

TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON INVERSA NA QUIMIEXCITAÇÃO DA REAÇÃO PERÓXI-OXALATO USANDO ATIVADORES FACILMENTE REDUTÍVEIS<sup>#</sup>

Fernando Heering Bartoloni, Luiz Francisco Monteiro Leite Ciscato, Felipe Alberto Augusto e Wilhelm Josef Baader\*

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo - SP, Brasil

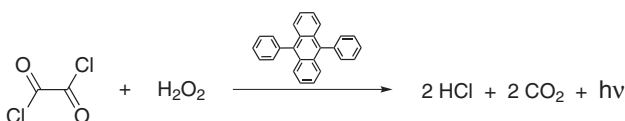
Recebido em 7/6/10; aceito em 10/8/10; publicado na web em 15/10/10

INVERSE ELECTRON TRANSFER IN PEROXYOXALATE CHEMIEXCITATION USING EASILY REDUCIBLE ACTIVATORS. Chemiluminescence properties of the peroxyoxalate reaction in the presence of activators bearing electron withdrawing substituents were studied, to evaluate the possible occurrence of an inverse electron transfer, from the peroxide intermediate to the activator, in its chemiexcitation step. Relative catalytic rate constants and singlet quantum yields were obtained for the peroxyoxalate reaction, using 9-chloro, 9,10-dichloro, 9-cyano and 9,10-dicyanoanthracenes as activators. The linear free-energy correlation of the relative rate constants with the activators' reduction potentials and the dependence of the quantum yields on the released energy confirm, for the first time, the occurrence of this inverse electron transfer.

Keywords: chemiluminescence; electron transfer; organic peroxides.

## INTRODUÇÃO

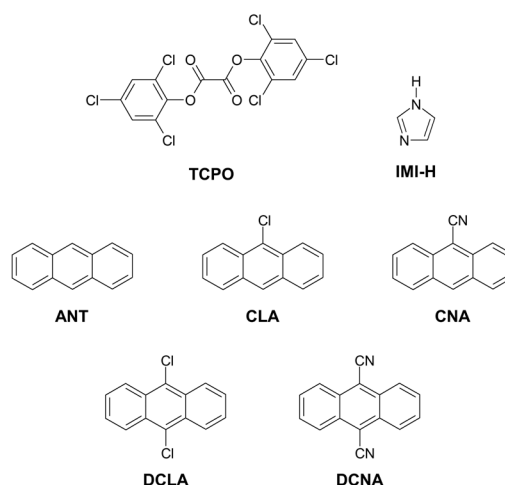
O sistema quimiluminescente peróxi-oxalato surgiu quando um funcionário da *Bell Labs*, Edwin Chandross, misturou cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio na presença de 9,10-difenil-antraceno e observou a emissão de luz (Esquema 1).<sup>1</sup> Tal observação despertou grande interesse na comunidade científica, devido ao inerente potencial de aplicações na área de química analítica e, por esse motivo, os mecanismos envolvidos em tal transformação são estudados há décadas.<sup>2</sup> Apesar dos esforços empreendidos, o processo envolvido na etapa de quimiexcitação e a identidade estrutural de certo(s) intermediário(s) envolvido(s) são motivos de controvérsia até os dias atuais.<sup>2,3</sup>



Esquema 1. Sistema peróxi-oxalato estudado por Chandross<sup>1</sup>

No desenvolvimento de novos reagentes para o sistema peróxi-oxalato, o grupo de pesquisa da empresa *American Cyanamid*, coordenado por M. M. Rauhut, utilizou ésteres oxálicos com diferentes substituintes aromáticos funcionalizados e salicilato de sódio como catalisador básico, bem como diferentes sensibilizadores fluorescentes, obtendo rendimentos quânticos de quimiluminescência ( $\Phi_{CL}$ ) bastante altos, podendo chegar até 30%.<sup>4-6</sup> O sistema peróxi-oxalato foi utilizado posteriormente em diversas aplicações práticas, entre outros nos chamados *lightsticks*,<sup>7</sup> comercializados pela *American Cyanamid*. Estudos mais recentes mostraram que os rendimentos quânticos de quimiluminescência desse sistema podem, em condições ideais, chegar a 60%,<sup>8</sup> os mais altos conhecidos em sistemas quimiluminescentes e sem o envolvimento de catálise enzimática.<sup>2</sup> Já nos trabalhos iniciais de Rauhut *et al.*, foi proposto um mecanismo geral para a reação peróxi-oxalato, postulando-se a formação de um intermediário de alta energia (IAE), a partir da reação de ésteres oxálicos com peróxido de hidrogênio, que por interação com um

ativador (ACT) levaria este a um estado excitado emissor de luz.<sup>4-6</sup> A cinética das etapas anteriores à formação do IAE, no sistema peróxi-oxalato, foi estudada com mais detalhes,<sup>9</sup> e com base na determinação de constantes de velocidade para o sistema foi proposto um esquema mecanístico simplificado para a reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com  $H_2O_2$ , catalisada por imidazol (IMI-H) (Esquema 2).<sup>10,11</sup> Nesses estudos, foi possível se comprovar o papel de IMI-H como catalisador nucleofílico, evidenciando-se a formação do intermediário 1,1'-oxalildi-imidazolídico em etapas anteriores à quimiexcitação do ACT.<sup>10</sup> Um ataque nucleofílico do  $H_2O_2$  ao intermediário 1,1'-oxalildi-imidazolídico forma um perácido que, por uma ciclização catalisada por base, leva ao IAE, aqui postulado como a 1,2-dioxetanodiona (**1**) (Esquema 3).

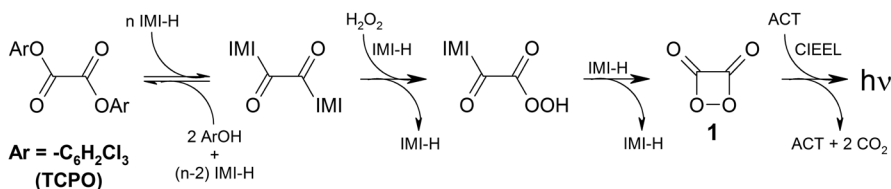


Esquema 2. Reagentes utilizados nos ensaios peróxi-oxalato, oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO), imidazol (IMI-H) e ativadores, antraceno (ANT), 9-cloroantraceno (CLA), 9-cianoantraceno (CNA), 9,10-dicloroantraceno (DCLA) e 9,10-dicianoantraceno (DCNA)

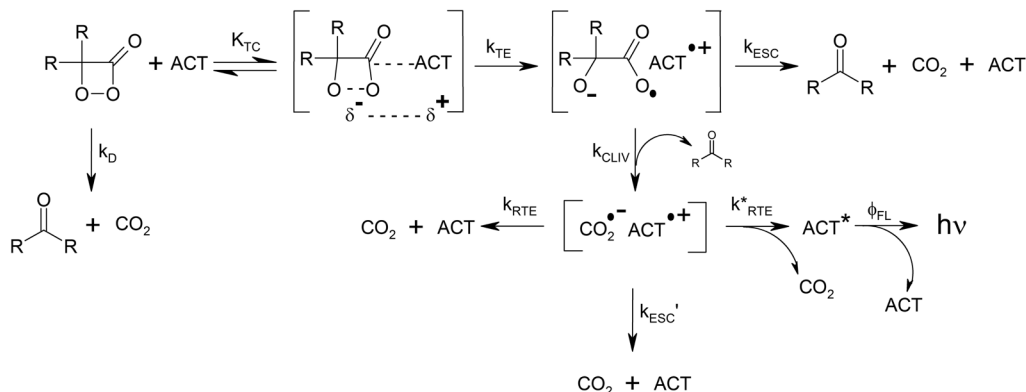
A determinação da natureza do IAE envolvido no sistema peróxi-oxalato tem sido alvo de vários estudos, dada a divergência de evidências experimentais acumuladas na busca por sua identidade estrutural.<sup>2</sup> Diversos trabalhos discorrem sobre a possível estrutura do

