8,86 ± 0,08 |
| 10,0 | 24,0 ± 0,8 |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Tabela 9: Constantes de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e crescimento (k_{obs2}) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [H₂O₂] em triglime.

| [H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹) | $k_{obs1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{obs2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|--|---|---|
| 1 | 0,84 ± 0,03 | 4,9 ± 0,1 |
| 5 | 1,33 ± 0,06 | 12 ± 2 |
| 10 | 1,7 ± 0,1 | ----- |
| 20 | 2,5 ± 0,3 | 38 ± 3 |
| 50 | 4,0 ± 0,4 | 81 ± 6 |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Com base nas Tabelas 8 e 9, nota-se que o aumento das concentrações de imidazol e de peróxido de hidrogênio tende a aumentar os valores das constantes de velocidade até um determinado valor de concentração. O valor de k_{obs2} não pôde ser obtido a partir dos experimentos realizados, pois a subida da curva cinética aconteceu de forma muito rápida. Os resultados são apresentados nas Figuras 8 e 9.

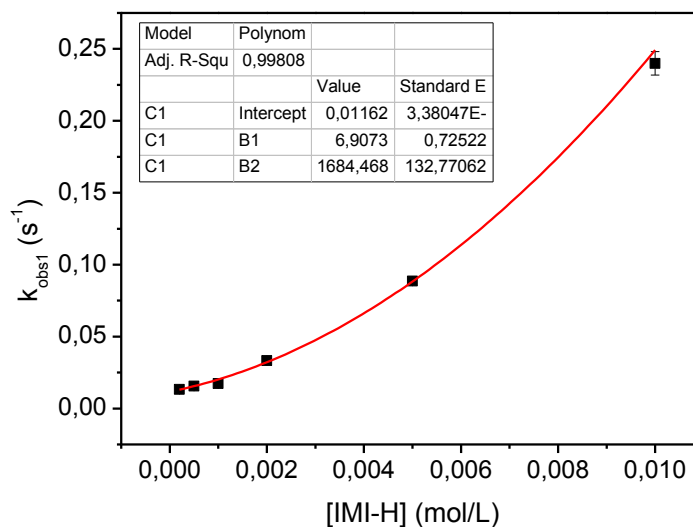


Figura 8: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs1}) da intensidade de emissão em função da concentração de imidazol em triglime.

A Figura 8 apresenta o comportamento da constante de velocidade (k_{obs1}) de decaimento de emissão de luz em função da concentração de imidazol. A partir desta curva visualiza-se que a dependência de k_{obs1} é de segunda ordem em relação à $[IMI-H]$, indicando que o primeiro passo do Esquema 9 possui a participação de duas moléculas de imidazol (uma como catalisador).

A Figura 9 apresenta a relação entre as constantes de velocidade de subida e descida das curvas de intensidade de quimiluminescência em função da concentração de peróxido de hidrogênio. Estas curvas apresentam uma relação linear e possuem valores de constante de velocidade não muito diferentes.

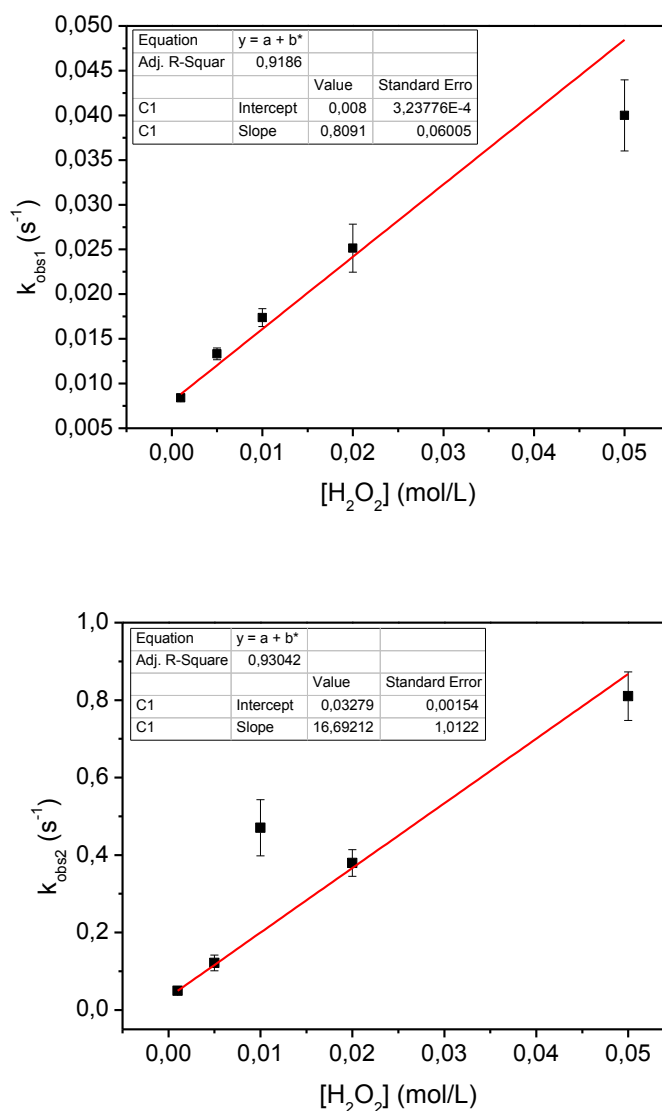


Figura 9: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e aumento (k_{obs2}) da intensidade de luz em função da concentração de peróxido de hidrogênio em triglime.

4.1.5. Estudos cinéticos em tetraetilenoglicol dietil éter (tetraglime)

Dentre os solventes utilizados até o momento, este é o que apresenta a maior viscosidade e ainda não havia sido utilizado em experimentos com o sistema peroxi-oxalato. As Tabelas 10 e 11 apresentam os resultados obtidos

em relação à dependência das constantes de velocidade em função das concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio.

Tabela 10: Constantes de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e crescimento ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [IMI-H].

| [IMI-H] (mmol L ⁻¹) | $k_{\text{obs}1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{\text{obs}2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|------------------------------------|--|--|
| 0,2 | 3,60 ± 0,01 | 30 ± 5 |
| 0,5 | 6,2 ± 0,3 | 60 ± 10 |
| 1,0 | 13 ± 2 | 100 ± 9 |
| 2,0 | 18 ± 3 | 90 ± 4 |
| 5,0 | 35 ± 10 | ----- |
| 10,0 | 57 ± 5 | ----- |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Tabela 11: Constantes de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e crescimento ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão em diferentes concentrações de [H₂O₂].

| [H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹) | $k_{\text{obs}1} \times 10^2$ (s ⁻¹) | $k_{\text{obs}2} \times 10^2$ (s ⁻¹) |
|---|--|--|
| 1 | 9,2 ± 0,3 | 35 ± 10 |
| 5 | 12 ± 1 | 80 ± 2 |
| 10 | 13 ± 2 | 100 ± 9 |
| 20 | 11,3 ± 0,8 | ----- |
| 50 | 8,5 ± 0,7 | ----- |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

Os resultados obtidos são representados graficamente (Figuras 10 e 11).

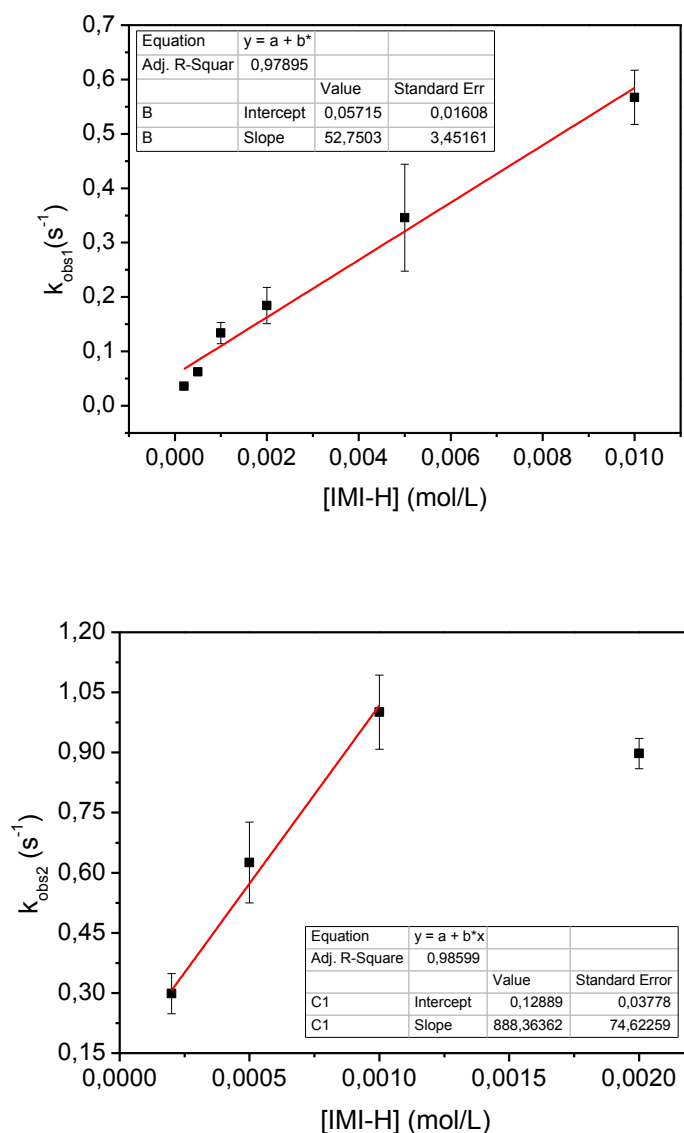


Figura 10: Dependência da constante de velocidade de decaimento (k_{obs1}) e aumento (k_{obs2}) da intensidade de luz em função da concentração de imidazol em tetraglime (na regressão linear, o último ponto foi excluído).

A partir da Figura 10, nota-se que há variação da constante de decaimento de emissão (k_{obs1}) com o aumento da concentração de imidazol. Este aumento é aproximadamente linear, porém, em altas concentrações pode haver possível saturação. A análise do comportamento de k_{obs2} em relação à concentração de imidazol indica dependência linear em baixas

concentrações e variação em concentrações altas. Deve-se destacar que não foi possível obter a constante $k_{\text{obs}2}$ para concentrações maiores que $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ pelo fato das curvas cinéticas, nestas condições, mostrarem poucos pontos relativos a região do aumento inicial da intensidade de emissão. A constante de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) da intensidade de emissão se mostra praticamente independente da concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 11).

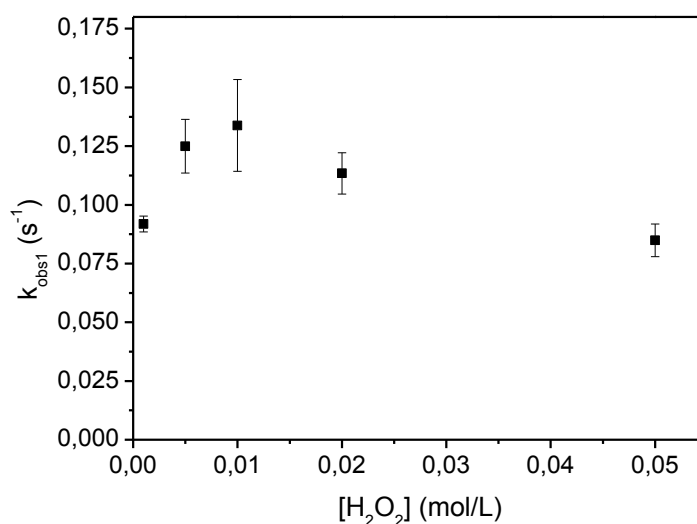


Figura 11: Dependência da constante de velocidade de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) da intensidade de luz em função da concentração de peróxido de hidrogênio em tetraglime.

4.2. Determinação dos rendimentos quânticos singletes em diferentes solventes puros

Os rendimentos quânticos singlete foram obtidos em diversos solventes puros através da variação das concentrações de ativador (DPA). As concentrações dos demais reagentes foram: $[\text{TCPO}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{IMI-H}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$. Os dados foram obtidos a partir de ajuste monoexponencial das curvas experimentais. Foi realizado um ajuste

para a subida e um ajuste para o decaimento, a partir dos quais se obteve k_{obs1} , k_{obs2} e amplitude que serviram de parâmetro para simulação de curvas de intensidade de quimiluminescência que prosseguem até a intensidade de emissão chegar a um valor próximo a zero (o tempo de reação necessário para a intensidade de emissão chegar a valores próximos de zero depende da velocidade global da reação nas condições experimentais). Esta extrapolação foi realizada para que toda quantidade de luz emitida pudesse ser contabilizada nos cálculos da integral de cada curva em toda sua extensão. A partir da integral obtida foi possível calcular o rendimento quântico de quimiluminescência e o rendimento quântico singlete utilizando-se as Equações 3 e 4, respectivamente.

Os dados dos rendimentos quânticos em vários solventes obtidos para diferentes [DPA] são apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14, junto com as constantes de velocidade observadas médias. Todos os experimentos cinéticos foram realizados nas mesmas condições experimentais, conforme apresentado na parte experimental. As concentrações dos reagentes que permaneceram constantes estão designadas na parte inferior de cada tabela.

Tabela 12: Rendimentos quânticos singlete em função da concentração de DPA, para os solventes: A = di-n-butil éter; B = tolueno; C = éter dietílico; D = 1,4-dioxano; E = anisol.

| [DPA] (mmol L ⁻¹) | A | B | C | D | E |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) |
| 0,05 | - | - | 0,026 ± 0,001 | 0,037 ± 0,002 | 0,0024 ± 0,0001 |
| 0,1 | 0,0086 ± 0,0002 | 0,00545 ± 0,00008 | 0,058 ± 0,002 | 0,068 ± 0,002 | 0,0051 ± 0,0004 |
| 0,2 | 0,0180 ± 0,0004 | 0,012 ± 0,001 | 0,10 ± 0,02 | 0,152 ± 0,007 | 0,0074 ± 0,0003 |
| 0,3 | 0,02387 ± 0,00006 | 0,015 ± 0,002 | 0,20 ± 0,05 | 0,159 ± 0,004 | 0,0100 ± 0,0001 |
| 0,4 | 0,0332 ± 0,0007 | 0,020 ± 0,002 | 0,223 ± 0,006 | 0,216 ± 0,005 | 0,0122 ± 0,0002 |
| 0,5 | 0,0380 ± 0,0002 | 0,024 ± 0,001 | - | - | - |
| k_{obs1} (s ⁻¹) | 0,0042 ± 0,0005 | 0,0042 ± 0,0006 | 0,00139 ± 0,00008 | 0,00064 ± 0,00002 | 0,0079 ± 0,0005 |
| k_{obs2} (s ⁻¹) | 0,055 ± 0,005 | 0,4 ± 0,2 | 0,051 ± 0,004 | 0,017 ± 0,001 | 0,51 ± 0,02 |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹.

Tabela 13: Rendimentos quânticos singlete em função da concentração de DPA, para os solventes: F = tetraidrofurano; G = DME; H = diglime; I = triglime; J = tetraglime.

| [DPA] (mmol L ⁻¹) | F Φ_s (E mol ⁻¹) | G Φ_s (E mol ⁻¹) | H Φ_s (E mol ⁻¹) | I Φ_s (E mol ⁻¹) | J Φ_s (E mol ⁻¹) |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,05 | 0,008 ± 0,002 | 0,0106 ± 0,0004 | 0,01327 ± 0,00006 | 0,0071 ± 0,0009 | - |
| 0,1 | 0,064 ± 0,002 | 0,027 ± 0,001 | 0,0246 ± 0,0005 | 0,016 ± 0,003 | 0,00017 ± 0,00001 |
| 0,2 | 0,20 ± 0,01 | 0,05 ± 0,01 | 0,045 ± 0,004 | 0,040 ± 0,005 | 0,0011 ± 0,0003 |
| 0,3 | 0,25 ± 0,02 | 0,073 ± 0,002 | - | 0,058 ± 0,003 | 0,00136 ± 0,00006 |
| 0,4 | 0,27 ± 0,08 | 0,083 ± 0,007 | 0,0975 ± 0,0001 | 0,075 ± 0,004 | 0,0010 ± 0,0002 |
| 0,5 | 0,16 ± 0,02 | - | - | - | - |
| 0,6 | - | - | 0,143 ± 0,004 | - | 0,0008 ± 0,0001 |
| k_{obs1} (s ⁻¹) | 0,0016 ± 0,0002 | 0,0040 ± 0,0004 | 0,00571 ± 0,00007 | 0,014 ± 0,003 | 0,029 ± 0,02 |
| k_{obs2} (s ⁻¹) | 0,043 ± 0,007 | 0,091 ± 0,008 | 0,5 ± 0,1 | 0,6 ± 0,2 | - |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹.

Tabela 14: Rendimentos quânticos singlete em função da concentração de DPA, para os solventes: K = acetato de etila; L = ftalato dimetilico; M = acetona; N = acetonitrila; O = 2-butanona.

| [DPA] (mmol L ⁻¹) | K Φ_s (E mol ⁻¹) | L Φ_s (E mol ⁻¹) | M Φ_s (E mol ⁻¹) | N Φ_s (E mol ⁻¹) | O Φ_s (E mol ⁻¹) |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 0,05 | 0,00443 ± 0,00006 | 0,092 ± 0,005 | - | 0,0113 ± 0,0002 | 0,0048 ± 0,0008 |
| 0,1 | 0,010 ± 0,002 | 0,16 ± 0,03 | 0,0070 ± 0,0004 | 0,020 ± 0,001 | 0,008 ± 0,002 |
| 0,15 | - | 0,26 ± 0,07 | - | - | - |
| 0,2 | 0,0183 ± 0,0001 | 0,36 ± 0,02 | 0,0139 ± 0,0007 | 0,029 ± 0,001 | 0,006 ± 0,002 |
| 0,25 | - | 0,43 ± 0,02 | - | - | - |
| 0,3 | 0,027 ± 0,002 | - | 0,0193 ± 0,0004 | 0,06 ± 0,01 | 0,031 ± 0,004 |
| 0,4 | 0,033 ± 0,002 | - | 0,0265 ± 0,0006 | 0,074 ± 0,001 | 0,045 ± 0,003 |
| 0,5 | - | - | 0,032 ± 0,001 | - | - |
| k_{obs1} (s ⁻¹) | 0,0040 ± 0,0002 | 0,0040 ± 0,0006 | 0,0053 ± 0,0002 | 0,0177 ± 0,0002 | 0,011 ± 0,001 |
| k_{obs2} (s ⁻¹) | 0,4 ± 0,1 | 1,3 ± 0,1 | 0,10 ± 0,01 | 0,50 ± 0,04 | 0,39 ± 0,05 |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹.

