

## ESTUDOS CINÉTICOS DA REAÇÃO PEROXIOXALATO EM MEIO PARCIALMENTE AQUOSO

Mariana Rocha

Marcos Paulo Oliveira Lemos, Alexander Garreta Gonçalves Costa Pinto

Wilhelm Josef Baader

Instituto de Química - USP

mari\_rocha.12@usp.br

### Objetivos

A reação peroxioxalato é a mais eficiente dentre as de quimiluminescência orgânica. O presente trabalho objetivou verificar a viabilidade da utilização da lutidina (Lut), uma base forte não nucleofílica, como catalisadora da reação peroxioxalato em meio parcialmente aquoso, conforme é variada a proporção entre água e 1,2-dimetoxietano (DME), utilizando [oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila)] como substrato, peróxido de hidrogênio e o fluoróforo ativador 9,10-difenilantraceno (DPA).

### Métodos e Procedimentos

Realizou-se uma série de ensaios cinéticos a fim de estudar o comportamento da reação peroxioxalato em meio parcialmente aquoso. Foram utilizadas cubetas de quartzo de 3 mL e 10,0 mm de caminho óptico, preenchidas com o auxílio de microsseringas Hamilton (10, 25, 50, 100, 250, 500 e 2500  $\mu$ L). Os ensaios foram realizados em meio anidro, tendo o DME como solvente, e parcialmente aquoso com diferentes proporções de DME e água. Para o estudo cinético da reação peroxioxalato utilizou-se: peróxido de hidrogênio, oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO), que atua como substrato da reação, DPA, que exerce a função de ativador, e lutidina, que atua como catalisadora da reação (Figura 1).

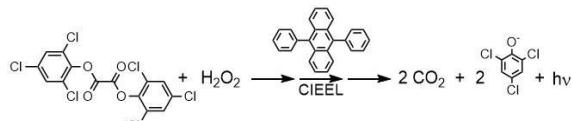


Figura 1: Esquema simplificado da peroxioxalato.

Variou-se, em diferentes ensaios, as concentrações de lutidina e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meios contendo diferentes concentrações de água, acompanhando a intensidade de emissão de luz da reação com o tempo, que apresenta um perfil de emissão como o apresentado na Figura 2, em que o ajuste do decaimento exponencial da intensidade de emissão fornece a constante observada de velocidade da reação ( $k_{obs}$ ).

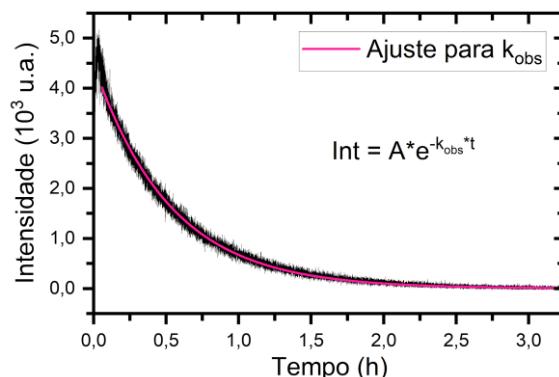


Figura 2: Exemplo de curva obtida a partir da reação nas condições estudadas.

## Resultados

A partir da correlação linear obtida entre  $k_{obs}$  e  $[H_2O_2]$  ( $[TCPO] = 0,100 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[DPA] = 1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 5,00\text{-}500 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[Lut] = 50,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ), obteve-se a constantes bimolecular ( $k_{per}^2$ ) que se refere à etapa de peridrólise do éster oxálico. Supondo-se que a lutidina também deve participar da etapa lenta de reação, também foi calculada uma constante trimolecular ( $k_{per}^3$ ), considerando-se a concentração de  $0,050 \text{ mol L}^{-1}$  da lutidina. Por meio das variações de concentração de lutidina foi possível verificar sua atuação na reação apenas por catálise básica. Nestes mesmos ensaios, a partir da correlação entre  $k_{obs}$  e  $[Lut]$  ( $[TCPO] = 0,100 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[DPA] = 1,00 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[Lut] = 10,0\text{-}900 \text{ mmol L}^{-1}$ ) foram obtidas as constantes bi ( $k_{Lut}^2$ ) e trimolecular ( $k_{Lut}^3$ ), sendo esta última calculada considerando-se a concentração de  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ . Na tabela 1, estão expostas as constantes bimoleculares ( $k_{per}^2$  e  $k_{Lut}^2$ ) obtidas nos experimentos para meios com diferentes frações molares de DME ( $X_{DME}$ ). A partir da integral das curvas cinéticas obtidas nos diferentes ensaios de variação da concentração de  $H_2O_2$  e lutidina para condições de solvente distintas, também foram calculados os rendimentos quânticos de formação de estado singlete ( $\Phi_s$ ).

## Conclusões

Os estudos cinéticos realizados para a reação peroxioxalato permitiram compreender melhor como se altera seu comportamento entre meios anidro e parcialmente aquoso, o que foi

verificado principalmente nos ensaios de variação da concentração de peróxido. Além disso, foi possível constatar a participação do peróxido de hidrogênio e da lutidina na etapa cineticamente observável da reação, correspondente à peridrólise do éster oxálico catalisada pela base. Verificou-se também que os rendimentos quânticos de formação de estado singlete tendem a diminuir consideravelmente para altas concentrações de  $H_2O_2$  ou lutidina.

## Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida (processo nº 2023/06430-9).

## Referências

Silva SM, Casallanovo F, Oyamaguchi KH, Ciscato LFLM, Stevani C V., Baader WJ. Kinetic studies on the peroxyoxalate chemiluminescence reaction: Determination of the cyclization rate constant. *Luminescence*. 2002; 17(5): 313-320.

Augusto FA, Bartoloni FH, Cabello MC, dos Santos APF, Baader WJ. Kinetic studies on 2,6-lutidine catalyzed peroxyoxalate chemiluminescence in organic and aqueous medium: Evidence for general base catalysis. *J Photochem Photobiol A: Chem.* 2019; 382(July):111967.

Stevani C V., Lima DF, Toscano VG, Baader WJ. Kinetic studies on the peroxyoxalate chemiluminescent reaction: Imidazole as a nucleophilic catalyst. *J Chem Soc Perkin Trans 2*. 1996; 5: 989-995.

Tabela 1: Constantes de velocidade de reação bimoleculares obtidas a partir dos ensaios cinéticos para meios com diferentes frações molares de DME.

Constante de velocidade ( $\text{L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$X_{DME} = 1,00$	$X_{DME} = 0,99$	$X_{DME} = 0,95$	$X_{DME} = 0,90$	$X_{DME} = 0,75$
$k_{per}^2$	$(5,8 \pm 0,1) 10^{-2}$	$-x-x-x-$	$(7,82 \pm 0,06) 10^{-2}$	$(7,3 \pm 0,1) 10^{-2}$	$(6,68 \pm 0,06) 10^{-2}$
$k_{Lut}^2$	$(1,17 \pm 0,04) 10^{-2}$	$(1,34 \pm 0,05) 10^{-2}$	$(1,35 \pm 0,05) 10^{-2}$	$(1,22 \pm 0,02) 10^{-2}$	$(1,89 \pm 0,04) 10^{-2}$