\*e-mail: [wjbaader@iq.usp.br](mailto:wjbaader@iq.usp.br)

<sup>#</sup>Artigo em homenagem ao Prof. Hans Vietler



**Esquema 3.** Proposta mecanística para a reação peróxi-oxalato de TCPO com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalisada por imidazol (IMI-H), levando a estados excitados emissores de um ativador (ACT) quando da interação deste com a 1,2-dioxetanodiona (1) como intermediário de alta energia (IAE)



**Esquema 4.** Mecanismo de quimiluminescência iniciada quimicamente por troca de elétron (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence, CIEEL), formulado para a interação de uma 1,2-dioxetona genérica com um ativador (ACT)

IAE no sistema peróxi-oxalato,<sup>10,12-20</sup> sendo que Chandross<sup>1</sup> e Rauhut<sup>9</sup> consideraram a 1,2-dioxetanodiona (1) como IAE mais plausível, devido à volatilidade observada do mesmo. Juntamente com a obtenção de evidências indiretas,<sup>21,22</sup> considera-se no presente trabalho que tal 1,2-dioxetanodiona (1) seja o IAE do sistema peróxi-oxalato. De qualquer forma, a interpretação dos dados aqui exibidos não depende da natureza estrutural do mesmo, sendo que qualquer conclusão obtida neste estudo não é validada ou invalidada pela identidade do intermediário de alta energia.<sup>8</sup>

Uma vez formado o IAE, este interage com o ACT presente no meio, que é, geralmente, um hidrocarboneto aromático policondensado com baixo potencial de oxidação ( $E^{\text{ox}}$ ) e alto rendimento quântico de fluorescência ( $\Phi_{\text{FL}}$ ), levando à formação do estado excitado singlete deste e consequente emissão de luz (Esquema 3). Acredita-se que o mecanismo de luminescência iniciada quimicamente por troca de elétron (CIEEL - *Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*) esteja envolvido na quimiexcitação do ACT no sistema peróxi-oxalato.<sup>2</sup> Originalmente proposto por Schuster para racionalizar a decomposição quimiluminescente de peróxidos orgânicos catalisada por ativadores, resultante da observação de que a velocidade de decomposição e a intensidade de luz emitida por estes peróxidos mostravam uma dependência linear com a [ACT] e com o  $E^{\text{ox}}$  do mesmo,<sup>23-30</sup> o mecanismo CIEEL mostrou-se adequado para modelar a etapa de quimiexcitação envolvida na reação quimiluminescente do sistema peróxi-oxalato.<sup>8,31,32</sup>

Em linhas gerais, neste mecanismo, formulado aqui para uma 1,2-dioxetona genérica (Esquema 4), primeiramente ocorre a formação de um complexo de encontro do tipo transferência de carga entre o peróxido e o ACT ( $k_{\text{TC}}$ ), dentro da cavidade de solvente. A transferência de elétron do ACT para o peróxido ( $k_{\text{TE}}$ ), facilitada por um alongamento da ligação fraca O-O por ativação térmica (o que diminui a energia do orbital antiligante desta ligação), é acompanhada pela clivagem da ligação O-O do peróxido. A clivagem concomitante da ligação O-O possibilita a ocorrência desta transferência de elétron, apesar de ser desfavorável do ponto de vista energético.<sup>2,23</sup> Em seguida, ainda dentro da mesma cavidade de solvente, o radical ânion

formado a partir do peróxido sofre clivagem da ligação C-C ( $k_{\text{CLIV}}$ ) resultando em um fragmento neutro (cetona ou dióxido de carbono) e em um novo radical ânion (do CO<sub>2</sub> ou da cetona). Tendo em vista que o potencial de redução do CO<sub>2</sub> é menor que o de cetonas,<sup>33</sup> é mais provável que o mesmo seja formado como o ânion radical do par.<sup>8</sup> Finalmente, o aniquilamento do par de radicais iões por uma retro-transferência de elétron ( $k_{\text{RTE}}^*$ ), dentro da cavidade de solvente, libera energia suficiente para promover o ACT ao seu estado excitado singlete (ACT\*) que, então, retorna ao estado fundamental por emissão de fluorescência.<sup>2,24-30,34</sup> A etapa bimolecular de decomposição do peróxido cíclico, catalisada pelo ACT, pode ser descrita por uma constante de velocidade,  $k_{\text{CAT}}$ , que engloba a etapa de formação do complexo de transferência de carga ( $K_{\text{TC}}$ ) e a transferência inicial de elétron ( $k_{\text{TE}}$ ) (Equação 1), sendo essa etapa bimolecular a etapa lenta do mecanismo CIEEL. Alguns processos são responsáveis pela redução da eficiência de emissão de luz do sistema, como a decomposição unimolecular do peróxido cíclico ( $k_{\text{D}}$ ), o escape de espécies radicais da cavidade de solvente ( $k_{\text{ESC}}$  e  $k'_{\text{ESC}}$ ) e a retrotransferência de elétron levando a estados fundamentais ( $k_{\text{RTE}}$ ) (Esquema 4).

$$k_{\text{CAT}} = K_{\text{TC}}k_{\text{TE}} \quad (1)$$

Até o presente momento, sabe-se que o sistema peróxi-oxalato é o único a apresentar altos rendimentos de formação de estados excitados,<sup>35</sup> que opera por um mecanismo CIEEL com transferência inicial de elétron intermolecular. Contrariamente, o supostamente alto rendimento quântico de formação de estados excitados singlete ( $\Phi_{\text{S}}$ ) de 0,10 E mol<sup>-1</sup> para a decomposição do sistema peróxido de difenoila/perileno, reportado inicialmente por Schuster,<sup>23</sup> foi redefinido por Catalani e Wilson e se mostrou ordens de grandeza inferior ( $\Phi_{\text{S}} = 2 \times 10^{-5}$  E mol<sup>-1</sup>).<sup>36</sup> Stevani *et al.*, estudando o sistema TCPO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/IMI-H, demonstraram o envolvimento de uma transferência de elétron, ou no mínimo de uma transferência de carga, na etapa de interação do IAE com o ACT, obtendo uma relação linear de energia livre entre o potencial de oxidação de meia-onda ( $E^{\text{ox}}_{\text{p/2}}$ ) dos ACT estudados com uma razão  $k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}}$ ,<sup>8</sup> esta última obtida por

medidas indiretas das etapas que envolvem a decomposição do IAE, i.e., as vias unimolecular e catalisada. Ciscato *et al.*, estudando um sistema peróxi-oxalato análogo, cloreto de oxalila/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, usaram uma abordagem experimental capaz de determinar diretamente o valor de  $k_{CAT}$ , sendo que uma correlação entre  $E_{p/2}^{ox}$  e essa constante de velocidade bimolecular também evidencia um sistema quimiluminescente, que opera segundo o mecanismo CIEEL intermolecular.<sup>31</sup>