4.3. Estudos com solventes mistos

4.3.1. Influência da viscosidade do meio sobre os rendimentos quânticos

Para o estudo da influência da viscosidade do meio sobre os rendimentos quânticos foram selecionados o acetato de etila e o ftalato dimetilico com viscosidades de 0,42 cP e 14,4 cP, respectivamente. Estes solventes foram escolhidos devido à disponibilidade, facilidade de purificação e ampla variação de viscosidade que pode ser obtida com as suas misturas em diferentes proporções, além disso, eles possuem valores de $E_T(30)$ e permissividade relativa bastante próximos, o que garante pouca variação de polaridade entre as misturas, como mencionado anteriormente.

Inicialmente os rendimentos quânticos singlete foram determinados em diferentes concentrações de imidazol, mantendo-se constantes as concentrações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), DPA e TCPO. A Tabela 15 mostra os dados obtidos referentes à variação do rendimento quântico singlete do sistema peroxi-oxalato em função da concentração de imidazol nos solventes acetato de etila e ftalato dimetilico puros.

A análise da Tabela 15 permite dizer que o rendimento quântico singlete (Φ_s) diminui com o aumento da concentração de imidazol. Utilizando-se os dados desta Figura, pode-se ilustrar a variação dos rendimentos quânticos singlete em função da concentração de imidazol nos dois meios, conforme Figuras 12 e 13.

Tabela 15: Rendimentos quânticos singletes em acetato de etila e ftalato dimetilico em função da concentração de imidazol.

| [IMI-H] (mmol / L) | Φ_s ($E \text{ mol}^{-1}$) | |
|--------------------|-----------------------------------|--------------------|
| | Acetato de etila | Ftalato dimetilico |
| 0,2 | $0,060 \pm 0,003$ | $1,40 \pm 0,06$ |
| 0,5 | $0,0355 \pm 0,0006$ | $0,82 \pm 0,04$ |
| 1,0 | $0,0183 \pm 0,0001$ | $0,42 \pm 0,03$ |
| 2,0 | $0,0091 \pm 0,0002$ | $0,157 \pm 0,007$ |
| 3,0 | - | $0,106 \pm 0,007$ |
| 5,0 | $0,0032 \pm 0,0001$ | - |

[TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 10 mmol L^{-1} e [DPA] = $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$.

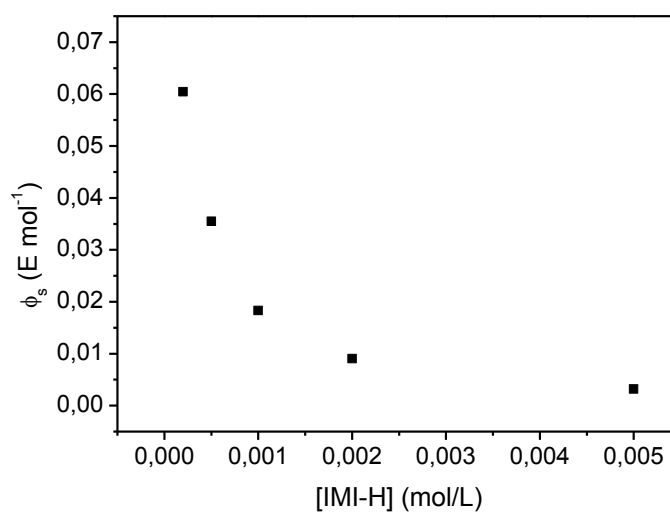


Figura 12: Variação do rendimento quântico singlete (Φ_s) em função da concentração de imidazol em acetato de etila.

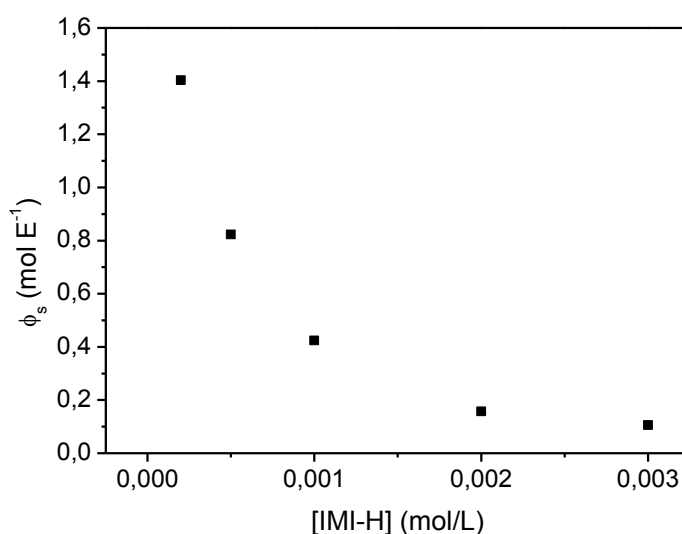


Figura 13: Variação do rendimento quântico singlete (Φ_s) em função da concentração de imidazol em ftalato dimetilico.

Também foram calculados os rendimentos quânticos singlete em diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), mantendo-se constantes as concentrações de imidazol (IMI-H), DPA e TCPO (Tabela 16).

Tabela 16: Rendimentos quânticos singletes em acetato de etila e ftalato dimetilico em função da concentração de peróxido de hidrogênio.

| $[H_2O_2]$ (mmol / L) | Φ_s (E mol ⁻¹) | |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------|
| | Acetato de etila | Ftalato dimetilico |
| 1,0 | 0,0307 ± 0,001 | 0,0037 ± 0,0001 |
| 5,0 | 0,024 ± 0,001 | 0,0023 ± 0,0001 |
| 10 | 0,0183 ± 0,0001 | 0,0042 ± 0,0003 |
| 15 | - | 0,0013 ± 0,0002 |
| 20 | 0,0139 ± 0,0001 | 0,0026 ± 0,0004 |
| 50 | 0,009 ± 0,001 | - |

[TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹; [IMI] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,20 mmol L⁻¹.

A Tabela 16 mostra que nas concentrações de peróxido de hidrogênio utilizadas, o rendimento quântico singlete do sistema peroxi-oxalato em acetato de etila diminui cerca de três vezes com o aumento da concentração do peróxido de 1,0 para 50 mmol L⁻¹. Por outro lado, quando o meio de reação é constituído por ftalato dimetilico, ocorre variação não sistemática do rendimento com a variação desta concentração (Figuras 14 e 15). A diminuição do rendimento quântico com o aumento da [H₂O₂] tem sido observado em acetato de etila em trabalhos anteriores do grupo e interpretado com a formação do ácido diperoxálico em altas concentrações de peróxido, o qual não levaria à formação do IAE e quimi-excitação.^{33,34}

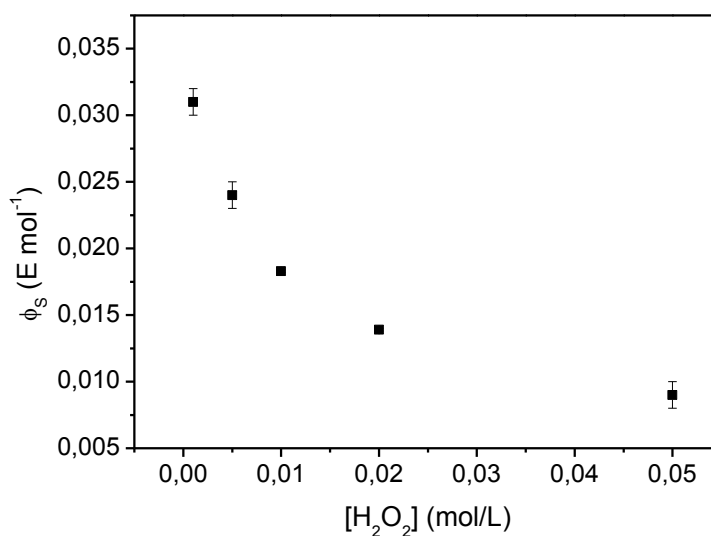


Figura 14: Variação do rendimento quântico singlete (Φ_s) em função da concentração de peróxido de hidrogênio em acetato de etila.

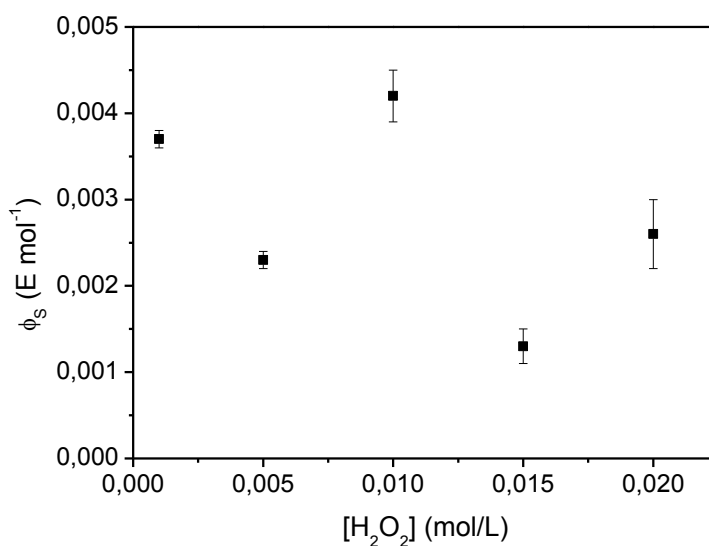


Figura 15: Variação do rendimento quântico singlete (Φ_s) em função da concentração de peróxido de hidrogênio em ftalato dimetilico.

A reação peroxi-oxalto em condições pré-fixadas ($[\text{IMI-H}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{DPA}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{TCPO}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$) foi estudada então em misturas de acetato de etila com 20%, 40%, 60% e 80% em volume de ftalato dimetilico, e nos solventes puros (Figura 16). Observa-se que a intensidade de emissão de quimiluminescência apresenta variação considerável com a composição do meio de reação e a cinética da reação também se mostra sensível ao meio (Figura 16).

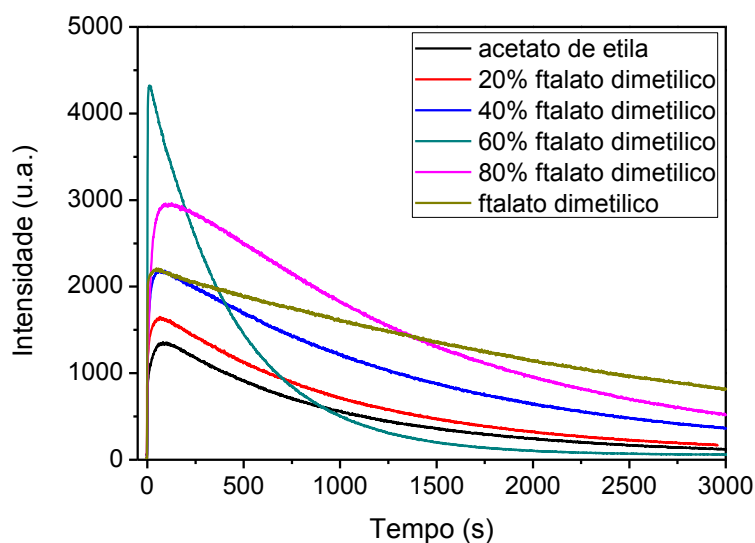


Figura 16: Cinética de emissão da reação peroxi-oxalato em meios compostos por misturas de acetato de etila e ftalato dimetilico.

A cinética da reação foi estudada então nestas misturas, utilizando-se diferentes concentrações do ativador DPA (Tabela 17). Conforme esperado, em todos os meios estudados, os rendimentos quânticos aumentam com o aumento da concentração do DPA. Além disso, os rendimentos quânticos mostram aumento com o maior conteúdo de ftalato dimetilico no meio da reação. Os valores médios das constantes de velocidade de decaimento (k_{obs1}) não mostram variação significativa com a composição do meio, enquanto que as constantes de velocidade de subida (k_{obs2}) são similares em todos os meios com a exceção de acetato de etila puro onde esta constante é cerca de 2,5 vezes menor (Tabela 17).

Tabela 17: Rendimento quântico singlete em função da concentração de DPA, para os solventes: A = acetato de etila; B = 20% ftalato dimetilico; C = 40% ftalato dimetilico; D = 60% ftalato dimetilico; E = 80% ftalato dimetilico; F = ftalato dimetilico.

| [DPA] (mmol L ⁻¹) | A | B | C | D | E | F |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) |
| 0,05 | 0,00443 ± 0,00006 | - | 0,0360 ± 0,0004 | 0,048 ± 0,001 | 0,063 ± 0,002 | 0,092 ± 0,005 |
| 0,1 | 0,010 ± 0,002 | 0,06 ± 0,01 | 0,079 ± 0,003 | 0,097 ± 0,001 | 0,11 ± 0,01 | 0,16 ± 0,03 |
| 0,15 | - | - | - | - | 0,180 ± 0,003 | 0,26 ± 0,07 |
| 0,2 | 0,0183 ± 0,0001 | 0,086 ± 0,005 | 0,142 ± 0,005 | 0,192 ± 0,005 | 0,23 ± 0,01 | 0,36 ± 0,02 |
| 0,25 | - | - | - | 0,237 ± 0,003 | 0,284 ± 0,005 | 0,43 ± 0,02 |
| 0,3 | 0,027 ± 0,002 | 0,157 ± 0,003 | 0,219 ± 0,004 | 0,285 ± 0,008 | - | - |
| 0,4 | 0,033 ± 0,002 | 0,205 ± 0,002 | 0,287 ± 0,003 | - | - | - |
| 0,5 | - | 0,259 ± 0,002 | - | - | - | - |
| k_{obs1} (s ⁻¹) | 0,0040 ± 0,0002 | 0,0044 ± 0,0002 | 0,0043 ± 0,0001 | 0,0042 ± 0,0001 | 0,004 ± 0,001 | 0,0040 ± 0,0006 |
| k_{obs2} (s ⁻¹) | 0,4 ± 0,1 | 1,0 ± 0,2 | 1,0 ± 0,2 | 0,8 ± 0,1 | 1,13 ± 0,07 | 1,3 ± 0,1 |

[IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹.

4.3.2. Influência da polaridade do meio sobre os rendimentos quânticos

Para verificar a variação dos rendimentos quânticos de quimiluminescência e singlete no sistema peroxi-oxalato, em função da polaridade do meio, foram inicialmente realizados testes em misturas de tolueno e acetato de etila. Acetato de etila foi adicionado ao tolueno nas proporções de 20, 40, 60 e 80% da mistura final, sendo que o valor do rendimento quântico de quimiluminescência foi verificado, também, em acetato de etila e tolueno puros. Estes dois solventes, foram escolhidos devido à disponibilidade, baixo custo e facilidade de purificação, além de possuírem uma ampla faixa de variação do $E_T(30)$.

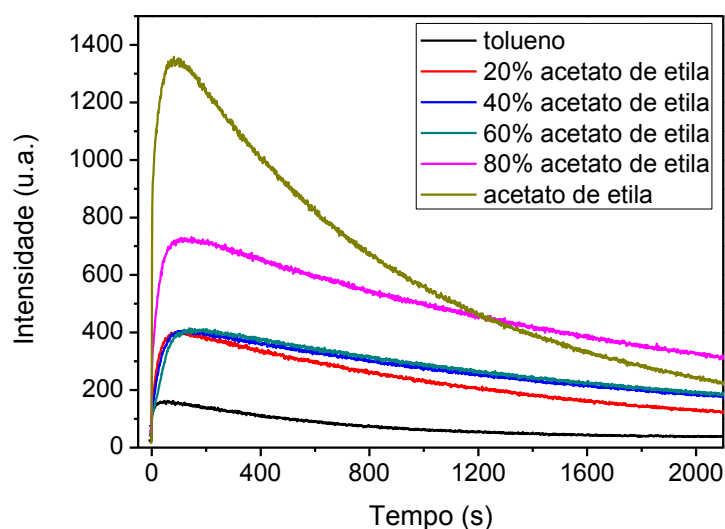


Figura 17: Cinética de emissão da reação peroxi-oxalato em meios compostos por misturas de tolueno e acetato de etila.

Na Figura 17 são apresentados os resultados da variação da intensidade de quimiluminescência (em unidades arbitrárias) versus o tempo (em segundos) para os sistemas compostos por acetato de etila e tolueno. Os

dados foram obtidos a partir dos valores das constantes de velocidade de decaimento de emissão nas mesmas concentrações dos reagentes: $[IMI-H] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$.

Os rendimentos quânticos apresentam aumento em função do aumento da proporção de acetato de etila do meio até a proporção de 80 % de acetato de etila e, aparentemente, há uma diminuição destes valores para acetato de etila puro (Tabela 18). Os valores das constantes de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs1}) não apresentam variação significativa, com exceção da constante obtida em tolueno puro, que possui valor consideravelmente maior do que nos demais casos. Este é um resultado surpreendente porque poderia esperar que as constantes de velocidade aumentassem com o aumento da polaridade do sistema. As constantes de velocidade (k_{obs2}) apresentam valores que oscilam entre 0,1 e 0,5 s^{-1} , sem variar de maneira sistemática com a polaridade do meio.

Destes dados pode-se concluir que a mudança de polaridade do meio exerce um efeito pequeno sobre os passos das transformações anteriores do mecanismo peroxi-oxalato quando comparado ao passo de quimi-excitação; desta maneira, o efeito da polaridade observado sobre os rendimentos quânticos singlete deve ser relacionado ao efeito deste parâmetro sobre o passo de quimi-excitação.

Devido ao menor valor de rendimento quântico determinado em acetato de etila, de maior polaridade, o comportamento do sistema peroxi-oxalato foi estudado também em uma mistura formada por 60% de acetona e 40% de acetato de etila e em acetona puro, misturas com valores de $E_T(30)$

superiores ao do acetato de etila (Tabela 19). Conforme esperado, os rendimentos quânticos singlete aumentam em função do aumento da concentração de DPA, em todos os meios e, em uma mesma concentração de DPA, o rendimento quântico singlete aumenta com o aumento da polaridade (maior conteúdo de acetona), até a composição com 60 % de acetona, porém, este rendimento diminui no meio constituído somente por acetona (Tabela 19). Os valores das constantes de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs1}) não apresentam variação significativa, sendo que há, aparentemente, um leve aumento destes valores com o aumento da polaridade (Tabela 19). Por outro lado, os valores de k_{obs2} mostram variação não sistemática, mas considerável em função da polaridade do meio. Surpreende o valor muito baixo desta constante no meio mais polar (Tabela 19). Deve-se lembrar, porém, que esta constante é obtida do aumento rápido inicial da intensidade de emissão, com poucos valores e, portanto sujeito a possíveis erros sistemáticos.

Tabela 18: Rendimento quântico singlete em função da concentração de DPA, para os solventes: A = Tolueno; B = 20% acetato de etila; C = 40% acetato de etila; D = 60% acetato de etila; E = 80% acetato de etila; F = acetato de etila.

| [DPA] (mmol L ⁻¹) | A | B | C | D | E | F |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) |
| 0,05 | - | 0,0039 ± 0,0004 | 0,0370 ± 0,0001 | 0,0039 ± 0,0001 | - | 0,00443 ± 0,00006 |
| 0,1 | 0,0055 ± 0,0001 | - | - | - | 0,0144 ± 0,0005 | 0,010 ± 0,002 |
| 0,2 | 0,012 ± 0,001 | 0,0162 ± 0,0003 | 0,0144 ± 0,0005 | 0,0148 ± 0,0003 | 0,0218 ± 0,0007 | 0,0183 ± 0,0001 |
| 0,3 | 0,015 ± 0,002 | 0,023 ± 0,001 | 0,0214 ± 0,0002 | 0,0226 ± 0,0004 | 0,0338 ± 0,0004 | 0,027 ± 0,002 |
| 0,4 | 0,020 ± 0,002 | 0,0306 ± 0,0001 | 0,0281 ± 0,0006 | 0,0293 ± 0,0005 | 0,0454 ± 0,0004 | 0,033 ± 0,002 |
| 0,5 | 0,024 ± 0,001 | 0,0390 ± 0,0008 | 0,0351 ± 0,0007 | 0,034 ± 0,002 | 0,054 ± 0,002 | - |
| k_{obs1} (s ⁻¹) | 0,0071 ± 0,0006 | 0,0044 ± 0,0001 | 0,0031 ± 0,0001 | 0,00299 ± 0,00004 | 0,0029 ± 0,0005 | 0,0040 ± 0,0002 |
| k_{obs2} (s ⁻¹) | 0,4 ± 0,2 | 0,22 ± 0,04 | 0,12 ± 0,01 | 0,16 ± 0,02 | 0,5 ± 0,2 | 0,4 ± 0,1 |

[IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹.

Tabela 19: Rendimento quântico singlete em função da concentração de DPA, para os solventes: A = acetato de etila; B = 60% acetona; D = acetona.

| [DPA] (mmol L ⁻¹) | A | B | C |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) | Φ_s (E mol ⁻¹) |
| 0,05 | 0,00443 ± 0,00006 | - | - |
| 0,1 | 0,010 ± 0,002 | 0,0100 ± 0,0002 | 0,0070 ± 0,0004 |
| 0,2 | 0,0183 ± 0,0001 | 0,0191 ± 0,0006 | 0,0139 ± 0,0007 |
| 0,3 | 0,027 ± 0,002 | 0,0289 ± 0,0002 | 0,0193 ± 0,0004 |
| 0,4 | 0,033 ± 0,002 | 0,041 ± 0,005 | 0,0265 ± 0,0006 |
| 0,5 | - | 0,0466 ± 0,0009 | 0,032 ± 0,001 |
| k_{obs1} (s ⁻¹) | 0,0040 ± 0,0002 | 0,0047 ± 0,0001 | 0,0053 ± 0,0002 |
| k_{obs2} (s ⁻¹) | 0,4 ± 0,1 | 0,8 ± 0,6 | 0,10 ± 0,01 |

[IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [TCPO] = 0,10 mmol L⁻¹.

5. Discussão

5.1. Escolha dos sistemas de solventes para estudo

A escolha de um sistema de solventes para os estudos da influência da viscosidade do solvente sobre os rendimentos quânticos obtidos no sistema peroxi-oxalato não é uma tarefa simples. O sistema escolhido deve possibilitar variação da viscosidade no maior intervalo possível sem que ocorra mudança significativa na polaridade do sistema. A polaridade do sistema de solventes deve ser mantida constante para que não ocorra alteração na velocidade dos processos de transferência e retro-transferência de elétron, todos envolvendo formação ou desaparecimento de espécies iônicas. Para facilitar a formação de pares iônicos devem-se utilizar solventes com polaridade considerável, porém não tão alta a ponto de levar à separação destes pares e conseqüentemente à formação dos produtos no estado fundamental e não no estado eletronicamente excitado. Além disso, o uso de solventes próticos deve ser evitado para se excluir a formação de ligações de hidrogênio, as quais poderiam levar à diminuição do rendimento de quimi-excitação.⁵⁴

De acordo com a Teoria de Marcus para reações de transferência de elétron,^{55,56} a energia livre para uma transferência (ΔG_{BET}^*), neste caso a retro-transferência de elétron conforme o mecanismo CIEEL (Esquema 6, k_{BET}), é determinada por dois parâmetros de energia livre: (i) a energia livre padrão para a transferência de elétron (ΔG_0), a qual reflete principalmente a diferença dos potenciais redox das espécies envolvidas e (ii) o termo ΔG_0^* , a barreira de ativação “intrínseca”, que é associado a mudanças de comprimentos de ligações e à energia de reorganização do solvente (Equação 8). Este último termo é determinado tanto pelas dimensões do doador e acceptor de elétron (r_D

e r_A) e a distância entre eles (r_{DA}) quanto pelos parâmetros da polaridade do solvente, índice de refração (n) e permissividade relativa (antiga constante dielétrica, ϵ) (Equação 9).

$$\Delta G_{BET}^* = \Delta G_0^* \left(1 + \frac{\Delta G^0}{4\Delta G_0^*} \right)^2 \quad \text{Equação 8}$$

$$\Delta G_0^* = \frac{e^2}{4} \left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{r_{DA}} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad \text{Equação 9}$$

Em vista disso, para estudos de viscosidade do meio, o termo da energia de reorganização do solvente (λ_S) deve ser o mais constante possível para excluir efeitos da polaridade do meio. Aqui, λ_S é apresentado através do termo $1/n^2 - 1/\epsilon$. Segundo a literatura, por exemplo, o par de solventes benzeno/difenilmetano atende a este critério, levando a valores de cerca de 0,004 para o parâmetro λ_S ,³¹ mas estes valores podem ser encontrados com grande discrepância em fontes diferentes da literatura. Na tentativa de uniformização foram compilados os parâmetros de polaridade destes solventes a partir de uma revisão que reuniu os valores mais confiáveis de diversos parâmetros de um grande número de solventes orgânicos.⁵⁷ O termo para a energia de reorganização do solvente λ_S , calculado com a utilização destes valores, mostra-se consideravelmente diferente para benzeno e difenilmetano, sendo que este último e o tolueno mostram valores mais próximos. Por outro lado, os parâmetros de polaridade empírica de Reichardt ($E_T(30)$)⁵⁸ mostram-se similares para os três solventes com maior similaridade entre benzeno e difenilmetano (Tabela 20).

Tabela 20: Parâmetros de polaridade, polarizabilidade e viscosidade de vários solventes apróticos, listados em ordem crescente de valores de $E_T(30)$.³⁴

| Solvente | n^a | ϵ_r^b | $E_T(30)^c$ | π^{*d} | $\pi^*_{OMe^e}$ | λ_s^f | η^g |
|---------------------------------|-------|----------------|-------------------|------------|-----------------|---------------|--------------------|
| <i>n</i> -heptano | 1,388 | 1,94 | 30,9 ^h | / | 0,15 | 0,0036 | 0,387 |
| ciclo-hexano | 1,426 | 2,024 | 30,9 ^h | 0,00 | 0,00 | - | 0,894 |
| di- <i>n</i> -butil éter | 1,398 | 3,18 | 33,0 ^h | 0,24 | 0,18 | 0,1972 | 0,637 |
| tetralina | 1,541 | 2,773 | 33,5 | / | / | 0,0605 | / |
| tolueno | 1,497 | 2,43 | 33,9 | 0,54 | 0,49 | 0,0347 | 0,560 |
| benzeno | 1,501 | 2,28 | 34,3 | 0,59 | 0,55 | 0,006 | 0,64 |
| difenilmetano | 1,575 | 2,61 | 34,4 | / | 0,69 | 0,020 | 2,64 |
| dietil éter | 1,352 | 4,42 | 34,5 | 0,27 | 0,24 | 0,3208 | 0,224 |
| 1-metilnaftaleno | 1,618 | 2,915 | 35,3 ^h | / | 0,78 | 0,0389 | / |
| difenil éter | 1,581 | 3,686 | 35,3 | 0,66 | / | 0,1288 | 2,130 ⁱ |
| 1,4-dioxano | 1,422 | 2,27 | 36,0 | 0,55 | 0,49 | 0,0540 | 1,177 |
| di-benzil éter | 1,562 | 3,86 | 36,3 | 0,80 | 0,80 | 0,1508 | / |
| etil fenil éter | 1,507 | 4,22 | 36,6 | 0,69 | 0,65 | 0,2034 | 1,197 |
| anisol | 1,517 | 4,45 | 37,1 | 0,73 | 0,70 | 0,2098 | 1,056 |
| tetraidrofurano (THF) | 1,406 | 7,47 | 37,4 | 0,58 | 0,55 | 0,3720 | 0,456 |
| acetato de etila | 1,372 | 6,03 | 38,1 | 0,55 | 0,45 | 0,3654 | 0,423 |
| benzoato de etila | 1,505 | 6,13 | 38,1 | 0,74 | 0,68 | 0,2784 | / |
| etilenoglicol dimetil éter | 1,380 | 7,20 | 38,2 | 0,53 | / | 0,386 | 0,43 ^j |
| acetato de <i>n</i> -butila | 1,394 | 5,01 | 38,5 | 0,46 | / | 0,3150 | 0,685 |
| trietilenoglicol dimetil éter | 1,423 | 7,50 | 38,9 | / | / | 0,360 | 2,47 |
| tetraetilenoglicol dimetil éter | / | / | / | / | / | / | 4,14 |
| clorofórmio | 1,446 | 4,89 | 39,1 | 0,58 | 0,69 | 0,2738 | 0,537 |
| ftalato de di- <i>n</i> -butila | 1,493 | 6,44 | 39,5 | / | / | 0,2933 | 16,6 |
| triacetato de glicerina | 1,428 | 7,01 | 40,4 | / | 0,63 | 0,3477 | / |
| acetofenona | 1,534 | 18,18 | 40,6 | 0,90 | 0,81 | 0,3700 | 0,695 |
| ftalato de di-metila | 1,515 | 8,66 | 40,7 | / | / | 0,3202 | 14,4 |
| 1,2-dicloroetano | 1,445 | 10,74 | 41,3 | 0,81 | 0,73 | 0,3858 | 0,779 |
| acetona | 1,359 | 21,36 | 42,2 | 0,71 | 0,62 | 0,4946 | 0,306 |
| <i>N,N</i> -dimetilformamida | 1,430 | 37,04 | 43,2 | 0,88 | 0,88 | 0,4620 | 0,794 |
| dimetilsulfóxido | 1,479 | 46,71 | 45,1 | 1,00 | 1,00 | 0,4357 | 1,987 |
| acetonitrila | 1,344 | 35,94 | 45,6 | 0,75 | 0,66 | 0,5258 | 0,369 |

a: índice de refração a 20 °C e 589,6 nm (sódio-D);

b: permitividade relativa (antiga constante dielétrica) a 20 °C;

c: parâmetro empírico da polaridade do solvente de Reichardt obtido a 20 °C, (kcal/mol);^{34,35}

d: parâmetro para a polarizabilidade do solvente obtido pelo deslocamento solvatocrômico de várias sondas aromáticas contendo substituintes doadores (D) e aceptores (A) de elétron do tipo A-C₆H₄-D, usando-se ciclo-hexano ($\pi^* = 0,0$) e dimetilsulfóxido ($\pi^* = 1,0$) como padrões a 20 °C;^{34,35}

e: parâmetro para a polarizabilidade do solvente análogo ao parâmetro π^* , obtido pelo deslocamento solvatocrômico de 4-metóxinobenzeno;⁵⁹

f: termo de reorganização de solvente de Marcus:³² $\lambda_s = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon}$;

g: viscosidade absoluta em cp (g/(cm s) x 10²), centipoise) a 25 °C;⁶⁰

h: determinado a 25 °C, utilizando-se a betaina E_T(30);³⁰

i: medida a 25 °C, utilizando-se um reômetro Brookfield modelo LV.D VIII;³⁰

h: determinados com sonda hidrofóbica, solúvel em meios apolares;

i: determinada a 50°C.

Nos estudos referentes à viscosidade, além de solventes individuais como anisol, tetraidrofurano e diglime, também foi utilizado um sistema de solventes entre acetato de etila e ftalato dimetilico. Neste caso, a diferença entre os valores dos termos de energia de reorganização dos solventes (λ_s) é de 0,0449, mostrando que a diferença de polaridade entre os dois é pequena e que tais efeitos estão excluídos ou praticamente excluídos deste experimento.

5.2. Estudos cinéticos realizados em diferentes solventes para caracterização do sistema

Ensaio cinéticos da intensidade de emissão realizados variando-se as concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio mostram que pode ser possível a determinação da etapa de consumo do TCPO. Através destes ensaios determinaram-se algumas constantes de decaimento de emissão (k_{obs1}) e, em quase todos os experimentos determinaram-se também as constantes de aumento da intensidade de emissão (k_{obs2}), conforme Tabela 21.

Tabela 21: Constantes de velocidade da reação peroxi-oxalato, obtidas com a variação das concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio, em cinco solventes. ^a

| Solvente | Imidazol ^b | | | H ₂ O ₂ ^c | |
|-------------------|---|---|---|---|---|
| | k1(2) (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | k1(3) x 10 ⁻² (L ² mol ⁻² s ⁻¹) | k2 x 10 ⁻² (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | k' 1(2) (L mol ⁻¹ s ⁻¹) | k' 2(2) (L mol ⁻¹ s ⁻¹) |
| Acetato de etila | 2,6 ± 0,2 | 9,5 ± 0,4 | 6,0 ± 0,8 | 0,26 ± 0,02 | 27 ± 4 |
| Ftalato de metila | 1,7 ± 0,2 | 9,0 ± 0,9 | 7,6 ± 0,2 | 0,25 ± 0,01 | ----- |
| THF | (-4,0 ± 0,5) | 17,3 ± 0,9 | 0,65 ± 0,03 | 0,021 ± 0,003 | 2,4 ± 0,3 |
| Triglime | 6,9 ± 0,7 | 17 ± 1 | ----- | 0,81 ± 0,06 | 17 ± 1 |
| Tetraglime | 53 ± 3 | ----- | 8,8 ± 0,8 | (-0,1 ± 0,4) | ----- |

^a [TCPO]= 0,10 mmol L⁻¹, [DPA]= 0,20 mmol L⁻¹; ^b [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 2,0 - 10 mmol L⁻¹; k1(2): constante de velocidade bimolecular de decaimento da intensidade de emissão obtida da dependência de k_{obs}1 com a [IMI-H], k1(3): constante de velocidade termolecular de decaimento da intensidade de emissão obtida da dependência de k_{obs}1 com a [IMI-H]², k2(2): constante de velocidade de aumento da intensidade de emissão, obtida da dependência de k_{obs}2 com a [IMI-H]; ^c [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 5,0 - 50 mmol L⁻¹; k'1(2): constante de velocidade bimolecular de decaimento da intensidade de emissão obtida da dependência de k_{obs}1 com a [H₂O₂], k'2(2): constante de velocidade de aumento da intensidade de emissão, obtida da dependência de k_{obs}2 com a [H₂O₂].

Estudos cinéticos da reação peroxi-oxalato em acetato de etila como solventes revelaram as seguintes características cinéticas e mecanísticas do sistema:³¹⁻³⁴ (i) A constante de velocidade observada k_{obs1} , obtida do decaimento lento da intensidade de emissão, é relacionada ao ataque nucleofílico do imidazol ao éster oxálico, o qual pode ser catalisado por outra molécula de imidazol, levando às constantes de velocidade bi e trimoleculares ($k_1(2)$ e $k_1(3)$) (Esquema 9 (1)). (ii) Em baixas concentrações de peróxido k_{obs1} não mostra dependência com a $[H_2O_2]$, conforme esperado, porém, em altas concentrações observa-se dependência linear de k_{obs1} com a $[H_2O_2]$, supostamente devido a uma reação direta entre o TCPO e o peróxido, catalisada por imidazol. (iii) A constante de velocidade observada k_{obs2} , obtida do aumento rápido inicial da intensidade de emissão, é relacionada com o ataque nucleofílico do peróxido de hidrogênio ao intermediário diimidazolido (Esquema 9 (2)). Sendo assim esta constante mostra dependência linear tanto com a $[IMI-H]$ quanto com a $[H_2O_2]$, obtendo-se as constantes de velocidade $k_2(2)$, da dependência com a $[IMI-H]$, e $k'_2(2)$, da dependência com a $[H_2O_2]$ (Esquema 9 (2)). (iv) A k_{obs1} mostra curva de saturação com na dependência com a $[H_2O_2]$, levando a uma constante de velocidade que corresponde ao passo de ciclização do perácido intermediário para o IAE, 1,2-dioxetanodiona (Esquema 9 (3)). (v) A interação do IAE com o ACT (Esquema 9 (4)) não pode ser observado no sistema cinético completo, podendo-se obter informação indireta sobre este passo através de gráficos duplo-recíprocos entre os rendimentos singlete e a $[ACT]$.^{35,37,47} (vi) Este passo da reação pode ser observado também diretamente utilizando-se um arranjo experimental especial e condições específicas.⁶¹ (vii) Os rendimentos quânticos singlete diminuem

significativamente com o aumento da concentração de imidazol, supostamente devido à interação deste com o IAE. Contrariamente, os rendimentos são pouco influenciados pela variação da concentração do peróxido, diminuindo levemente com o aumento da concentração deste em altas concentrações.³¹

Nos resultados obtidos no presente trabalho em acetato de etila, ftalato dimetilico, tetraidrofurano e triglime, obteve-se dependência de segunda ordem de k_{obs1} com a concentração de imidazol (Figuras 2, 4, 6 e 8). Este resultado indica que em todos estes meios de reação a etapa lenta é constituída pelo ataque nucleofílico do imidazol à carbonila do éster, catalisado pelo próprio imidazol, obtendo-se a constante $k_1(3)$ que corresponde à constante de velocidade trimolecular (passo que engloba duas moléculas de imidazol e uma de TCPO) (Esquema 9, (1)). Além disso, observa-se também a contribuição de uma transformação bimolecular (envolvendo somente uma molécula de imidazol) em todos os solventes com exceção de THF (Tabela 20). Em tetraglime observa-se somente a dependência linear de k_1 com a $[IMI-H]$, o que indica que neste solvente há participação de somente uma molécula de imidazol no passo lento. Porém, esta possível mudança no mecanismo da reação necessita ainda ser mais bem verificada; preliminarmente se pode supor que a diferença pode ser causada por traços de água neste solvente que se mostrou mais difícil a ser purificado.