Apesar de terem obtido evidências acerca da ocorrência do mecanismo CIEEL na interação do IAE do sistema peróxi-oxalato com ativadores como rubreno (RUB), perileno (PER), 9,10-difenilantraceno (DPA), antraceno (ANT) e 2,5-difeniloxazol (PPO), os resultados obtidos por Stevani *et al.* demonstraram que 9,10-dicianoantraceno (DCNA), ativador contendo substituintes receptores de elétron, pouco utilizado em estudos mecanísticos da quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato, apresentou resultados significativamente conflitantes com tal mecanismo de transferência de elétron.<sup>8</sup> Os dados obtidos na época foram considerados como uma evidência de que uma possível transferência inversa de elétron, do IAE para o ACT, estava ocorrendo quando da utilização de DCNA como ativador, ao invés da via de transferência de elétron convencional. Tal hipótese foi justificada tendo em vista o alto valor de  $k_{CAT}/k_D$  obtido para DCNA e a suposição de que essa transferência inversa de elétron também poderia levar à clivagem da ligação O–O, entretanto, com um baixo rendimento de formação de estados excitados.<sup>8</sup> Um argumento semelhante foi utilizado por Wilson para explicar resultados inesperados da reação de DCNA com tetrametoxi-1,2-dioxetano.<sup>37</sup>

No presente trabalho, reportamos os rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete ( $\Phi_s$ ) para o sistema TCPO/IMI-H/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, na presença de ativadores contendo grupos receptores de elétron, como 9-cloroantraceno (CLA), 9,10-dicloroantraceno (DCLA), 9-cianoantraceno (CNA) e, para efeito de comparação com os resultados da literatura,<sup>8</sup> ANT e DCNA (Esquema 2). Comparando-se os parâmetros de quimiluminescência obtidos por correlações  $1/\Phi_s$  vs.  $1/[ACT]$  dos ativadores aqui utilizados com os estudados anteriormente,<sup>8</sup> obtiveram-se evidências de que de fato uma transferência inicial de elétron invertida pode ser observada no processo de quimiexcitação com ativadores contendo substituintes receptores de elétrons.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reagentes

Acetato de etila (EtOAc, Acros) foi mantido sob agitação mecânica com hidróxido de sódio (40 g de NaOH por litro de EtOAc) a 0 °C durante 30 min e destilado após filtração. O solvente foi mantido durante 24 h sob peneira molecular 4 Å (previamente ativada a 180 °C a 1 mm Hg durante 3 dias) e destilado sob argônio, utilizando-se uma coluna Vigreux encamisada de 1,5 m (P.E. = 74,4 °C). O procedimento de secagem e destilação foi repetido mais uma vez e o solvente purificado armazenado em frasco âmbar seco sob peneira molecular 4 Å e atmosfera de argônio. Hemina bovina (cloreto de ferriprotoporfirina IX, Sigma), luminol (5-amino-2,3-dihidro-fitalazina-1,4-diona, Merck), peroxidase de raiz forte HRP-VI (Sigma, *hydrogen-peroxidase oxidoreductase*, EC 1.11.1.7, tipo VI-A, de raiz forte), imidazol (IMI-H, Sigma, 99+%, por titulação, branco de fluorescência,  $\leq 0,005\%$   $\beta$ -NADH), 9-cloroantraceno (CLA) e 9,10-dicianoantraceno (DCNA), ambos Aldrich 99%, foram utilizados como recebidos. Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO, Sigma) foi recristalizado de mistura clorofórmio:hexano para remover traços de 2,4,6-triclorofenol, obtendo-se um sólido no formato de agulhas incolores (p.f. 190,5-191,2 °C, Lit.<sup>38</sup> 190 °C). Os ativadores (ACT) antraceno (ANT, p.f. 223-224 °C, Lit.<sup>39</sup> 216 °C), 9-cianoantraceno

(CNA, p.f. 174-176 °C, Lit.<sup>39</sup> 174-175 °C) e 9,10-dicloroantraceno (DCLA, p.f. 213-215 °C, Lit.<sup>39</sup> 214-215 °C), todos Aldrich 99%, foram recristalizados de etanol, exceto ANT que foi recristalizado de ciclohexano, produzindo cristais na forma de agulhas; em alguns casos utilizou-se carvão ativo para remoção de coloração. Soluções estoque anidras de peróxido de hidrogênio foram preparadas adicionando-se 200  $\mu$ L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% w/w em água (Solvay Peróxidos do Brasil Ltda.) em 5 mL de EtOAc. Tal solução diluída foi seca por 12 h sob MgSO<sub>4</sub> a 4 °C e filtrada, determinando-se a concentração de peróxido através de ensaio iodométrico.

### Equipamentos

Medidas de espectrofotometria UV-Vis em modo espectro foram realizadas em um equipamento Hitachi U-2000 e em um Multispec Shimadzu 1501, ambos com cela termostatizada a  $20,0 \pm 0,5$  °C. Ensaio de voltametria cíclica foram efetuados utilizando-se um potenciostato PG-3901 da Omnimetria Instrumentos, com quatro unidades de análise simultâneas. Experimentos da cinética de emissão de quimiluminescência e ensaios de emissão de fluorescência dos ativadores foram efetuados em um fluorímetro Varian Eclipse com *cell holder* para quatro celas com agitação magnética e termostatizadas a  $20,0 \pm 0,5$  °C por um banho Varian Cary PCB 150. A sensibilidade do aparelho foi regulada mudando-se os parâmetros de voltagem da fotomultiplicadora e tamanho da fenda, com a grade de difração em posição espelho.

### Voltametria cíclica e determinação dos potenciais de oxidação ( $E_{p/2}^{ox}$ ) e redução ( $E_{p/2}^{red}$ ) de meia-onda

As medidas voltamétricas foram realizadas com soluções 1,0 mmol L<sup>-1</sup> dos ACTs em acetoneitrila anidra (destilada de CaH<sub>2</sub>), com perclorato de tetrabutilamônio como eletrólito (0,03 mol L<sup>-1</sup>), eletrodos de trabalho e contraeletrodo de platina (Pt) e eletrodo de referência de prata (Ag). Os valores aqui reportados se referem ao potencial de meia-onda anódico ( $E_{p/2}$ ) o qual é independente da velocidade de varredura utilizada, podendo ser convertido à forma de eletrodo saturado de calomelanos (SCE, *Saturated Calomel Electrode*, Ag vs. SCE = -0,14 V) de maneira a facilitar comparações com valores obtidos na literatura.