A constante k_{obs1} não mostra variação com $[H_2O_2]$ nos solventes THF e tetraglime, entretanto, em acetato de etila e triglime observa-se, aparentemente dependência linear entre k_{obs1} e a $[H_2O_2]$ (Figuras 3 e 9). Segundo o mecanismo aceito para esta transformação em acetato de etila esperar-se-ia que a constante de decaimento da intensidade de emissão não mostrasse

dependência com a concentração do peróxido, tendo em vista que esta constante está relacionada com o ataque nucleofílico do imidazol ao éster^{33,34}. A aparente dependência linear em dois casos pode ser explicada com a ocorrência do ataque nucleofílico direto do peróxido de hidrogênio ao éster, conforme verificado anteriormente para altas concentrações de peróxido.³⁴

Os valores de k_{obs2} foram determinados para todos os solventes, com exceção do triglime, no qual ocorreu uma subida muito rápida da intensidade de emissão, não permitindo a obtenção de valores para k_{obs2} . As constantes de velocidade mostram dependência linear tanto com a concentração de imidazol quanto com a de peróxido de hidrogênio, indicando que no passo da reação relacionado à k_{obs2} , ocorre a participação de ambos os reagentes. De acordo com isso, e com base em estudos anteriores,^{33,34} pode-se atribuir esta constante de velocidade ao ataque nucleofílico de H_2O_2 à diimidazolidina (Esquema 9 (2)). A dependência de k_{obs2} com a $[H_2O_2]$ mostra indícios de uma saturação para os solventes acetato de etila e tetraglime, o que poderá indicar a mudança do passo lento para a reação de ciclização, conforme observado anteriormente (Esquema 9 (3))³⁴.

Os valores de todas as constantes de velocidade obtidos se mostraram bastante similares nos solventes acetato de etila e ftalato de dimetila (Tabela 20), demonstrando que o mecanismo da transformação química ocorrendo deve ser idêntico, um fato importante, tendo em vista que este par de solvente ter sido utilizado para a verificação do efeito da viscosidade sobre os rendimentos quânticos.

5.3. Influência da viscosidade do solvente sobre os rendimentos quânticos singletes

A influência da viscosidade do meio de reação sobre os rendimentos quânticos singletes foi verificada com o par de solventes acetato de etila e ftalato dimetilico devido a similaridade dos seus parâmetros de polaridade ($E_T(30)$), polarizabilidade (π^*) (Tabela 20) e comportamento cinético do sistema peroxi-oxalato quase que idêntico nestes meios (vide texto acima). Estudos cinéticos individuais nestes dois solventes puros indicam que ocorre diminuição do rendimento quântico singlete em função do aumento da concentração de imidazol (vide Resultados, páginas 71 e 72, Tabela 15 e Figuras 12 e 13). Uma explicação plausível para este fato é que o aumento da concentração de imidazol faz com que haja concorrência entre as moléculas de DPA e de imidazol no passo de interação intermolecular entre o DPA e o intermediário de alta energia (Esquema 9 (4)), causando decomposição do IAE e, desta forma, inibição da emissão de luz. Ainda com relação à Tabela 15, a condição experimental que apresentou maior rendimento quântico singlete nos dois solventes foi $[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[IMI-H] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$, ou seja, dentre as condições utilizadas, é a que foi realizada na menor concentração de imidazol.

Utilizando-se estas condições experimentais tornou-se interessante verificar o comportamento do sistema peroxi-oxalato nos dois meios. A concentração de imidazol usada é pequena e, desta forma, sua influência no passo de quimi-excitação do sistema peroxi-oxalato é mínima (Esquema 9 (4)). A Figura 18 apresenta a variação do rendimento quântico singlete em função da viscosidade do meio em sistemas de solventes com diferentes proporções

entre acetato de etila e ftalato dimetilico. O rendimento quântico singlete aumenta em função da viscosidade, sendo que em viscosidades altas, parece haver saturação (Figura 18).

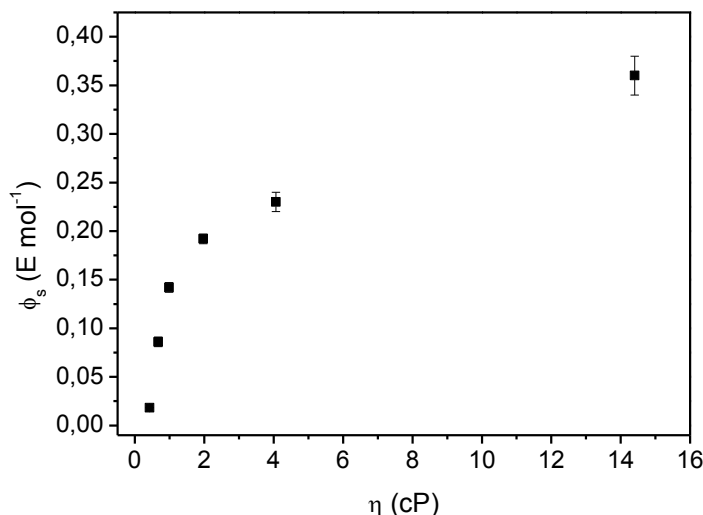
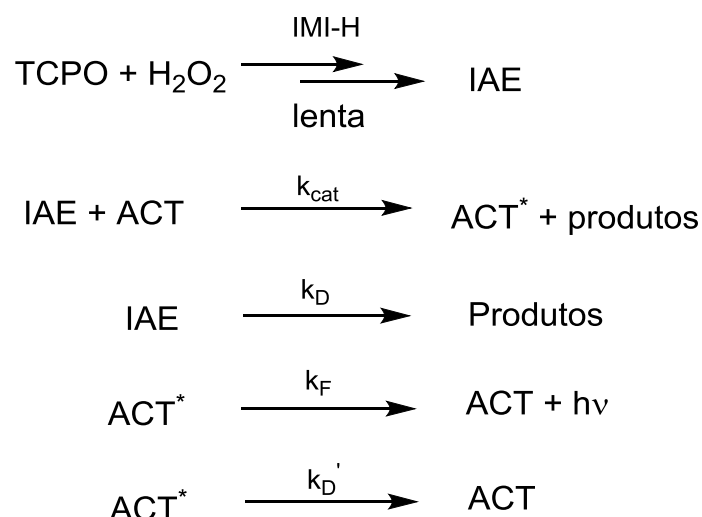


Figura 18: Dependência do rendimento quântico singlete da reação peróxi-oxalato em função da viscosidade do meio em misturas de acetato de etila e ftalato dimetilico ($[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$, $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$).

Um esquema cinético apresenta de forma resumida o sistema peroxi-oxalato. No esquema, o TCPO reage com peróxido de hidrogênio e imidazol, dando origem ao intermediário de alta energia (IAE), num processo lento. (Esquema 10). O IAE formado pode interagir com o ACT levando ao ACT* (ACT no estado excitado singlete) com uma constante bimolecular de catalise (k_{cat}) ou sofrer decomposição unimolecular (k_D). O ACT* formado pode por sua vez levar a emissão de fluorescência (k_F) ou decair para o seu estado fundamental em um processo não radiativo (k_D').



Esquema 10: Esquema cinético simplificado para a interação do ativador (ACT) com o IAE (intermediário de alta energia).

Aplicando-se a aproximação do estado estacionário (EE) ao esquema cinético (Esquema 10), considerando-se tanto [IAE] quanto [ACT*] como constante no EE, se pode obter uma equação que correlaciona o rendimento quântico singlete em cada concentração do ACT com a concentração deste último (Equação 10). A referida equação indica que a correlação entre $1/\Phi_s$ e $1/[DPA]$ deve ser linear e permite, a partir do intercepto, a obtenção do rendimento quântico singlete em concentração infinita do ACT (Φ_s^∞), ou seja, em uma condição hipotética na qual todas as moléculas de IAE formadas interagem com uma molécula de ACT. Além disso, obtêm-se, a partir da inclinação da correlação linear, a relação entre as constantes de velocidade $k_{\text{cat}} / k_{\text{D}}$ (Equação 10).

$$\frac{1}{\Phi_s} = \frac{1}{\Phi_s^\infty} + \frac{1}{\Phi_s^\infty} \cdot \frac{k_{\text{D}}}{k_{\text{CAT}}} \cdot \frac{1}{[\text{ACT}]} \quad \text{Equação 10}$$

Os rendimentos quânticos obtidos em diferentes sistemas entre ftalato dimetilico e acetato de etila para diferentes [DPA] (Tabela 17, página 80 do

item resultados) foram sujeitos a gráficos duplo recíprocos destes rendimentos com as [DPA], conforme a Equação 10 (Figura 19).

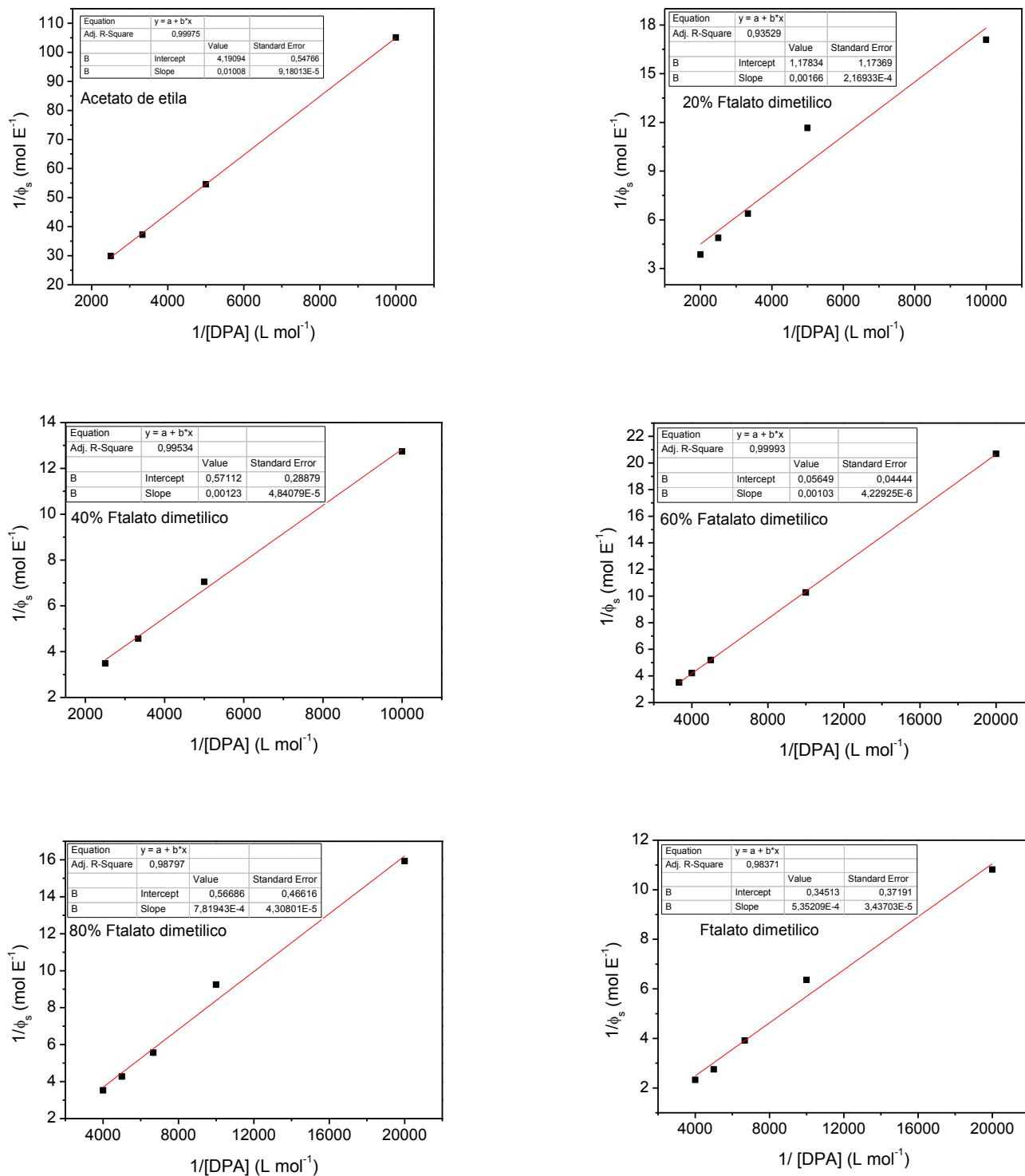


Figura 19: Correlação de duplo recíproco do rendimento quântico singlete em função da concentração do ativador (DPA) para o sistema peroxi-oxalato em misturas de acetato de etila e ftalato dimetilico.

Os gráficos duplo-recíprocos apresentam correlação aparentemente linear em todos os casos ($R^2 \approx 0,99$ na maioria dos gráficos da Figura 19), mostrando a validade da abordagem da aproximação do estado estacionário. Desta maneira foi possível obter os valores para o rendimento quântico em concentrações infinitas do ACT (Φ_S^∞) e os valores para a relação entre k_{cat} e k_D (k_{cat} / k_D).

Tabela 22: Rendimentos quânticos singlete (Φ_S), rendimentos quânticos singlete na concentração infinita de DPA (Φ_S^∞) e relação entre k_{cat} e k_D obtidos em diferentes viscosidades (η) do meio em misturas entre acetato de etila e ftalato dimetilico.

| Mistura | η (cP) | Φ_S ($E \text{ mol}^{-1}$) | Φ_S^∞ ($E \text{ mol}^{-1}$) ^a | k_{cat}/k_D |
|---------|-------------|-----------------------------------|---|-------------------|
| A | 0,42 | $0,0183 \pm 0,0001$ | $0,24 \pm 0,03$ | $4,18 \cdot 10^2$ |
| B | 0,67 | $0,086 \pm 0,005$ | $0,8 \pm 0,8$ | $7,81 \cdot 10^2$ |
| C | 0,98 | $0,142 \pm 0,005$ | $1,8 \pm 0,9$ | $4,63 \cdot 10^2$ |
| D | 1,97 | $0,192 \pm 0,005$ | 20 ± 10 | $5,56 \cdot 10$ |
| E | 4,06 | $0,23 \pm 0,01$ | 2 ± 1 | $7,25 \cdot 10^2$ |
| F | 14,4 | $0,36 \pm 0,02$ | 3 ± 3 | $6,45 \cdot 10^2$ |

A (acetato de etila), B (20% ftalato dimetilico em acetato de etila), C (40% ftalato dimetilico em acetato de etila), D (60% ftalato dimetilico em acetato de etila), E (80% ftalato dimetilico em acetato de etila), F (ftalato dimetilico). [TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; [IMI-H] = $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; [DPA] = $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; ^a [DPA] = $0,050$ a $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$.

A Tabela 22 resume os resultados mais importantes obtidos neste estudo do efeito da viscosidade sobre os parâmetros de quimiluminescência do sistema peroxi-oxalato. São relatados valores para os rendimentos singlete obtidos em certa concentração DPA, estes por sua vez obtidos em duas concentrações diferentes de imidazol (Tabela 22), indicando que os rendimentos são maiores em concentrações menores de imidazol (Tabela 22). Este fato deve ser relacionado ao fato de o imidazol interagir também com o IAE, em concorrência com o ACT, desta maneira diminuindo a eficiência do processo, conforme verificado em trabalho anterior do nosso grupo.^{9,33,34}

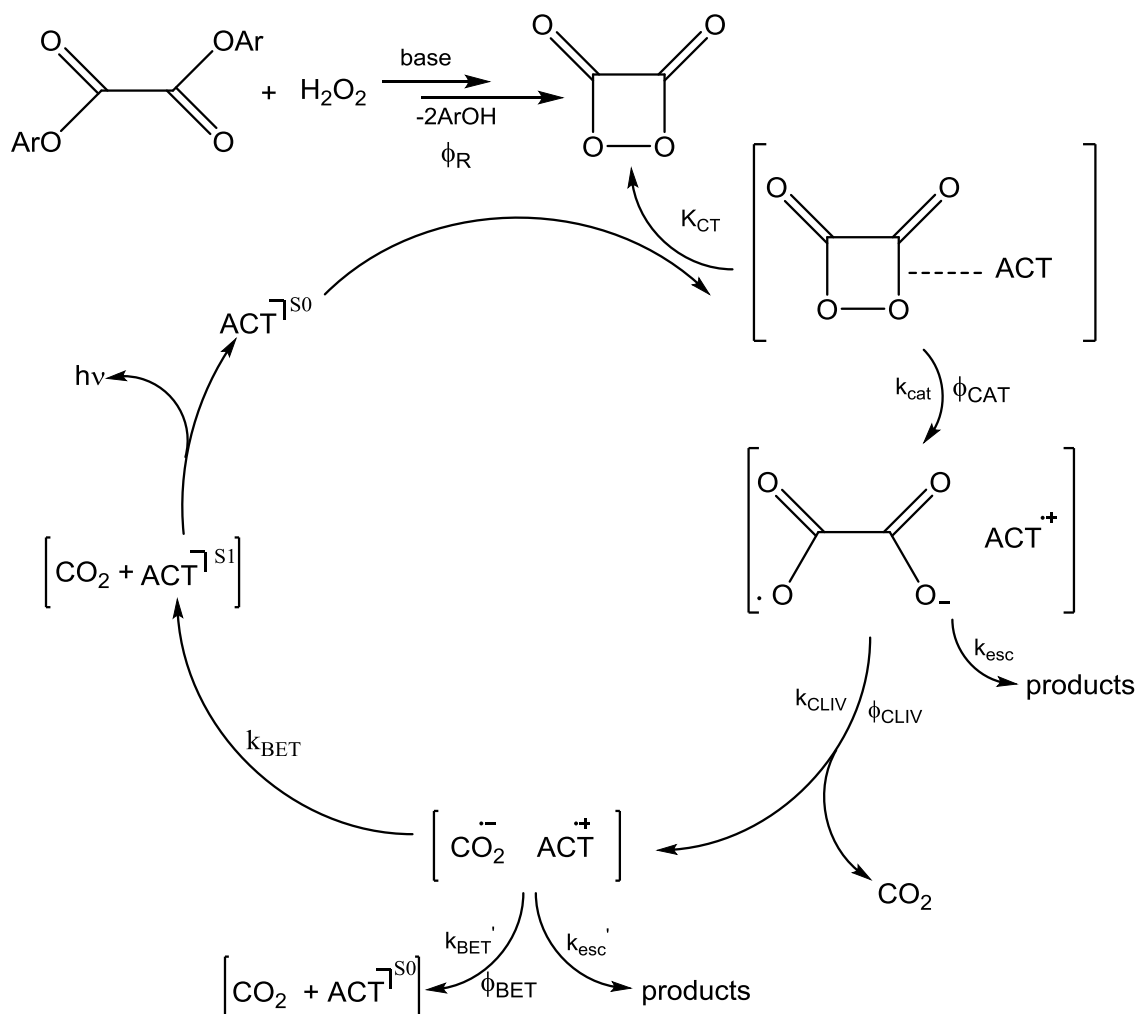
Ambos os conjuntos de dados mostram aumento significativo do rendimento com o aumento da viscosidade, além disso, observa-se que os valores em acetato de etila puro são muito menores que na mistura com 20 % de ftalato dimetilico, apesar do fato que a viscosidade medida não se mostrar muito diferente (Tabela 22). Este resultado surpreendente parece ter semelhança com a solvatação preferencial,⁶² mas neste caso não existe, aparentemente, explicação simples.

Além disso, observa-se que os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete na concentração infinita de ativador (Φ_S^∞) aumentaram em função do aumento da viscosidade, de maneira análoga ao observado com os valores em certa concentração do ativador (Tabela 22). Entretanto, em vários casos, o rendimento determinado apresenta valor superior a 1,0, o que obviamente não é possível, refletindo erros introduzidos pela metodologia de determinação do rendimento quântico e eventualmente inexatidão do próprio padrão luminol utilizado. Nota-se ainda que os erros referentes aos valores encontrados são grandes, chegando a quase 100% na maioria dos casos, além disso, o valor para a mistura com 60% de ftalato dimetilico mostra-se muito acima do esperado. Estes fatos são intrinsecamente ligados a metodologia do gráfico duplo recíproco. Como a determinação dos rendimentos infinitos se trata de uma extrapolação para $1/[DPA] = 0$, os valores do inverso do rendimento quântico são muito pequenos, sendo assim, erros e desvios mínimos podem levar a diferenças grandes dos valores explicando, desta maneira, tanto os grandes desvios nos valores quanto a obtenção de valores irreais em alguns casos.

A relação entre as constantes de velocidade do processo catalisado (k_{cat}) e a constante de velocidade de decomposição unimolecular (k_{D}), $k_{\text{cat}}/k_{\text{D}}$, aparentam-se, no geral, muito semelhantes (ordem de grandeza 10^2), sugerindo que ambos podem estar aumentando ou diminuindo em uma mesma proporção ou até que seus valores são constantes nos diferentes meios e que o mecanismo de reação é similar em todos os meios.

Para a interpretação dos dados obtidos deve-se considerar agora um esquema mecanístico mais detalhado das transformações que estão possivelmente ocorrendo no passo de quimi-excitação da reação peroxi-oxalato (Esquema 11). Inicialmente ocorre a reação do TCPO com a base e peróxido de hidrogênio originando o IAE em uma sequência de passos lentos. O rendimento associado à formação do IAE é o Φ_{R} . No passo seguinte, o IAE interage com o ativador (ACT) formando inicialmente um complexo de transferência de carga com uma constante de equilíbrio K_{CT} . A partir deste complexo ocorre a transferência de elétron do ACT para o IAE, sendo que este processo é acompanhado pela quebra da ligação entre os átomos de oxigênio, o que o torna essencialmente irreversível. O processo de transferência de elétron é endergônico e pode ocorrer somente pelo alongamento da fraca ligação O-O levando a uma diminuição da energia da orbital antiligante σ^* desta ligação.⁹

Após esta etapa pode haver a quebra da ligação entre os átomos de carbono (k_{CLIV}) e liberação de uma molécula de CO_2 deixando um novo par de íons radicais dentro da gaiola de solvente. Alternativamente, pode haver escape das espécies radicalares da gaiola de solvente (k_{esc}), obtendo-se os produtos somente no estado fundamental.



Esquema 11: Mecanismo da etapa de quimi-excitação da reação peroxi-oxalato detalhando os passos que ocorrem após a transferência inicial de elétron entre o IAE e o ACT.

No caminho que leva possivelmente a quimi-excitação, permanecem na gaiola de solvente apenas o CO_2 ânion radicalar e o ACT cátion radicalar, os quais podem escoar para fora da gaiola sem emitir luz, originando o CO_2 e o ativador em seus estados fundamentais. A retro-transferência de elétron do radical ânion do CO_2 para o radical cátion do ACT pode levar a formação do ACT no seu estado excitado singlete (k_{RTE}) ou no seu estado fundamental (k_{RTE}'), dependendo do rendimento de quimi-excitação deste processo (Φ_{RTE}) (Esquema 11). O ACT excitado singlete libera finalmente a energia de

excitação em forma de emissão de fluorescência, responsável pela quimiluminescência observada na reação peroxi-oxalato.

Portanto, a gaiola de solvente ajuda a explicar os valores maiores de rendimento quântico singlete, pois faz com que as espécies íon-radicalares fiquem próximas na etapa de retro-transferência de elétrons (Φ_{RTE} , k_{RTE}), permitindo o retorno do elétron para o ativador. De acordo com os resultados (Tabelas 17 e 22), quanto mais viscoso for o meio reacional, maior é o rendimento quântico singlete, devido a maior eficiência da gaiola de solvente que faz com que os íons-radicais fiquem mais próximos diminuindo a possibilidade de escape da gaiola sem formação de estados excitados. Um aprofundamento nos estudos de influência do meio sobre os rendimentos quânticos de quimiluminescência sugere a análise dos dados através dos modelos colisional e friccional.

O modelo colisional (Equação 11) foi usado por Adam e colaboradores^{54,63,64} para analisar a dependência do rendimento quântico singlete na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos com a viscosidade do meio composto por misturas de benzeno e difenilmetano. Esta abordagem é baseada no modelo estocástico de colisões diretas,^{65,66} porém Burshtein em trabalho posterior contestou os resultados de Adam afirmando que a interpretação dos dados foi equivocada.⁶⁷ Segundo Burshtein, a linearidade que há entre o inverso do rendimento quântico singlete ($1/\Phi_S$) em função do inverso da viscosidade do meio ($1/\eta$) não poderia ser explicada apenas através da gaiola do solvente porque nesta situação não foi considerada a hipótese em que as espécies íon-radicais saem da gaiola de solvente e se encontram novamente podendo gerar a molécula de ativador no estado excitado singlete.

Levando-se em conta que estamos trabalhando com radicais, a probabilidade de que esta afirmação de Burshtein ocorra é mínima e, mesmo que ocorra, a influência na quantidade de luz emitida não deve ser significativa a ponto de causar não linearidade. Em vista disso, podemos concluir que o modelo difusional pode ser utilizado para verificar a natureza inter ou intramolecular dos passos de transferência de elétron no passo de quimi-excitação de transformações quimiluminescentes.

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\phi_0} + \frac{A}{\eta} \quad \text{Equação 11}$$

No sistema peroxi-oxalato tanto a transferência quanto a retro-transferência de elétrons devem ser eventos bimoleculares (Esquema 11) e a retro-transferência de elétron, que determina a eficiência do processo, ocorre entre duas espécies radicalares e dentro da gaiola de solvente. Sendo assim, é possível tratar os dados contidos na Tabela 22 utilizando-se a Equação 11 baseada no modelo colisional, o que resulta nas correlações mostradas na Figura 20.

Para a correlação dos rendimentos quânticos singlete com a viscosidade do meio, segundo o modelo difusional, utilizou-se os valores obtidos com $[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$. Os valores de Φ_S^∞ não foram utilizados nesta correlação tendo em vista que estes contêm desvios padrões muito altos por razões intrínsecas da metodologia conforme discutido acima. Além disso, foram obtidos, neste caso, vários valores de rendimento quântico acima de 1,0, valores sem sentido físico.

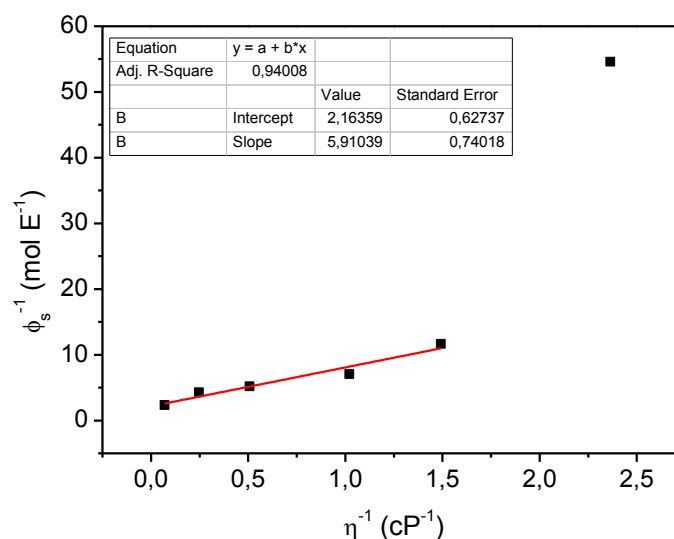


Figura 20: Correlação entre $1/\Phi_s$ e $1/\eta$ de acordo com o modelo colisional. $[\text{IMI-H}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{DPA}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{TCPO}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$. O ponto referente ao acetato de etila ($\eta^{-1} \sim 2,3 \text{ cP}^{-1}$) foi excluído da regressão linear.

Entretanto, os diferentes conjuntos de dados mostram a mesma tendência de aumento do rendimento quântico com a viscosidade, com valores significativamente mais baixos no solvente puro acetato de etila. Para uma variação da viscosidade entre $\eta = 0,67 \text{ cP}$ (20 % ftalato dimetilico) e $\eta = 14,4 \text{ cP}$ (ftalato dimetilico puro) os rendimentos singletes mostram aumento por um fator de aproximadamente 4; mas considerando-se os valores para acetato de etila puro ($\eta = 0,42 \text{ cP}$), este aumento do rendimento corresponde a um fator de até 20 (Tabela 22). Os valores de Φ_s ($[\text{IMI-H}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{DPA}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$) mostram correlação linear pelo modelo difusional (Equação 13) somente quando o valor do rendimento quântico obtido em acetato de etila puro é excluído, neste caso obtém-se boa correlação com coeficiente de $R^2 \approx 0,94$ (Figura 20). A variação significativa do rendimento quântico com a viscosidade do meio e a correlação dos dados obtida com o modelo difusional encontra-se de acordo com a ocorrência de um processo bimolecular no passo de quimi-excitação e confirma resultados obtidos anteriormente pelo grupo com

o sistema peroxi-oxalato em meios compostos por misturas entre tolueno e difenilmetano. Entretanto, o presente estudo foi efetuado em condições que permitem a obtenção de altos rendimentos quânticos, contrariamente aos anteriores, nos quais os rendimentos singlete foram menores que 0,1 %.⁴⁷

Por outro lado, o modelo friccional ou modelo do volume livre foi proposto inicialmente para racionalizar a dependência dos rendimentos quânticos de fotoisomerização com a viscosidade do meio e é baseado em uma representação da viscosidade de fluidos proposta por Doolittle, Cohen, and Turbull.^{64,68,69} O princípio básico deste modelo empírico relaciona a constante de velocidade (k) de algum processo dependente do volume livre formado pela gaiola do solvente em função da viscosidade do meio (η).

$$\ln k = \ln k_0 + \alpha \ln A - \alpha \ln \eta \quad \text{Equação 12}$$

Na Equação 12, k_0 corresponde a constante de velocidade independente do volume livre e α é a fração do volume livre da gaiola, formada pelo solvente, que é necessária para que haja translação das espécies que nela estão contidas. Com base na Equação 12, Loutfy e colaboradores conseguiram criar um modelo que explica a dependência do rendimento quântico de fluorescência em função da viscosidade do meio para espécies capazes de formar complexos de transferência de carga.⁴⁷

$$\ln \phi_{FL} = C + \alpha \ln \eta \quad \text{Equação 13}$$

A mesma relação exposta na Equação 13 foi demonstrada através do modelo de viscosidade proposto por Debye-Stokes-Einstein (Equação 14). Neste caso, considera-se que a relação entre rendimento quântico e

viscosidade (gaiola do solvente) ocorre quando se assume que as espécies contidas dentro da cavidade de solvente sofrem fricção com a mesma.

$$\ln \frac{1 - \phi_s}{\phi_s} = B - \alpha \ln \eta \quad \text{Equação 14}$$

Este modelo foi adaptado para descrever a dependência do rendimento quântico obtido na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos com a viscosidade do meio, nele $C = \ln k_0 - \ln k_{s1}^{\text{RTE}} + \alpha \ln A$.^{47,70} Nestas equações, a variável α depende da natureza do soluto e do solvente e indica apenas a fração de volume livre na cavidade de solvente que é necessário para que haja a ocorrência de rearranjo molecular (contato entre as espécies), essencial para quimi-excitação. Quando $\alpha < 1$, é dito que o processo de foto-isomerização tende a ser intramolecular, para $\alpha > 1$, a quimi-excitação certamente envolve um processo bimolecular e o rearranjo das moléculas de solvente ocorrem para conduzir a quimi-excitação (Equação 14).

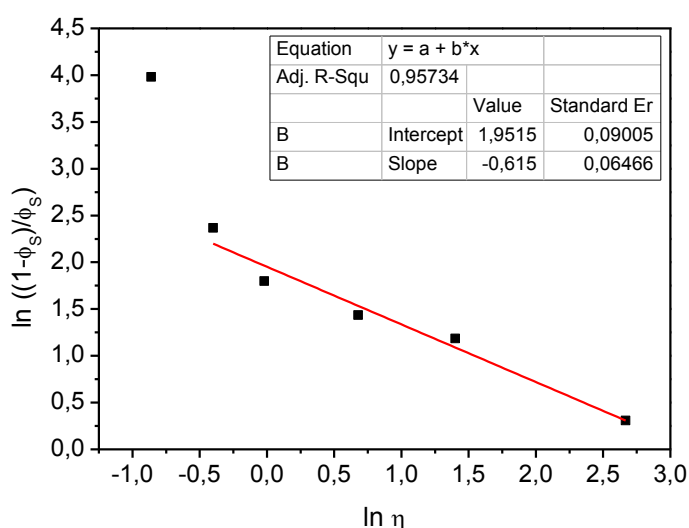


Figura 21: Correlação entre $\ln((1 - \Phi_s)/\Phi_s)$ e $\ln \eta$ de acordo com o modelo friccional. Dados referentes às seguintes concentrações: $[\text{IMI-H}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{DPA}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{TCPO}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$. O ponto referente ao acetato de etila foi excluído da regressão linear.

O gráfico da Figura 21 possui correlação linear com $R^2 \approx 0,96$, com exclusão do ponto referente à reação peroxi-oxalato em acetato de etila, o que indica concordância similar ao modelo colisional (Figura 20). Analisando o valor de α (coeficiente linear da curva), temos que $\alpha < 1$ ($\alpha \approx 0,62$). De acordo com a discussão a respeito do modelo friccional, pode ser concluído que o processo de quimi-excitação é um processo intramolecular, o que não ocorre neste caso já que o sistema em estudo é claramente um processo bimolecular, pois envolve um processo intermolecular no passo de retro-transferência de elétrons na gaiola de solvente, como apresentado anteriormente e faz com que o modelo não explique o efeito da viscosidade sob o sistema peroxi-oxalato.

Bastos e colaboradores concluíram trabalho em que o efeito da viscosidade do meio foi estudado em duas moléculas de 1,2-dioxetanos e os resultados comparados com o sistema peroxi-oxalato.⁴⁷ Neste trabalho, o meio utilizado foi um sistema binário entre tolueno e difenilmetano em diferentes proporções e os resultados apontaram que o modelo friccional se encaixa de maneira adequada ao sistema peroxi-oxalato, pois o valor de α é superior à unidade e está de acordo com a interpretação apresentada, porque a quimi-excitação envolve um processo bimolecular e a ocorrência de rearranjo do sistema é necessária para permitir a aniquilação do radical conduzindo à emissão de luz.

O sistema estudado para verificar a influência da viscosidade sobre o sistema peroxi-oxalato (acetato de etila/ftalato dimetilico) é mais vantajoso em relação ao sistema estudado por Bastos e colaboradores (2013) para a mesma finalidade (tolueno/difenilmetano), pois é um sistema mais polar e que permite a obtenção de rendimentos quânticos singletes (Φ_s) maiores para o sistema

peroxi-oxalato, fato importante que colabora com a elucidação do mecanismo de quimi-excitação do sistema peroxi-oxalato, tendo em vista que a gaiola do solvente contribui mais efetivamente para manter as espécies íon-radicais próximas na etapa de retro-transferência de elétrons entre CO_2 e DPA íon-radicais, ou seja, facilitando a transferência de elétron do íon-radical CO_2 para o orbital de maior energia do íon-radical DPA.⁴⁷

5.4. Influência da Polaridade do solvente sobre os rendimentos quânticos singletes

A influência dos efeitos de polaridade dos solventes sobre as reações químicas é uma área extensivamente estudada com muitas questões a serem elucidadas. O termo “polaridade do solvente” é complicado para ser definido e expresso quantitativamente. Uma descrição simples a respeito de modelos eletrostáticos para solvatação de íons e moléculas considera o solvente como um meio contínuo, que possui constantes físicas próprias, como a constante dielétrica (ϵ_T), o momento de dipolo permanente (μ) e o índice de refração (n_D), ou qualquer outra constante que descreva o meio de forma macroscópica. No entanto, as interações entre soluto e solvente ocorrem de forma microscópica, em um meio descontínuo que consiste em moléculas de solvente individuais interagindo com o soluto e, por este motivo, e por negligenciar as interações específicas entre solvente e soluto, as aproximações eletrostáticas que relatam os efeitos do meio sobre um soluto ou uma dada reação geralmente falham ao correlacionar efeitos de solvente observados com parâmetros físicos de solvente.

A influência da polaridade de sistemas de solventes em uma determinada reação é de grande importância em estudos referentes à velocidade de reações químicas, criação e extinção de cargas em espécies químicas reativas e em reações de transferência de elétrons.⁷¹ No que diz respeito à velocidade de uma reação, o solvente pode alterá-la de duas maneiras, uma através do efeito estático e outra, do efeito dinâmico. De maneira resumida, o efeito estático é entendido através da teoria do estado de transição, pois o solvente pode alterar a energia de ativação da reação através de solvatação diferencial dos reagentes e do complexo ativado. Nesta situação, assume-se que a reorientação das moléculas do solvente ocorre de forma rápida (pois o tempo de vida de um intermediário de reação é curto) e que o complexo ativado está em equilíbrio térmico com as moléculas de solvente, devido às colisões entre as espécies pertencentes ao sistema e as moléculas do meio. Quando ocorre solvatação mais efetiva do complexo ativado em relação aos reagentes, a reação torna-se mais rápida, mas por outro lado, quando os reagentes são mais efetivamente solvatados do que o complexo ativado, tem-se uma reação mais lenta. Em reações extremamente rápidas, os estudos são realizados através dos efeitos dinâmicos e, neste caso, a constante de velocidade da reação depende de sua dinâmica, que varia em função das seguintes propriedades: fricção, densidade, pressão interna e viscosidade.