### Ensaio da cinética de emissão de quimiluminescência

Uma cubeta de quartzo de fluorescência, de caminho óptico  $b = 1,0$  cm e volume máximo de 3,0 mL, contendo uma solução 10,0 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de IMI-H e a concentração adequada de um ativador em EtOAc, foi colocada no *cell holder* e deixada termostatizando sob agitação magnética por 5 min. Iniciou-se a aquisição de dados e, no escuro, adicionou-se a solução de TCPO (concentração final de 0,1 mmol L<sup>-1</sup>), registrando-se o perfil cinético de emissão (Figura 1S, material suplementar) até o decaimento de emissão por pelo menos três meias-vidas. Todas as soluções foram preparadas no dia dos ensaios e as condições do aparelho (voltagem da fotomultiplicadora e tamanho de fenda) foram pré-estabelecidas através dos ensaios com a maior [ACT] utilizada, com todos os ensaios em menores concentrações sendo realizados nas mesmas condições de sensibilidade.

O perfil cinético de intensidade de emissão vs. tempo foi ajustado por uma equação biexponencial  $y = I[\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t)]$ ,<sup>10</sup> obtendo-se a intensidade ( $I$ ) e as constantes de velocidade observadas ( $k_1$  e  $k_2$ ) associadas para diversas réplicas de uma mesma [ACT] das quais se determinou a média. Utilizando-se tais parâmetros, simulou-se o

perfil cinético de intensidade de emissão vs. tempo até intensidade zero e se calculou a área embaixo da curva de emissão ( $Q_{em}$ ) por integração numérica.

### Determinação dos rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_{FL}$ )

Rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_{FL}$ ) para cada um dos ACT foram determinados utilizando-se o método relativo (Equação 2),<sup>41,42</sup> com antraceno (ANT) como padrão ( $\Phi_{FL} = 0,27$ ).<sup>43</sup> Em uma cubeta de quartzo para fluorescência ( $b = 1,0$  cm) foram adicionados 3,0 mL de EtOAc e obteve-se a linha base dos espectros de absorção e de fluorescência do solvente puro. Em seguida, foram registrados os espectros de absorção de 250 a 360 nm das soluções obtidas pela adição de pequenos volumes (40 a 50  $\mu\text{L}$ ) de soluções 1 mmol  $\text{L}^{-1}$  dos ACTs, até que uma absorbância próxima de 0,05 em 350 nm fosse obtida ( $Abs_{350}$ ). Esta cubeta, contendo a mesma solução, foi inserida no fluorímetro e se registrou o espectro de emissão de fluorescência corrigido, de 360 a 600 nm, com excitação em 350 nm (fendas de excitação e emissão 5,0 e 2,5 nm, velocidade de scan 120  $\text{nm min}^{-1}$  e voltagem da fotomultiplicadora 600 V). Calcularam-se as integrais numéricas das curvas de fluorescência obtidas para cada ativador ( $A_{FL}$ ) e se obteve o valor de  $\Phi_{FL}$  (Tabela 1) através da Equação 2.

$$\Phi_{FL}^{ANT} = \Phi_{FL}^{ACT} \frac{Abs_{350}^{ANT} A_{FL}^{ACT}}{Abs_{350}^{ACT} A_{FL}^{ANT}} \quad (2)$$

### Determinação dos rendimentos quânticos de quimiluminescência ( $\Phi_{CL}$ ) e de formação de estados excitados singlete ( $\Phi_S$ )

O rendimento quântico de quimiluminescência ( $\Phi_{CL}$ ) de um ACT, em certa condição experimental, foi calculado a partir da quantidade total de luz emitida durante um ensaio cinético ( $Q_{em}$ ), obtida pela integral do perfil de aumento e decaimento da intensidade de emissão. O valor de  $Q_{em}$  foi transformado de unidades arbitrárias (u.a.) em unidades absolutas (Einstein, E), utilizando-se o fator de correção da calibração com luminol ( $f_{lum}$ ) e o fator de sensibilidade da fotomultiplicadora com o comprimento de onda de emissão ( $f_{fot}$ ) (Equação 3). O rendimento quântico de quimiluminescência ( $\Phi_{CL}$  em  $\text{E mol}^{-1}$ ) foi obtido pela divisão da quantidade total de luz obtida ( $Q_{em}$  em E) com a concentração do reagente limitante utilizado, no caso o éster oxálico, ( $\eta_{TCPO}$ , em mol) (Equação 3). O rendimento quântico de formação de estados excitados singlete ( $\Phi_S$ ) foi obtido a partir do  $\Phi_{CL}$  considerando-se o rendimento quântico de fluorescência,  $\Phi_{FL}$  (Equação 4).

$$\Phi_{CL} = \frac{Q_{em} f_{lum} f_{fot}}{n_{TCPO}} \quad (3)$$

$$\Phi_{CL} = \Phi_S \Phi_{FL} \quad (4)$$

O fator de calibração  $f_{lum}$  (Tabela 1S, material suplementar) foi determinado empregando-se a reação quimiluminescente de luminol catalisada por hemina em meio alcalino,<sup>8,44</sup> que possui rendimento quântico de emissão bem determinado ( $\Phi_{lum} = 0,0114 \pm 0,0006 \text{ E mol}^{-1}$ ),<sup>45</sup> para uma faixa de concentração de  $10^{-9}$  a  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de luminol.<sup>46</sup> O fator de sensibilidade da fotomultiplicadora com o comprimento de onda de emissão ( $f_{fot}$ ) foi determinado seguindo-se as especificações do fabricante (fotomultiplicadora Hamamatsu R928) para diversos comprimentos de onda de emissão, utilizando-se a intensidade de emissão máxima para cada um dos ACT.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Experimentos cinéticos de emissão de quimiluminescência foram realizados com o sistema peróxi-oxalato em EtOAc a 20 °C, com  $[\text{TCPO}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{IMI-H}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e diversas concentrações dos ativadores ANT, CLA, DCLA, CNA e DCNA (Esquema 2, Tabela 2S do material suplementar). A faixa de concentração utilizada para cada um dos ACT foi baseada na solubilidade que os mesmos apresentam em EtOAc, de forma a se ter soluções concentradas e as mais altas intensidades de emissão de luz possíveis. Os perfis cinéticos da intensidade de emissão obtidos (Figura 1S, material suplementar) foram ajustados com uma equação biexponencial (ver Parte Experimental), fornecendo constantes de velocidade para os processos de aumento e decaimento da intensidade de emissão, bem como a intensidade de emissão correspondente (Tabela 2S, material suplementar), sendo que cada valor reportado destes parâmetros é uma média de pelo menos três réplicas. As constantes de velocidade obtidas mostraram-se independentes da natureza e da concentração do ACT utilizado, conforme esperado, uma vez que o passo de quimiexcitação é mais rápido do que as etapas anteriores.<sup>2,8,10,11</sup>

Destes dados experimentais obtiveram-se os valores de  $\Phi_S$  através das integrais dos perfis cinéticos da intensidade de emissão simulados até intensidade zero e transformados em valores de  $\text{E mol}^{-1}$  utilizando-se o fator de calibração da fotomultiplicadora com padrão luminol, bem como se considerando o valor de  $\Phi_{FL}$  para cada um dos ACT utilizados (ver Parte Experimental e Tabela 3S). Determinou-se o rendimento quântico de formação de estados excitados singlete na  $[\text{ACT}]$  infinita ( $\Phi_S^\infty$ ), para cada um dos ativadores utilizados, através do intercepto de gráficos  $1/\Phi_S$  vs.  $1/[\text{ACT}]$  ajustados linearmente (Figura 2S, material suplementar), como descrito pela Equação 5, proposta a partir de uma descrição mecanística das etapas envolvidas em tal transformação.<sup>8</sup>