O parâmetro de polaridade que foi utilizado neste trabalho é o $E_T(30)$ que possui valores baseados no deslocamento solvatocrômico negativo do corante betaina N-fenolato piridínio, conhecida como “corante de Reichardt”. Este zwitterion é utilizado como uma sonda solvatocrômica e funciona em

analogia aos valores dos parâmetros de polaridade de Z de Kosower os quais medem a energia eletrônica de transição molar (E_T) de uma determinada sonda em um meio. Estes valores foram medidos em kcal mol^{-1} , em uma temperatura de 25°C e em condições normais de pressão (1 bar). A estrutura do corante de Reichardt é apresentada na Figura 22.

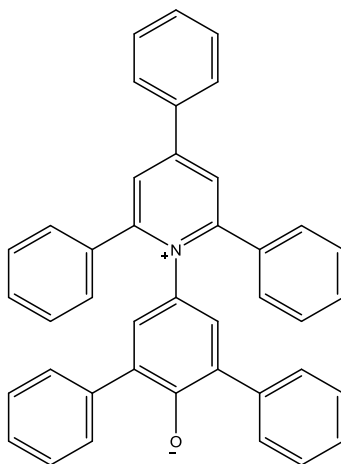


Figura 22: Corante de Reichardt – 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenilpiridino)-fenolato.

Portanto, o solvatocromismo do corante de Reichardt – mudança na posição de uma banda de absorção UV-Vis do espectro visível – é acompanhado pela mudança de polaridade do meio. Este deslocamento da banda de absorção $\pi\text{-}\pi^*$, induzido pela polaridade do solvente, é típico do caráter de transferência de carga e resulta em um parâmetro empírico da polaridade que é determinado pela Equação 15.

$$E_T(30)/(\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}) = \frac{28590}{\lambda} \quad \text{Equação 15}$$

λ (nm): maior comprimento de onda de absorção do corante; $E_T(30)$ em unidades de kcal mol^{-1} , (25°C e 1 bar).

As Tabelas 18 e 19 (páginas 80 e 81) apresentam os rendimentos quânticos singletes (Φ_s) determinados com diferentes concentrações de DPA em misturas entre acetato de etila e tolueno e acetato de etila e acetona. Conforme explicitado acima (Equação 10), a correlação dupla recíproca entre os rendimentos quânticos e a [DPA] deve levar a correlações lineares das quais se pode obter os parâmetros de quimiluminescência (Figuras 23 e 24).

Todos os gráficos apresentam R-quadrado superior a 0,99, indicando boa correlação dos dados, entretanto, os erros dos interceptos são geralmente altos. Estes erros intrínsecos referentes aos coeficientes lineares são originados pelos erros experimentais nos dados determinados para cada [DPA] e pela extrapolação dos valores para [DPA] = ∞ ($1/[DPA] = 0$), obtendo-se valores baixos de $1/\Phi_s^\infty$. Sendo assim, pequenos desvios nos dados experimentais resultam em grandes erros nos valores determinados de Φ_s^∞ .

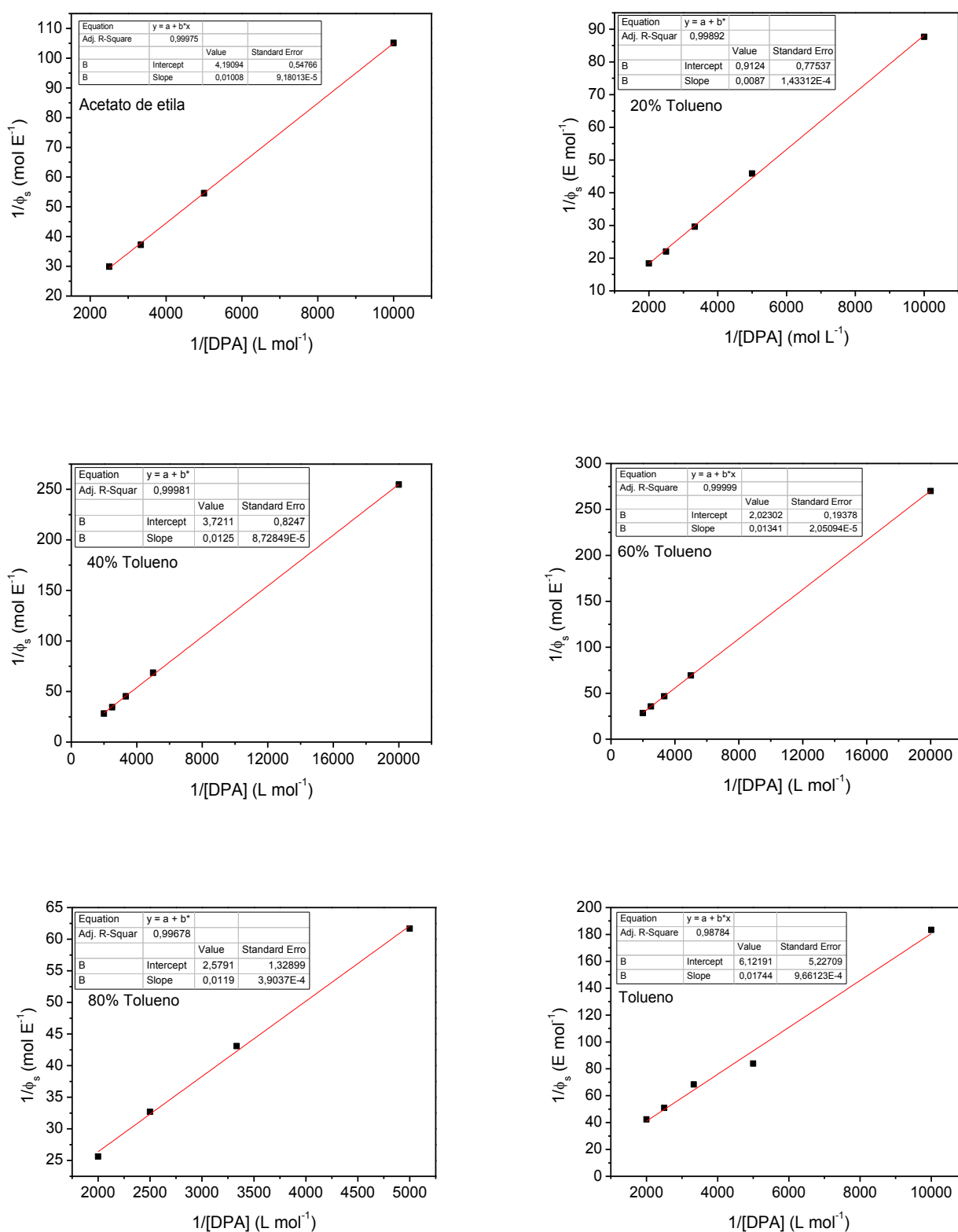


Figura 23: Correlação de duplo recíproco do rendimento quântico singlete em função da concentração do ativador (DPA) para o sistema peroxi-oxalato em misturas de acetato de etila e tolueno.

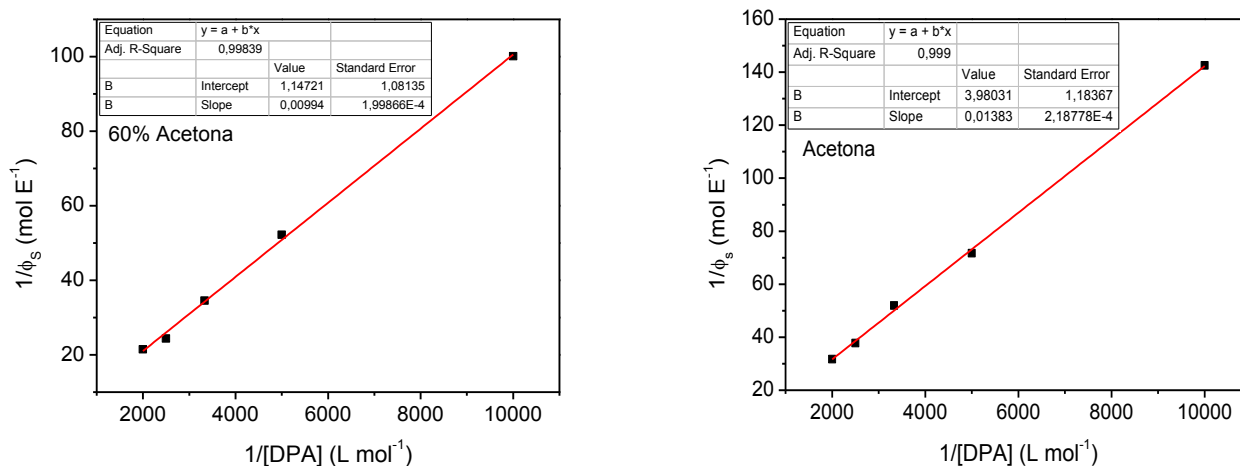


Figura 24: Correlação de duplo recíproco do rendimento quântico singlete em função da concentração do ativador (DPA) para o sistema peroxi-oxalato em misturas de acetato de etila e acetona.

Tabela 23: Relação entre diferentes polaridades baseadas no $E_T(30)$, rendimento quântico singlete na concentração infinita de DPA (Φ_S^∞) e relação entre k_{cat} e k_D

| Mistura | $E_T(30)$ | $\Phi_S (E \text{ mol}^{-1})$ | $\Phi_S (E \text{ mol}^{-1})^a$ | $\Phi_S^\infty (E \text{ mol}^{-1})^b$ | k_{cat}/k_D |
|---------|-----------|-------------------------------|---------------------------------|--|-------------------|
| A | 34,22 | $0,012 \pm 0,001$ | $0,0052 \pm 0,0007$ | $0,2 \pm 0,1$ | $3,52 \cdot 10^2$ |
| B | 35,63 | $0,0162 \pm 0,0003$ | $0,0259 \pm 0,0005$ | $0,4 \pm 0,2$ | $2,16 \cdot 10^2$ |
| C | 36,28 | $0,0144 \pm 0,0005$ | $0,031 \pm 0,001$ | $0,49 \pm 0,05$ | $1,52 \cdot 10^2$ |
| D | 37,37 | $0,0148 \pm 0,0003$ | $0,037 \pm 0,001$ | $0,27 \pm 0,06$ | $2,96 \cdot 10^2$ |
| E | 38,56 | $0,0218 \pm 0,0007$ | $0,0642 \pm 0,0008$ | $1,1 \pm 0,9$ | $1,04 \cdot 10^2$ |
| F | 39,38 | $0,0183 \pm 0,0001$ | $0,060 \pm 0,003$ | $0,24 \pm 0,03$ | $4,18 \cdot 10^2$ |
| G | 41,00 | $0,0191 \pm 0,0006$ | $0,050 \pm 0,001$ | $0,9 \pm 0,8$ | $1,01 \cdot 10^2$ |
| H | 42,20 | $0,0139 \pm 0,0007$ | $0,034 \pm 0,001$ | $0,25 \pm 0,07$ | $3,06 \cdot 10^2$ |

A (tolueno), B (20% acetato de etila em tolueno), C (40% acetato de etila em tolueno), D (60% acetato de etila em tolueno), E (80% acetato de etila em tolueno), F (acetato de etila), G (60% acetona em acetato de etila) e H (acetona). $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; $[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$. ^a $[IMI-H] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$. ^b $[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[DPA]$ entre $0,050 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$.

Aplicando-se a Equação 10 obtiveram-se valores de rendimentos quânticos em concentração infinita de ativador (Φ_S^∞) e as relações entre k_{cat} e k_D . A relação k_{cat}/k_D possui mesma ordem de grandeza em todos os valores de

polaridade estudados, inferindo que para meios distintos as duas constantes de velocidade aumentam ou diminuem numa mesma proporção enquanto o rendimento quântico em concentração infinita foi obtido a partir de um conjunto de valores de concentração de DPA (Tabela 23).

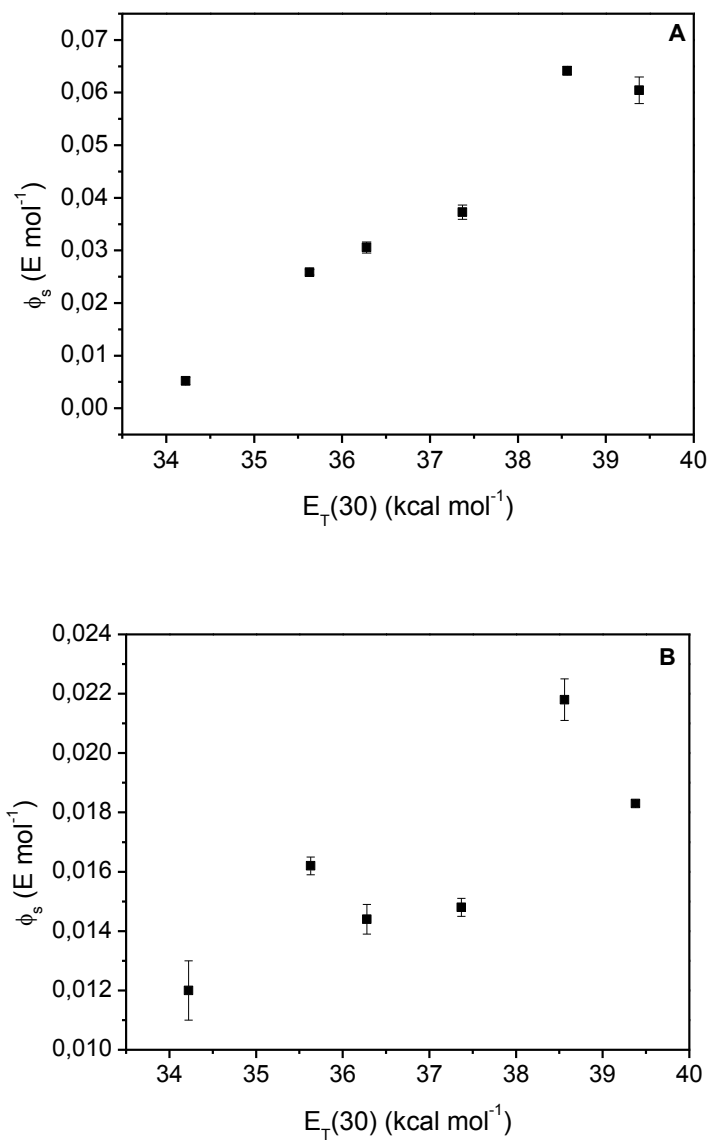


Figura 25: Correlação entre o rendimento quântico singlete e o parâmetro de polaridade $E_T(30)$ em misturas de acetato de etila e tolueno. A: $[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$, $[IMI-H] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$. B: $[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

A Figura 25 apresenta a dependência do rendimento quântico singlete em função do parâmetro de polaridade utilizado – $E_T(30)$, em sistemas constituídos por tolueno e acetato de etila. As análises estão em duas diferentes concentrações de imidazol, $[IMI-H]= 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ (Gráfico A) e $[IMI]= 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (gráfico B).

Verifica-se, através do Gráfico A (Figura 25), que o valor do rendimento quântico singlete aumenta até um valor de $E_T(30)$ (aproximadamente 38,5), a partir do qual começa aparentemente a regredir. Para analisar valores de $E_T(30)$ superiores a 38,5, foram realizadas medidas de rendimento quântico em um sistema composto por acetato de etila e acetona e em acetona pura. A união dos dados dos dois sistemas de solventes forneceu uma faixa de polaridade maior do que no caso anterior e permitiu verificar melhor que o rendimento quântico singlete aumenta até um valor máximo, a partir do qual diminui em função do aumento da polaridade.

Com base no mecanismo de quimi-excitação do sistema peroxi-oxalato (Esquema 11), a polaridade do meio da reação deve contribuir com a solvatação dos pares de íons radicais mantendo-os dentro da gaiola de solvente; desta maneira, o aumento da polaridade deve levar a um aumento no rendimento quântico. Porém, a partir de um certo valor limite de polaridade, os íons radicais podem ser solvatados individualmente pelas moléculas do solvente levando a formação de pares iônico separados pelo solvente e depois a íons solvatados separadamente, sendo assim os pares iônicos são afastados do contato entre si, o que deve levar a uma diminuição do rendimento quântico.

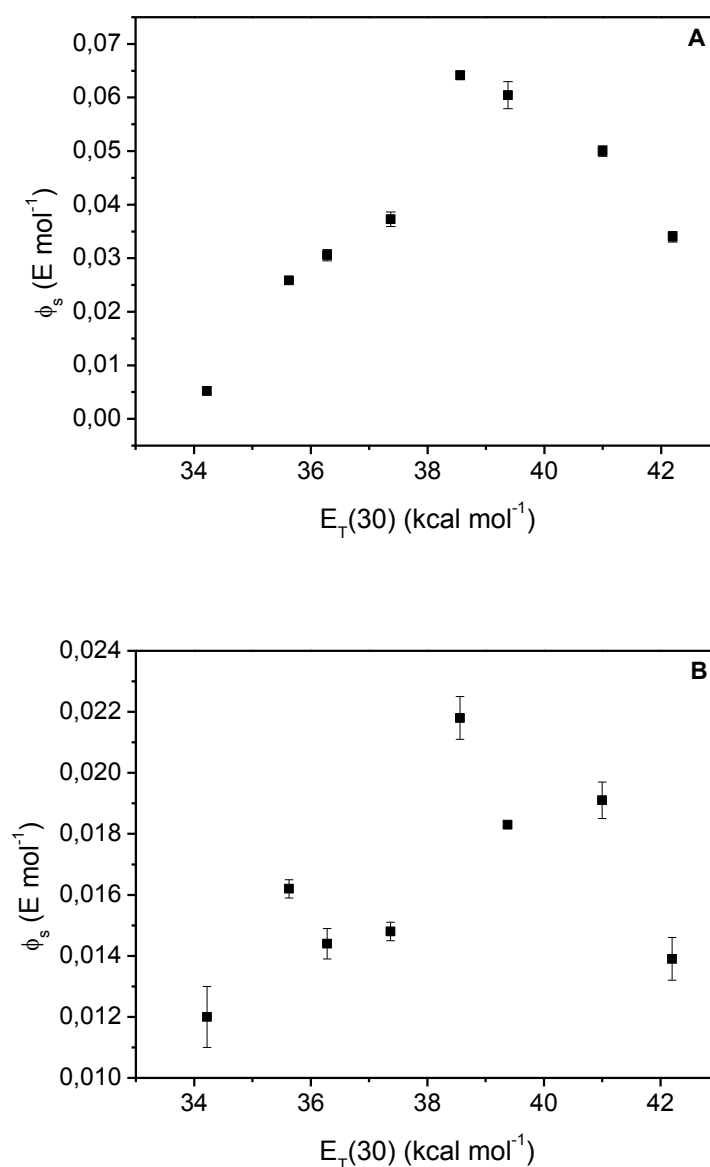


Figura 26: Correlação entre o rendimento quântico singlete e o parâmetro de polaridade $E_T(30)$ em misturas formadas por acetato de etila e tolueno e acetato de etila e acetona. A: $[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$, $[IMI-H] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$. B: $[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Quando os íons-radicais são afastados por solvatação individual, dificilmente voltam a entrar em contato com a possibilidade de ocorrer a retro-transferência de elétron e a formação de estados eletronicamente excitados, pois são espécies instáveis e possuem tempo de vida curto. Com base nas Figuras 25 e 26, verifica-se também que o maior valor limite para o rendimento

quântico singlete (Φ_s), neste sistema, ocorre em $E_T(30) = 38,6$, sendo este, portanto, o maior valor de polaridade que contribui ainda para que os íons-radicais permaneçam em contato na gaiola de solvente. Baseado ainda nas Figuras 25 e 26 verifica-se que os gráficos referentes aos experimentos com maior concentração de imidazol ($[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) possuem seus pontos experimentais dispersos quando comparados aos experimentos realizados com utilização de baixa concentração de imidazol. Este fato deve ocorrer devido à competição entre a base (IMI-H) e o ativador (DPA) pela interação com o IAE no passo de retro-transferência de elétrons (Esquema 11). Nesta análise os valores de rendimentos quânticos infinitos (Φ_s^∞) não foram utilizados na correlação com os valores de $E_T(30)$ devido aos grandes erros associados (por motivos comentados anteriormente), o que provocaria imprecisão na interpretação dos dados.

5.5. Determinação dos rendimentos quânticos singletes utilizando vários solventes puros

O comportamento do sistema peroxi-oxalato foi verificado também em diversos solventes puros. O rendimento quântico singlete foi obtido em diversas concentrações de DPA (mantendo-se a concentração dos demais reagentes constante) e os dados também foram analisados através da Equação 10 (relaciona Φ_s com $[DPA]$). Os resultados estão na Tabela 24 e, de acordo com esta, a relação entre k_{cat}/k_D , nos experimentos em que foi possível obtê-la, apresentou ordem de grandeza de 10^2 , de maneira semelhante aos dados obtidos em sistemas de solventes. Como comentado anteriormente, os valores de k_{cat} e k_D aumentam ou diminuem numa mesma magnitude, de maneira que a ordem de grandeza da proporção entre os dois valores permaneça

praticamente igual. Os dados referentes ao rendimento quântico singlete em concentração infinita de DPA (Φ_s^∞) e a relação entre k_{cat} e k_D foram obtidos conforme dados apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14 (páginas 71, 72 e 73, respectivamente).

Tabela 24: Rendimentos quântico singlete (Φ_s), rendimentos quântico singlete na concentração infinita de ativador (Φ_s^∞) e relação k_{cat}/k_D da reação peroxi-oxalato em solventes com diferentes viscosidades (η), polaridades ($E_T(30)$) e, polarizabilidades (π^*).

| Solvente | η (cP) | $E_T(30)$ | π^* | Φ_s ($E \text{ mol}^{-1}$) | Φ_s^∞ ($E \text{ mol}^{-1}$) ^a | k_{cat}/k_D ^a |
|------------------------------------|-------------|-----------|---------|-----------------------------------|---|----------------------------|
| di-n-butil éter | 0,637 | 33,0 | 0,24 | $0,0180 \pm 0,0004$ | $0,4 \pm 0,1$ | $2,35 \cdot 10^2$ |
| tolueno | 0,560 | 34,2 | 0,54 | $0,012 \pm 0,001$ | $0,2 \pm 0,1$ | $3,52 \cdot 10^2$ |
| dietil éter | 0,224 | 34,5 | 0,27 | $0,10 \pm 0,02$ | $-(1,1 \pm 0,1)$ | - |
| 1,4-dioxano | 1,177 | 36,0 | 0,55 | $0,152 \pm 0,007$ | $0,8 \pm 0,4$ | $1,07 \cdot 10^3$ |
| Anisol | 1,056 | 37,1 | 0,73 | $0,0074 \pm 0,0003$ | $-(0,2 \pm 0,2)$ | - |
| Tetraidrofurano (THF) | 0,456 | 37,4 | 0,58 | $0,20 \pm 0,01$ | - | - |
| etilenoglicol dimetil éter | 0,43 | 38,2 | 0,53 | $0,05 \pm 0,01$ | $0,4 \pm 0,1$ | $7,35 \cdot 10^2$ |
| dietilenoglicol dimetil éter | 1,13 | 38,9 | 0,64 | $0,045 \pm 0,004$ | $0,5 \pm 0,3$ | $6,85 \cdot 10^3$ |
| Trietilenoglicol dimetil éter | 1,423 | 38,9 | - | $0,040 \pm 0,005$ | $-(0,11 \pm 0,04)$ | - |
| Tetraetilenoglicol dimetil éter | - | - | - | $0,0011 \pm 0,0003$ | - | - |
| acetato de etila | 0,42 | 39,4 | 0,55 | $0,0183 \pm 0,0001$ | $0,239 \pm 0,003$ | $4,18 \cdot 10^2$ |
| ftalato dimetílico | 14,4 | 40,7 | - | $0,36 \pm 0,02$ | $2,89 \pm 3,09$ | $1,15 \cdot 10^2$ |
| acetona | 0,306 | 42,2 | 0,71 | $0,0139 \pm 0,0007$ | $0,25 \pm 0,07$ | $3,06 \cdot 10^2$ |
| 2-butanona | - | 41,3 | - | $0,006 \pm 0,002$ | - | - |
| acetonitrila | 0,369 | 45,6 | 0,75 | $0,029 \pm 0,001$ | $0,34 \pm 0,68$ | $6,06 \cdot 10^2$ |

[TCPO] = $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; [IMI-H] = $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$; [DPA] = $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 10 mmol L^{-1} .

^a [DPA] entre $0,050$ e $0,60 \text{ mmol L}^{-1}$.

Na Tabela 24 nota-se que alguns valores de rendimentos quânticos Φ_s^∞ são negativos, o que evidentemente não faz sentido físico. Para tentar entender isso se deve ter em mente que estes valores são obtidos por extrapolação dos gráficos duplo recíprocos entre Φ_s e [DPA] para o intercepto, obtendo-se desta maneira o valor de $1/\Phi_s^\infty$, um valor relativamente baixo. Sendo assim, os erros experimentais contidos nos valores de rendimentos quânticos nas diferentes [DPA] podem levar a correlações com valores negativos de interceptos. Como já dito anteriormente, estes não possuem sentido físico e são devido a problemas intrínsecos da metodologia utilizada. Em vista disso, a discussão a seguir se limita sempre aos valores de rendimentos quânticos singlete obtidos em certa concentração de DPA, entretanto, se deve destacar que estes valores e os valores de Φ_s^∞ , quando poderem ser obtidos, mostram comportamento análogo. Relacionando os solventes apresentados com os parâmetros de solvente (polaridade, polarizabilidade e viscosidade), encontra-se uma relação mais clara apenas quando os rendimentos quânticos singletes são relacionados com o $E_T(30)$, conforme Figura 27. Observa-se que os pontos A, B, C e D apresentam correlação linear com $R^2 > 0,99$, em que o rendimento quântico singlete (Φ_s) do sistema peroxi-oxalato aumenta em função do parâmetro de polaridade $E_T(30)$. Esses quatro solventes são todos éteres e, portanto, estruturalmente similares (Figura 27).

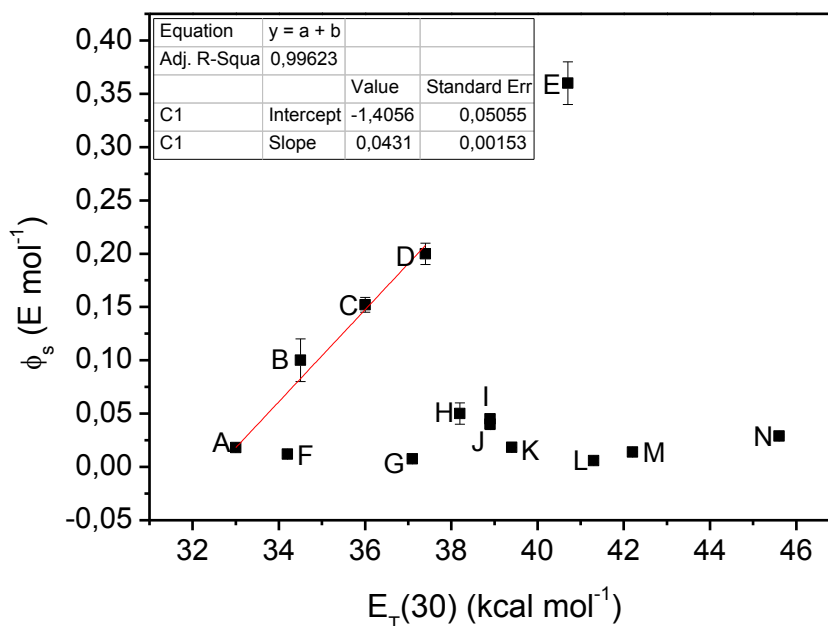


Figura 27: Correlação entre rendimento quântico singlete ($[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$) e $E_T(30)$ para os solventes apresentados na Tabela 24. A: di-n-butil éter; B: dietil éter; C: 1,4-dioxano; D: THF; E: ftalato dimetilico; F: tolueno; G: anisol; H: etilenoglicol dimetil éter; I: dietilenoglicol dimetil éter; J: trietilenoglicol dimetil éter; K: acetato de etila; L: 2-butanona; M: acetona e N: acetonitrila.

Ainda com relação à Figura 27, os pontos H, I e J, representam os solventes etilenoglicol dimetil éter, dietilenoglicol dimetil éter e trietilenoglicol dimetil éter, que possuem valores de viscosidade variáveis em função do tamanho de sua cadeia e parâmetros de polaridade e polarizabilidade similares, sendo assim, os valores de rendimento quântico singlete poderiam variar devido à viscosidade, fato que não ocorreu possivelmente devido a erros intrínsecos relacionados à purificação dos solventes. Vale salientar também que a variação da polaridade do solvente causou pouca influência nos valores de rendimento quântico singlete quando a reação do sistema peroxi-oxalato foi realizada nos solventes identificados por A, F, G, H, I, J, K, L, M e N.

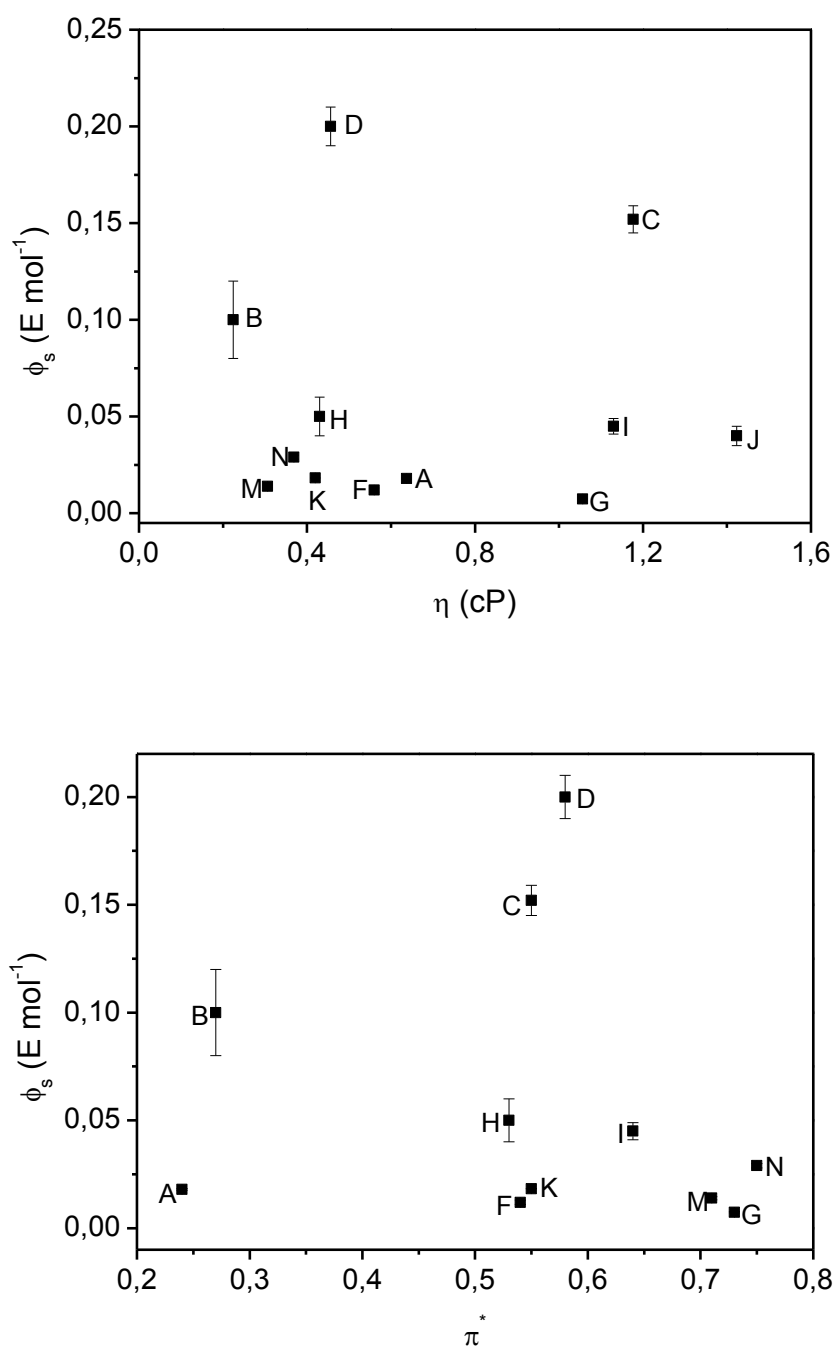


Figura 28: Correlação entre rendimento quântico singlete ($[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$) e $E_T(30)$ para os solventes apresentados na Tabela 24. A: di-n-butil éter; B: dietil éter; C: 1,4-dioxano; D: THF; F: tolueno; G: anisol; H: etilenoglicol dimetil éter; I: dietilenoglicol dimetil éter; J: trietilenoglicol dimetil éter; K: acetato de etila; M: acetona e N: acetonitrila.

Quando o rendimento quântico singlete (Φ_s) é relacionado com a viscosidade (η) e a polarizabilidade (π^*) não é possível verificar relação

aparente entre Φ_s e os parâmetros (Figura 28). No caso da viscosidade, o ponto referente ao ftalato dimetilico ($\eta = 14,4$) foi excluído por encontrar-se muito afastado dos demais pontos e comprometer sua visualização.

Uma maneira de verificar a influência destes parâmetros sobre o mecanismo de quimi-excitação do sistema peroxi-oxalato é através de uma regressão linear múltipla, na qual o rendimento quântico singlete é o termo dependente e os parâmetros viscosidade, polaridade e polarizabilidade são os termos independentes do processo. A Equação 16 é o modelo utilizado nesta correlação. Todos os dados foram padronizados, ou seja, o maior valor para cada parâmetro de solvente apresentado na Tabela 24 foi transformado em 1,0 e todos os demais valores foram corrigidos em relação a 1,0. A padronização mencionada foi realizada individualmente para os três parâmetros.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 \quad \text{Equação 16}$$

Na Equação 16 os valores dos coeficientes β são encontrados através da regressão linear múltipla e cada valor representa um parâmetro independente (viscosidade, polaridade ou polarizabilidade). O parâmetro dependente é o rendimento quântico singlete do sistema peroxi-oxalato em cada meio (valores de y).

Tabela 25: Correlação entre viscosidade, polaridade e polarizabilidade com o rendimento quântico singlete, realizada através de regressão linear múltipla.

| Propriedade analisada | Parâmetros |
|-----------------------|---------------|
| Intercepto | - (0,2 ± 0,4) |
| Viscosidade | 1,1 ± 0,2 |
| Polaridade | 0,6 ± 0,6 |
| Polarizabilidade | -(0,3 ± 0,3) |

Na Tabela 25 o parâmetro referente à polarizabilidade é negativo, indicando que o rendimento quântico singlete diminui com o aumento da polarizabilidade. Viscosidade e polaridade possuem valores positivos e, portanto, o aumento destes dois parâmetros no meio faz com que o rendimento quântico singlete do sistema peroxi-oxalato aumente. A viscosidade possui o maior valor sendo o parâmetro que mais influencia nos rendimentos quânticos singlete e, portanto, no mecanismo do sistema peroxi-oxalato. O valor de desvio padrão comparável aos valores parâmetros polaridade e polarizabilidade advêm da grande variedade de valores que foram utilizados nesta análise. O anisol não foi utilizado nessa etapa devido à impossibilidade de obtenção dos seus valores de rendimento quântico.⁷² Esta análise sugere uma tendência de como os diversos parâmetros de solvente influenciam no mecanismo da reação.

6. Conclusões

- Observando-se as intensidades de emissão obtidas através dos experimentos cinéticos foi possível obter constantes de velocidade para os passos 1 e 2 do esquema mecanístico proposto (Esquema 9). A subida da curva da intensidade de emissão corresponde ao passo 2 da reação, conforme evidenciado por sua dependência linear com a concentração de peróxido de hidrogênio e a concentração do imidazol. O decaimento da curva da intensidade de emissão corresponde ao passo 1 do mecanismo, pois esta constante não varia significativamente com a concentração do peróxido. Esta constante mostra, também, correlação de segunda ordem com a concentração de imidazol, indicando a catalise pelo imidazol do ataque nucleofílico do imidazol ao éster (Esquema 9 (1)).

- O comportamento cinético similar do sistema peroxi-oxalato, nos solventes investigados, indica que o mecanismo da transformação não deve sofrer modificações significativas nos meios estudados.

- Nos meios estudados, o aumento da concentração de DPA faz com que haja aumento do rendimento quântico singlete (Tabelas 12, 13 e 14), pois mais moléculas de DPA interagem com intermediários de alta energia formados. Medidas do rendimento quântico singlete (Φ_s) em diferentes [DPA] e a correlação duplo-recíproco entre os rendimentos e a concentração permitem a obtenção dos rendimentos quânticos em concentração infinita do ativador (Φ_s^∞), uma condição hipotética na qual todos os IAE formados reagem com o ACT podendo levar a quimi-excitação.