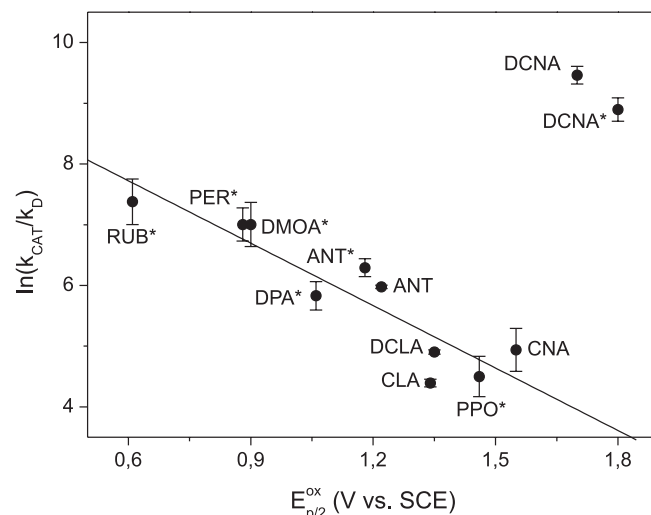
$$\frac{1}{\Phi_S} = \frac{1}{\Phi_S^\infty} + \left( \frac{k_D}{k_{CAT} \Phi_S^\infty} \right) \frac{1}{[\text{ACT}]} \quad (5)$$

A razão  $k_{CAT}/k_D$  foi obtida a partir da inclinação do ajuste linear dos gráficos de duplo-recíproco  $1/\Phi_S$  vs.  $1/[\text{ACT}]$  (Equação 5), fornecendo uma medida relativa do valor de  $k_{CAT}$ , a constante de velocidade bimolecular de interação do ACT com o intermediário de alta energia (IAE), uma vez que o valor de  $k_D$ , a constante de velocidade de decomposição unimolecular do IAE, não varia com a identidade e concentração do ACT. Tendo em vista que qualquer uma das etapas precedentes à formação do IAE é mais lenta do que a interação do mesmo com o ACT, uma medida direta da etapa associada a  $k_{CAT}$ , *a priori*, não é possível.<sup>10,47-54</sup> Entretanto, Ciscato *et al.* demonstraram ser viável o acúmulo do IAE no meio reacional, em certas condições experimentais, de forma a se estudar diretamente a interação do mesmo com o ACT, ou seja, levando à determinação direta de  $k_{CAT}$ .<sup>31</sup> Tal metodologia não foi empregada no presente trabalho, tendo em vista a necessidade de se comparar os resultados obtidos pela abordagem do duplo-recíproco com os determinados anteriormente na literatura, para outros ACT.<sup>8</sup>

Os parâmetros  $\Phi_S^\infty$  e  $k_{CAT}/k_D$ , assim como o rendimento de quimiluminescência na concentração infinita de ACT ( $\Phi_{CL}^\infty$ ) e os potenciais de oxidação ( $E_{p/2}^{ox}$ ) e redução ( $E_{p/2}^{red}$ ) de meia-onda, foram determinados para todos os ativadores estudados (Tabela 1). Primeiramente, nota-se que os valores dos parâmetros  $\Phi_S^\infty$  e  $k_{CAT}/k_D$  obtidos para ANT são semelhantes aos observados na literatura,<sup>8</sup> justificando sua utilização como um padrão interno de comparação dos resultados obtidos para diferentes ativadores. DCNA apresentou

um alto valor de  $k_{CAT}/k_D$ , quando comparado com outros ACT, assim como observado por Stevani *et al.*,<sup>8</sup> além de também possuir o menor valor de rendimento  $\Phi_S^\infty$  dentre todos os ativadores estudados. Apesar das diferenças entre os valores de  $\Phi_S^\infty$  e  $k_{CAT}/k_D$  para DCNA determinados no presente trabalho e na literatura,<sup>8</sup> tendo em vista a baixa reprodutibilidade dos ensaios envolvendo esse ACT, devido às baixas intensidades de emissão observadas, tal diferença entre os valores destes parâmetros de quimiluminescência é aceitável e não modifica em nada a discussão mecanística a seguir. CLA, DCLA e CNA, ativadores que também possuem substituintes receptores de elétron, como DCNA, apresentaram valores de  $\Phi_S^\infty$  pelo menos uma ordem de grandeza menores do que os apresentados por RUB, PER e DPA, ativadores considerados eficientes para formar estados excitados singlete e que comprovadamente interagem com o IAE pelo mecanismo CIEEL convencional.<sup>8,31</sup> Assim como para  $\Phi_S^\infty$ , o parâmetro  $k_{CAT}/k_D$  observado também foi maior para RUB, PER e DPA do que para CLA, DCLA e CNA, indicando que a etapa bimolecular de interação do IAE com esse tipo de ACT com substituintes receptores de elétron é menos eficiente do que para outros ACT, que por sua vez possuem um menor potencial de oxidação ( $E_{p/2}^{ox}$ , Tabela 1). Os valores de  $k_{CAT}/k_D$  obtidos para CLA, DCLA e CNA também são muito menores do que o observado para DCNA.

Assim como verificado em outros estudos,<sup>8,31,32</sup> obteve-se uma correlação entre os valores de  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  e  $E_{p/2}^{ox}$  (Figura 1), como esperado pelo mecanismo CIEEL, para o qual é postulado uma transferência de elétron do ACT para o IAE no primeiro passo da etapa de quimiexcitação (Esquema 5). Deve-se ressaltar novamente que uma correlação entre  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  e  $E_{p/2}^{ox}$  reflete diretamente em uma relação entre a constante bimolecular  $k_{CAT}$  e  $E_{p/2}^{ox}$ , tendo em vista que, segundo a proposta do mecanismo da reação peróxi-oxalato (Esquema 3),<sup>2,10,11</sup> a identidade estrutural do IAE formado não muda com a natureza do ACT e, portanto,  $k_D$  não varia. De fato, Ciscato *et al.* observaram que para um sistema peróxi-oxalato análogo, o valor da constante unimolecular de decomposição do IAE, determinada diretamente por medidas cinéticas, não variou com a identidade do ACT.<sup>31</sup> Além disso, ter o mesmo IAE implica que o potencial de redução da espécie não se altera, o que faz com que  $k_{CAT}/k_D$  dependa somente do potencial de oxidação do ativador. Novamente, DCNA é o único que aparenta desviar da tendência geral observada para os outros ACT (Figura 1).