- A partir dos dados referentes à análise da influência da viscosidade do meio sob o rendimento quântico de quimiluminescência, conclui-se que a hipótese

da gaiola de solvente no passo de retro-transferência de elétrons no mecanismo CIEEL (Esquema 11) é validada, pois o aumento da viscosidade do meio faz com que o rendimento quântico quimiluminescente aumente e, conseqüentemente, aumente o rendimento quântico singlete, sugerindo que as espécies íon-radicalares estão em contato dentro da gaiola de solvente e, quanto maior for a viscosidade do meio, menor a chance de haver escape destas espécies para fora da gaiola.

- O aumento da polaridade do meio faz com que as espécies íon-radicalares do passo de retro-transferência de elétrons se mantenham próximas (solvatadas em conjunto) até um determinado valor de polaridade, a partir do qual, as espécies escoam para fora da gaiola e são solvatadas individualmente, fazendo com que o rendimento quântico singlete diminua, pois a possibilidade destas espécies se encontrarem novamente e com as condições necessárias para gerar luminescência é pequena. As Figuras 21 e 22 ilustram a variação do rendimento quântico singlete em função da polaridade. Na Figura 21 é possível visualizar o aumento do rendimento quântico singlete até um valor de $E_T(30)$ de aproximadamente 38,5. A partir deste valor, nota-se uma queda do rendimento quântico singlete, o que foi evidenciado com outra mistura (acetato de etila e acetona) que alcança valores de polaridade superiores.

Os rendimentos quânticos singlete foram utilizados em conjunto com os valores de viscosidade, polaridade e polarizabilidade (todos tabelados), para a realização de uma regressão linear múltipla, a qual apresentou valor negativo para o fator referente à polarizabilidade, fato que ilustra que o aumento da polarizabilidade do meio faz com que o rendimento quântico singlete diminua.

- Com base nos dados como um todo e na regressão linear múltipla, nota-se que dentre os três parâmetros estudados, a viscosidade é o que mais influencia nos valores de rendimento quântico singlete do sistema, pois possui o maior valor positivo para o parâmetro referente à viscosidade, ou seja, este parâmetro é o que mais causa influência nos valores de rendimentos quânticos.

7. Bibliografia

- ¹ Albrecht, S.; Brandl, H.; Weiss, D.; Zimmermann, T. *Chem. Unserer Zeit* **2007**, 41, 30.
- ² Albrecht, S.; Brandl, H.; Zimmermann, T. *Chem. Unserer Zeit* **2008**, 42, 394.
- ³ Campbell, A. K.; Em *Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine*; Ellis Horward Ltd.: Chichester, **1988**.
- ⁴ Wiedemann, E.; *Ann. Phys. Chem.* **1988**, 24, 446.
- ⁵ Radziszewski, B. *Ber. Chem. Ges.* **1877**, 10, 70.
- ⁶ Albrecht, H. O.; *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger)* **1928**, 136, 321.
- ⁷ Gleu, K., Petsch, W. *Angew. Chem.* **1935**, 48, 57.
- ⁸ Rauhut, M. M.; *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 80.
- ⁹ Baader W.J., Stevani, C.V., Bastos, E.L., "Chemiluminescence from organic peroxides." em: "*The Chemistry of Peroxides*", ed. Z. Rappoport, Wiley & Sons, Chichester, no prelo (**2005**).
- ¹⁰ Kopecky, K.R., Mumford, C., *Abstracts, 51st Annual Conference of the Chemical Institute of Canada*, Vancouver, BC, p. 41 (1968); Kopecky, K.R., Mumford, C., *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 709.
- ¹¹ Rappoport, Z. *The Chemistry of Peroxides, Volume 2, Part 2*, Willey, **2006**.
- ¹² Turro, N. J., *Molecular Photochemistry*, The Benjamin / Cummings Publishing Co. Inc., Menlo Park, **1978**.
- ¹³ Adam, W., Cilento, G., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 529.
- ¹⁴ Adam, W., Heil, M., Mosandl, T., Saha-Möller, C. R., em *Organic Peroxides* (Ed. W. Ando), Wiley, Chichester **1992**, p. 221.
- ¹⁵ Baumstark, A. L., em *Advances in Oxygenated Processes* (Ed. A. L. Baumstark), JAI Press Inc., Greenwich **1988**, p. 31.
- ¹⁶ Wilson, T., *Int. Rev. Sci. Phys.Chem. Ser. Two* **1976**, 9, 266.
- ¹⁷ Turro, N. J., Steinmetzer, H. C., Yekta, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6468.
- ¹⁸ Lechtken, P., Turro, N. J., *Mol. Photochem* **1974**, 6, 95.
- ¹⁹ Faulkner, L.R., *Int. Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. Two* **1976**, 9, 213; Faulkner, L.R., Glass, R.S., "Electrochemiluminescence", em Adam, W., Cilento, G.,(eds.)

"*Chemical and Biological Generation of Excited States*", Academic Press, NY p. 191 (1982).

²⁰ Koo, J.-Y., Schuster, G.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4496; Schuster, G.B., Dixon, B., Koo, J.-Y., Schmidt, S.P., Schmidt, J. P., *Photochem.Photobiol.* **1979**, 30, 17.

²¹ Koo, J.-Y., Schmidt, S.P., Schuster, G.B., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1978**, 75, 30.

²² Schmidt, S.P., Schuster, G.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1966; Dixon, B.G., Schuster, G.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3117; Schmidt, S.P., Schuster, G.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 306; Schmidt, S.P., Schrock, A.K., Schuster, G.B., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1041; Darmon, M.J., Schuster, G.B., *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4658; Porter, J.E., Schuster, G.B., *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4944; Little, C.B., Schuster, G.B., *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2050.

²³ Catalani, L.H, Wilson, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2633.

²⁴ Schaap, A.P., Handley, R.S., Giri, B.P., *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 935.

²⁵ Mayer, A., Neuenhofer, S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1044.

²⁶ Nery, A. L. P.; Weiss, D.; Catalani, L.H.; Baader, W.J., *Tetrahedron* **2000**, 56, 5317.

²⁷ Rauhut, M.M., Sheehan, D., Clarke, R.A., Semsel, A.M., *Photochem. Photobiol.*, **1965**, 4, 1097; Rauhut, M.M., Bollyky, L.J., Roberts, B.G., Loy, M., Whitman, R.H., Iannotta, A.V., Semsel, A.M., Clarke, R.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6515; Rauhut, M.M., *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 80.

²⁸ Givens, R.S., Jencen, D.A., Riley, C.M., Stobaugh, J.F., Chokshi, H., Hanaoka, N., *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1990**, 8, 477; Bowie, A.R., Sanders, M.G., Worsfold, P.J., *J. Biolumin. Chemilumin.* **1996**, 11, 61; Orosz, G., Givens, R.S., Schowen, R.L., *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1996**, 26, 1; Cepas, J., Silva, M., Perez-Bendito, D., *Analyst* **1996**, 121, 49; Mike, J.H., Cleland, T.J., *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 259, 73; Wu, N., Horvath, W.J., Huie, C.W., *Anal. Chim. Acta* **1992**, **269**, 99; Albrecht, S., Hornak, H., Freidt, T., Boehm, W.D., Weis, K., Reinschke, A., *J. Biolumin. Chemilumin.*, **1993**, 8, 21; Prados, D., Santa, T., Homma, H.,

Imai, Z., *Anal. Sci.*, **1995**, 11, 575; Yokoyama, S., Yokoyama, K., Takeuchi, T., Tamiya, E., Karube, I., *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **1994**, 15A, 433.

²⁹ Catherall, C.L.R., Palmer, T.F., Cundall, R.B., *J. Biolumin. Chemilumin.* **1989**, 3, 147.

³⁰ Ciscato, L. F. M. L.; Augusto, F. A.; Weiss, D.; Bartoloni, F. H.; Albrecht, S.; Brandl, H.; Zimmermann, T.; Baader, W. J.; *ARKIVOC* **2012**, 2012, 391.

³¹ Augusto, F. A.; Souza, G. A.; Souza Júnior, S. P.; Khalid, M.; Baader, W. J., *Photochem. and Photobiol.* **2013**, 89, 1299.

³² Stevani, C.V., Toscano, V.G., Baader, W.J., *Atualidades de Físico-Química Orgânica*, ed. J.J.E. Humeres, A., Florianópolis, SC, p. 441 (**1995**).

³³ Stevani, C.V., Lima, D.F., Toscano, V.G., Baader, W.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, 2, 989.

³⁴ Silva, S.M., Casallanovo Jr., F., Oyamaguchi, K.H., Ciscato, L.F.L.M., Stevani, C.V., Baader, W.J., *Luminescence*, **2002**, 17, 313.

³⁵ Stevani, C.V., Silva, S.M., Baader, W.J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2000** 3961.

³⁶ Catherall, C.L.R., Palmer, T.F., Cundall, R.B., *J. Chem. Soc. Faraday II* **1984**, 80, 823, 836; Alvarez, F.J., Parekh, N.J., Matuszewski, B., Givens, R.S., Higuchi, T., Schowen, R.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 6435; Orlovic, M., Schowen, R.L., Givens, R.S., Alvarez, F., Matuszewski, B., Nikhil, P., *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3606; Neuvonen, H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1987**, 2, 159; Neuvonen, H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 945, 951; Hadd, A.G., Birks, J.W., *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2657; Neuvonen, H., *J. Biolumin. Chemilumin.*, **1997**, 12, 241; Hohman, R.S., Givens, R.S., Carlson, R.G., Orosz, G., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 8273; Hadd, A.G., Seeber, A., Birks, J.W., *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2675; Hadd, A.G., Robinson, A.L., Rowlen, K.L., Birks, J.W., *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3023; Lee, J.H., Rock, J.C., Park, S.B., Schlautman, M.A., Carraway, E.R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 802; Lee, J.H., Rock, J.C., Schlautman, M.A., Carraway, E.R., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1653.

³⁷ Stigbrand, M., Jonsson, T., Pontem, E., Irgum, K., Bos, R. "Chemiluminescence in Analytical Chemistry", Marcel Dekker, NY (**2001**).

-
- ³⁸ Stevani, C.V., da Silva, S.M., Baader, W.J. "Studies on the Involvement of the CIEEL Sequence in the Peroxyoxalate Reaction". *Bioluminescence and Chemiluminescence: Perspectives for the 21st Century*, eds.: A. Roda, M. Pazzagali, L.J. Kricka & P.E. Stanley, J.Wiley & Sons, Chichester p. 53 (**1999**).
- ³⁹ Silva, S.M., Wagner, K., Weiss, D., Beckert, R., Stevani, C.V., Baader, W.J., *Luminescence*, **2002**, 17, 362.
- ⁴⁰ Baader, W.J., Silva, S.M., Oyamaguchi, K.H., Ciscato, L.F.L.M., Stevani, C.V., "Further Studies on the Mechanism of the Peroxyoxalate Chemiluminescence". em: *Chemiluminescence at the Turn of the Millennium* (Eds. S. Albrecht, T. Zimmermann, H. Brandl), Schweda-Werbedruck GmbH, Dresden, p. 33 (**2001**).
- ⁴¹ Baader, W.J., Lima, D.F., Stevani, C.V., "On the Mechanism of the Peroxyoxalate Reaction: Synthesis and Chemiluminescence Characteristics of an Intermediate.", em "*Bioluminescence and Chemiluminescence: Molecular Reporting with Photons*", eds.: W.J. Hastings, L.J. Kricka & P.E. Stanley, p. 16 (**1997**).
- ⁴² Stevani, C.V., Campos, I.P de A., Baader, W.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1645.
- ⁴³ Stevani, C.V., Baader, W.J., *J. Phys. Org. Chem.*, **1997**, 10, 593.
- ⁴⁴ Ullman; E.F., Singh; S. *US patent* 6,143,514 (**2000**); Cranor; E. *US Patent* 6,126,871 (**2000**).
- ⁴⁵ Silva, S.M., *Tese de Doutorado*, "Estudos da Etapa de Quimiexcitação do Sistema Peroxioxalato", Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 30/07/2004.
- ⁴⁶ Bastos, E.L., *Tese de Doutorado*, "Mecanismos e Aplicações da Quimiluminescência Orgânica", Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 20/10/2004.
- ⁴⁷ Bastos E. L., Silva, S. M., Baader, W. J., *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 4432.
- ⁴⁸ Cotton, M. L.; Dunford, H. B., *Can. J.Chem.* **1973**, 51, 528.
- ⁴⁹ Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4037.

-
- ⁵⁰ Lee, J.; Wesley, A. S.; Ferguson III, J. F.; Seliger, H. H.; *Em Bioluminescence in Progress*; Johnson, F. H.; Haneda, Y., Eds.; Princeton University Press: Princeton, **1965**, p 35.
- ⁵¹ Lee, J.; Seliger, H. H.; *Photochem. Photobiol.* **1965**, 4, 1015.
- ⁵² Fery-Forges, S.; Lavabre, D.; *J. Chem. Ed.* **1999**, 76, 1260.
- ⁵³ Bartoloni, F. H., Tese de Doutorado, "Mecanismos do Sistema Peroxi-Oxalato em Meios Aquosos e da Quimiluminescência de 1,2-Dioxetanonas", Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 23/09/2010.
- ⁵⁴ Adam, W., Bronstein, I., Trofimov, A. V., Vasil'ev, R.F., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 958.
- ⁵⁵ Marcus, R.A., *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 2654; Marcus, R.A., *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 155; Marcus, R.A., *Electroanal. Chem.* **2000**, 483, 2.
- ⁵⁶ Sutin, N., *Acc. Chem. Res.*, **1982**, 15, 275.
- ⁵⁷ Abboud, J.-L.M., Notario, R., *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 645.
- ⁵⁸ Reichardt, C., *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **1979**, 18, 98; Reichardt, C., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 759.
- ⁵⁹ Laurence, C., Nicolet, P., Dalati, M.T., Abboud, J.-L.M., Notario, R., *J. Chem. Phys.* **1994**, 98, 5807.
- ⁶⁰ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th Edition, ed.: Lide, D.R., CRC Press, Boca Raton, **1998**.
- ⁶¹ Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J.; *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8974.
- ⁶² Reichardt, C.; *Solvent Effects on the Rate of Homogeneous Chemical Reactions*, in *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3 Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, **2004**
- ⁶³ Adam, W.; Trofimov, A. V. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6474.
- ⁶⁴ Doolittle, A. K. *J. Appl. Phys.* **1959**, 22, 1471.
- ⁶⁵ Beliakov, V.A.; Vasilev, R. F., Fedorova, G. F., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* **1978**, 42, 621.
- ⁶⁶ Belyakov, V. A.; Fedorova, G. F.; Vasilev, R. F. *Spectrosc. Lett.* **1978**, 11, 549.
- ⁶⁷ Burshtein, A. I. *Chem. Phys.* **2003**, 289, 251.
- ⁶⁸ Cohen, M. H.; Turnbull, D. *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 1164.

⁶⁹ Gegiou, D.; Muszkat, K. A.; Fischer, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 12.

⁷⁰ Adam, W.; Matsumoto, M.; Trofimov, A. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8631.

⁷¹ Reichardt, C.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2319.

⁷² Esteves, E., Sousa C. Apontamentos de ADPE, **2007**.

8. Súmula Curricular

Dados pessoais

Nome: Sergio Pereira de Souza Júnior

Local e data de nascimento: Guarulhos, SP – 18/11/1983

Educação

Bacharel em Química

Universidade de São Paulo (2009)

Produção científica

Artigos completos publicados em periódicos

- 1) Augusto, Felipe A.; de Souza, Gláucia A.; **Souza Júnior, Sergio P.**; Baader, Wilhelm J.; “Efficiency of Electron Transfer Initiated Chemiluminescence”; *Photochemistry and Photobiology*, **2013**, 89, 1299.
- 2) Pace, Tamara C. S.; **Souza Júnior, Sergio P.**; Bohne, Cornelia; “Effect of Terbium (III) on the binding of aromatic guests with sodium taurocholate aggregates”; *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2011**, 10, 1568.
- 3) Silva, F. A. N.; Pizzuti, L.; Quina, F.H.; **Souza, S. P.**; Rosales, P.F.; Siqueira, G. M.; Pereira, C. M. P.; Barros, S. B. M.; Rivelli, D. P.; “Antioxidant Capacity of 2-(3,5-diaryl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)-4-phenylthiazoles”; *Letters in Drug Design & Discovery*, **2010**, 7, 657.

Resumos publicados em Anais de congressos

- 1) **Souza Júnior, S. P.**; Baader Wilhelm; “Influence of solvent parameters on the kinetics of the peroxyoxalate reaction”; *21st IUPAC International*

-
- Conference on Physical Organic Chemistry*, 2012, Durham. Livro de Resumos, Durham: IUPAC, **2012**, 1, 52.
- 2) **Souza Júnior, S. P.**; Malícia, B. S.; Quina, F. H.; “Solvent effects on fluorescence of flavilium ions”; *XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry*, 2010, Ferrara. Livro de Resumos, Ferrara: **2010**, 1, 362.
- 3) **Souza Júnior, S. P.**; Gelber, B. M.; Quina, F. H.; “Determination of ground state rate constant for proton transfer of two hydroxymethyl flavylium salts by nanosecond laser flash photolysis”; *X Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología*, 2010, La Serena, Livro de resumos, **2010**, 141.

Apresentações de trabalhos em congressos

- 1) Influence of solvent parameters on the kinetics of the peroxyoxalate reaction; *21st IUPAC International Conference on Physical Organic Chemistry*, 2012, Durham.
- 2) Solvent effects on fluorescence of flavilium ions; *XXIII IUPAC Symposium on Photochemistry*, 2010, Ferrara.
- 3) Determination of ground state rate constant for proton transfer of two hydroxymethyl flavylium salts by nanosecond laser flash photolysis; *X Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología*, 2010, La Serena.
- 4) Fotodegradação de hidrocarbonetos aromáticos pela degradação de Fenton, *Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*, 2008, São Paulo.

-
- 5) Influência de tensoativos na degradação do cicloexeno por reação de Fenton, *Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP*, 2007, São Carlos.

Outras informações relevantes

Menção Honrosa – Programa de Internacionalização do IQ – USP em conjunto com a Pró – Reitoria de Graduação (2008).

Vice presidente do Centro Acadêmico do IQ – USP (2007).

Participação nas Semanas da Química de 2005, 2006, 2007 e 2008.

Organização das Semanas da Química de 2005, 2006 e 2007.

Representante discente da graduação na Congregação do IQ – USP (2006 e 2007).