**Figura 1.** Correlação linear de energia livre entre a constante catalítica relativa ( $k_{CAT}/k_D$ ) da interação do intermediário de alta energia com o ativador e o potencial de oxidação de meio-pico ( $E_{p/2}^{ox}$ ) dos ativadores. Ajustes lineares da equação  $\ln(k_{CAT}/k_D)$ . Com todos os ACTs exceto DCNA:  $a = -3,4 \pm 0,5$ ;  $c = 9,8 \pm 0,6$ ;  $r = 0,81$

Da correlação linear de energia livre entre  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  e  $E_{p/2}^{ox}$  obteve-se o coeficiente de transferência de elétron ( $\alpha$ ) de  $\alpha = 0,09$  (Equação 6),<sup>55</sup> um valor baixo, mas similar ao de  $\alpha = 0,08$  determinado anteriormente para o mesmo sistema.<sup>8</sup> O baixo valor de  $\alpha$  indica que uma baixa densidade de carga é desenvolvida no estado de transição, conseqüentemente, também a ruptura da ligação O–O associada à esta transferência é pouco desenvolvida.<sup>56</sup> Este valor de  $\alpha$  é consideravelmente menor que o de  $\alpha \approx 0,3$  determinado para a decomposição catalisada de vários peróxidos cíclicos e lineares, que supostamente ocorre pelo mecanismo CIEEL.<sup>25-28,57</sup> Além disso, em estudos anteriores do grupo, obteve-se  $\alpha = 0,23$  através de medidas diretas da etapa de quimiexcitação.<sup>32</sup> Entretanto, a informação importante obtidas destes estudos não é a extensão da transferência de elétron no estado de transição do passo determinante de velocidade da etapa de quimiexcitação, mas o fato de que se prova novamente

**Tabela 1.** Rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete ( $\Phi_S^\infty$ ) e de quimiluminescência ( $\Phi_{CL}$ ) na [ACT] infinita e relação  $k_{CAT}/k_D$ , na reação de TCPO com  $H_2O_2$  catalisada por IMI-H; rendimentos quânticos de fluorescência ( $\Phi_{FL}$ ), potenciais de oxidação ( $E_{p/2}^{ox}$ ) e de redução ( $E_{p/2}^{red}$ ) de meio-pico para vários ativadores

ACT	$\Phi_{FL}$	$E_{p/2}^{ox}$ (V vs. SCE)	$E_{p/2}^{red}$ (V vs. SCE)	$k_{CAT}/k_D \times 10^{-2}$ (L mol <sup>-1</sup> )	$\Phi_S^\infty \times 10^3$ (E mol <sup>-1</sup> )	$\Phi_{CL} \times 10^3$ (E mol <sup>-1</sup> )
RUB <sup>§</sup>	0,98	0,61	—	16 ± 6	680 ± 50	670 ± 50
PER <sup>§</sup>	0,87	0,88	—	11 ± 3	170 ± 30	150 ± 30
DMOA <sup>§</sup>	0,41	0,90	—	11 ± 4	42 ± 10	17,2 ± 0,4
DPA <sup>§</sup>	0,95	1,06	—	3,4 ± 0,8	60 ± 8	57 ± 8
ANT <sup>§</sup>	0,27	1,18	—	5,4 ± 0,8	6,9 ± 0,4	1,9 ± 0,1
ANT	0,27	1,22	-1,95	3,9 ± 0,1	4,9 ± 0,1	1,32 ± 0,03
CLA	0,25	1,34	-1,81	0,81 ± 0,05	7,7 ± 0,6	1,9 ± 0,1
DCLA	0,48	1,35	-1,77	1,35 ± 0,05	0,8 ± 0,3	0,4 ± 0,2
PPO <sup>§</sup>	0,70	1,46	—	0,9 ± 0,3	1,3 ± 0,2	0,91 ± 0,1
CNA	0,75	1,55	-1,55	1,4 ± 0,5	0,22 ± 0,01	0,17 ± 0,01
DCNA	0,66	1,70	-0,67	130 ± 20	0,00255 ± 0,00008	0,00168 ± 0,00005
DCNA <sup>§</sup>	0,87	1,80	—	73 ± 14	0,015 ± 0,003	0,013 ± 0,0003

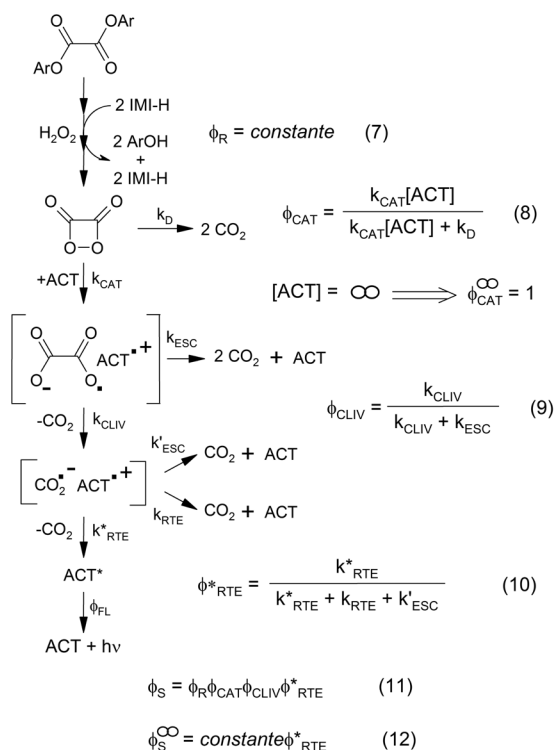
<sup>§</sup>Valores retirados da ref. 8.

o envolvimento de uma transferência de elétron do ativador para o IAE nesta etapa.

$$\ln(k_{CAT}) = \ln A + \alpha B - \left(\frac{\alpha}{RT}\right) E_{ox} \quad (6)$$

Contudo, uma inspeção mais detalhada da correlação mostrada na Figura 1 revela que, apesar dos valores de  $k_{CAT}/k_D$  para CLA, DCLA e CNA mostrarem visualmente uma correlação com o potencial de oxidação, o coeficiente da regressão linear entre  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  e de  $E_{p/2}^{ox}$  de  $r = 0,81$  (Figura 1) obtido ao se incluir tais ativadores é considerado baixo. Para um estudo análogo, de onde alguns parâmetros quimi-luminescentes foram retirados para serem utilizados neste trabalho, obteve-se com ativadores comuns (sem substituintes sacadores de elétron) um valor de  $r = 0,98$  em uma correlação  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  vs.  $E_{p/2}^{ox}$ .<sup>8</sup> Logo, uma correspondência melhor entre a constante de decomposição catalisada  $k_{CAT}$  e o potencial de oxidação é obtida quando não se incluem ativadores com substituintes sacadores de elétron neste tipo de correlação, segundo o modelo clássico de transferência de elétron do mecanismo CIEEL (Esquema 5).

Na tentativa de se entender o comportamento dos rendimentos quânticos singlete obtidos deve-se primeiramente constatar que, com base no mecanismo CIEEL (Esquema 5), não se espera correlação de  $\Phi_S^\infty$  com os potenciais dos ativadores, conforme argumentado em trabalhos anteriores do grupo.<sup>8,31</sup> Uma vez que  $\Phi_S^\infty$  foi obtido da extrapolação de gráficos  $1/\Phi_S$  vs.  $1/[ACT]$ , simulando a determinação do rendimento de formação de estados excitados singlete em uma concentração de ativador infinita, condição essa onde cada molécula de IAE presente no meio seria decomposto cataliticamente pelo ACT ( $\Phi_{CAT} = 1$ , Esquema 5, Equação 8), isso resultaria em valores de  $\Phi_S^\infty$  que não dependem do potencial de oxidação do ativador. Contudo, tendo em vista que há uma segunda transferência de elétron que ocorre no aniquilamento do par de íons radicais ( $k_{RTE}^*$  e  $k_{RTE}$ , Esquema 5), e se considerando que o rendimento da reação para a formação do IAE ( $\Phi_R$ , Esquema 5, Equação 7) e



**Esquema 5.** Mecanismo CIEEL convencional na reação peróxi-oxalato operando com ativadores comuns (ACT)

**Tabela 2.** Energia do estado excitado singlete ( $E_S$ ), energia livre de retro-transferência de elétron levando a produtos no estado fundamental ( $\Delta G_{RTE}$ ) e no excitado singlete ( $\Delta G_{RTE}^*$ ) para vários ativadores

ACT	$\Delta G_{RTE}^*$ <sup>a</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_S$ <sup>b</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{RTE}^*$ <sup>b</sup> (kJ mol <sup>-1</sup> )
RUB <sup>§</sup>	-318	221	-97
PER <sup>§</sup>	-344	273	-71
DMOA <sup>§</sup>	-346	296	-50
DPA <sup>§</sup>	-362	305	-57
ANT <sup>§</sup>	-373	319	-54
ANT	-365	319	-46
CLA	-378	306	-72
DCLA	-388	297	-101
PPO <sup>§</sup>	-400	356	-44
CNA	-396	287	-99
DCNA	-423	280	-143
DCNA <sup>§</sup>	-433	280	-153

<sup>§</sup>Valores retirados da ref. 8. <sup>a</sup>Os valores de  $\Delta G_{RTE}$  foram calculados empregando-se a constante de Faraday ( $F = 96485$  C),  $E_{p/2}^{red,CO_2} = -2,44$  V e  $E_{p/2}^{ox,ACT}$  ambos vs. SHE (Standard Hydrogen Electrode, SCE vs. SHE = +0,24 V).

<sup>b</sup>Valores retirados da ref. 44.

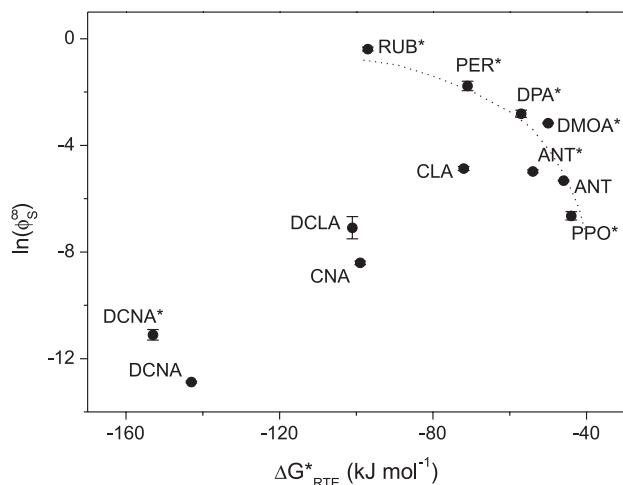
de clivagem da ligação C-C ( $\Phi_{CLIV}$ , Esquema 5, Equação 9) são constantes, independente da natureza do ACT utilizado, pode-se assumir que  $\Phi_S^\infty$  será determinado somente pelo rendimento de formação de estados excitados na etapa de retro-transferência de elétron ( $\Phi_{RTE}^*$ , Esquema 5, Equação 10). Em outras palavras,  $\Phi_S^\infty$  depende somente da eficiência de formação de estados excitados na retro-transferência de elétron entre o ânion-radical do CO<sub>2</sub> e o cátion-radical do ativador. Para ativadores com estruturas similares aos utilizados neste estudo, pode-se supor que esta eficiência seja determinada, principalmente, pela energia envolvida no aniquilamento do par de íons radicais (Esquema 5, Equação 12).

A energia envolvida neste processo para a formação do estado excitado ( $\Delta G_{RTE}^*$ ) pode ser calculada a partir do potencial de oxidação do ativador  $E_{p/2}^{ox}$  e o potencial de redução do CO<sub>2</sub> ( $E_{p/2}^{red}$ ), considerando-se ainda a energia singlete ( $E_S$ ) do ativador (Equações 13 e 14). A energia livre para a formação do estado eletronicamente excitado no aniquilamento dos radicais íons é sempre negativa e, para os ACTs comuns, existe uma correlação aparente com o potencial de oxidação; sendo que no caso de rubreno, que possui baixo potencial de oxidação, a energia liberada é maior do que com PPO, com maior potencial de oxidação (Tabela 2). Entretanto, esta correlação não se aplica para ativadores com substituintes atraentes de elétron, sendo que DCNA, com o maior potencial de oxidação e a maior energia ( $\Delta G_{RTE}^*$ ) liberada mostra o menor valor de  $\Phi_S^\infty$  (Tabela 2).

$$\Delta G_{RTE} = -F \left( E_{p/2}^{ox,ACT} - E_{p/2}^{red,CO_2} \right) \quad (13)$$

$$\Delta G_{RTE}^* = \Delta G_{RTE} + E_S \quad (14)$$

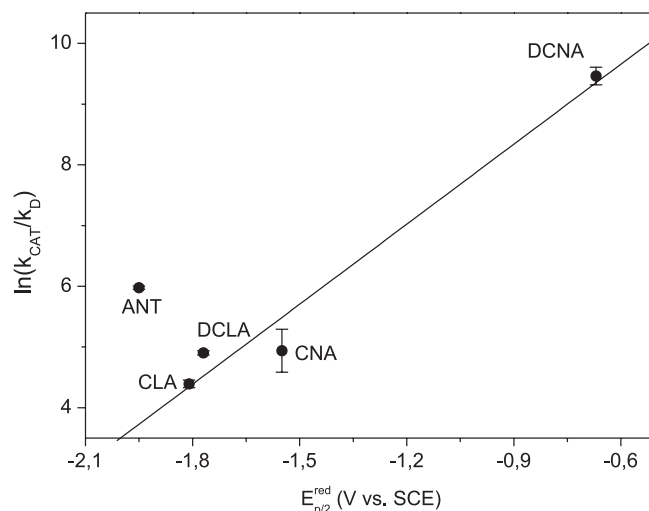
O parâmetro  $\ln(\Phi_S^\infty)$  mostra uma correlação não linear com os valores calculados de  $\Delta G_{RTE}^*$  para os ativadores comuns (Figura 2), sendo que para os ativadores com substituintes receptores de elétron existe, aparentemente, uma correlação inversa: ACTs que liberariam mais energia no aniquilamento possuem rendimentos quânticos menores.



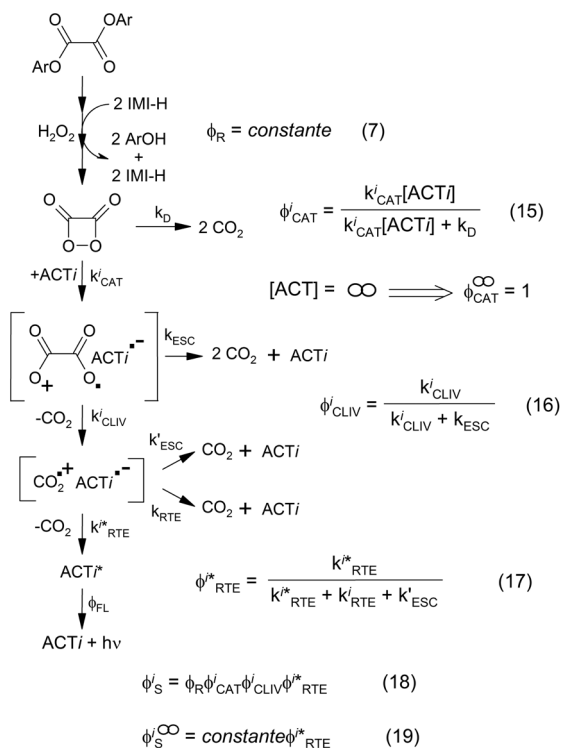
**Figura 2.** Correlação do rendimento de formação de estados excitados singlete na concentração infinita do ACT ( $\Phi_s^\infty$ ) com a energia livre de retro-transferência de elétron para formação de estados excitados ( $\Delta G_{RTE}^*$ ), segundo o mecanismo CIEEL convencional

Os dados experimentais até agora apresentados para CLA, DCLA, CNA e DCNA mostram que tanto as constantes de velocidade relativas ( $k_{CAT}/k_D$ ) quanto, ainda mais, os rendimentos quânticos infinitos singlete ( $\Phi_s^\infty$ ) obtidos para estes ativadores não demonstram as correlações esperadas pelo modelo mecanístico CIEEL, em que há uma transferência de elétron deste ativador para o peróxido (mecanismo CIEEL convencional). Em vista disso, com base em sugestão feita anteriormente,<sup>8,58</sup> decidiu-se verificar a possibilidade de uma transferência inversa de elétron para os ativadores com substituintes receptores de elétron, os quais devem estabilizar o radical ânion assim formado. Uma correlação linear foi obtida entre  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  e o potencial de redução de meia-onda dos ACT ( $E_{p/2}^{red}$ ) estudados (Figura 3,  $r = 0,96$ ), da qual, em analogia à determinação de descrita acima para  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  vs.  $E_{p/2}^{ox}$ , forneceu  $\alpha = 0,11$ , com ANT não incluído em tal ajuste linear, assim como esperado, já que o mesmo não possui substituintes receptores de elétron. Esta correlação mostra, pela primeira vez, que é possível a ocorrência de uma transferência inversa de elétron no passo de quimiexcitação da reação peróxi-oxalato com certos ativadores contendo substituintes receptores de elétron (Esquema 6). O valor relativamente baixo de  $\alpha$  indica que também neste caso ocorre um estado de transição precoce na etapa bimolecular de interação do IAE com ativadores contendo substituintes receptores de elétron, onde há uma transferência de elétron do IAE para o ACT (Esquema 6).

O mecanismo CIEEL invertido é formulado em analogia com o mecanismo convencional, somente se invertendo a direção da transferência de elétron, ocorrendo neste caso do peróxido para o ativador, favorecida devido à estabilização do ânion radical do ACT pelos substituintes receptores de elétron (Esquema 6). A retirada de um elétron da ligação peroxídica, contida dentro do anel tensionado de quatro átomos e consequentemente com alto conteúdo energético, leva ao enfraquecimento desta ligação por diminuir a ordem da ligação  $\sigma$ . O radical cátion formado após a clivagem completa da ligação O–O, que acompanha o processo de transferência de elétron, deve sofrer clivagem rápida da ligação C–C central e consequente formação de  $CO_2$  neutro e do par de íons radicais do ACT e  $CO_2$ . Todas estas transformações devem necessariamente ocorrer dentro da gaiola de solvente para manter junto o par de íons radicais, desta maneira possibilitando a retro-transferência de elétron entre eles, a qual pode levar à formação do ativador no seu estado singlete eletronicamente excitado (Esquema 6). Da mesma maneira que discutido para o mecanismo CIEEL convencional (Esquema 5), a modificação da



**Figura 3.** Correlação linear de energia livre entre a constante catalítica relativa ( $k_{CAT}/k_D$ ) da interação do intermediário de alta energia com o ativador e o potencial de redução de meio-pico ( $E_{p/2}^{red}$ ) dos ativadores. ANT não foi incluído na correlação. Ajustes lineares da equação  $\ln k_{CAT}/k_D = aE_{red} + c$ :  $a = 4,4 \pm 0,5$ ;  $c = 12,3 \pm 0,8$ ;  $r = 0,96$



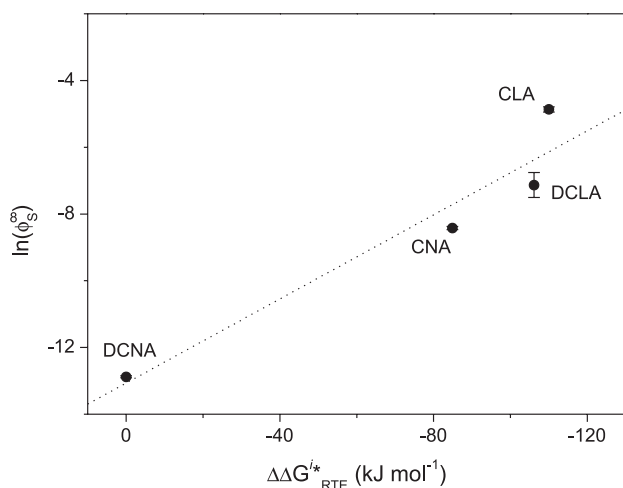
**Esquema 6.** Mecanismo CIEEL invertido operando com ativadores contendo substituintes sacadores de elétron (ACTi)

natureza do ACT contendo substituintes receptores de elétron (ACTi) deve influenciar somente o rendimento  $\Phi_{RTE}^{i*}$  (Esquema 6, Equação 17). Sendo assim, o rendimento singlete em concentrações infinitas do ativador ( $\Phi_s^\infty$ , Esquema 6, Equação 19) deve depender somente da situação energética da retro-transferência de elétron entre o  $CO_2$  cátion radical e o ACT ânion radical. Em analogia com o discutido para os ACTs comuns, a energia liberada neste processo depende do  $E_{p/2}^{ox}$  de  $CO_2$ , do  $E_{p/2}^{red}$  do ACTi, e da  $E_s$  deste último (Equação 20). Infelizmente, o valor de  $E_{p/2}^{ox}$  para a molécula de  $CO_2$  não se encontra disponível na literatura e por isso não foi possível obter os

valores absolutos para a energia liberada neste processo. Porém, como o radical cátion envolvido é sempre o mesmo, obtém-se um valor relativo para esta energia ( $\Delta\Delta G_{RTE}^{i*}$ ) liberada no aniquilamento do par de íons radicais (Equação 21). Colocando-se, arbitrariamente, a energia  $\Delta\Delta G_{RTE}^{i*}$  para o ativador DCNA como sendo zero (Equação 21), é possível mostrar a dependência do  $\Phi_S^\infty$  com a energia relativa liberada no aniquilamento entre  $CO_2^{+*}$  e  $ACTi^*$  (Figura 4).

$$\Delta G_{RTE}^{i*} = -F(E_{p/2}^{ox\ CO_2} - E_{p/2}^{red\ ACT}) + E_S \quad (20)$$

$$\Delta\Delta G_{RTE}^{i*} = \left(E_{p/2}^{red\ ACT} F + E_S^{ACT}\right) - \left(E_{p/2}^{red\ DCNA} F + E_S^{DCNA}\right) \quad (21)$$



**Figura 4.** Correlação do rendimento de formação de estados excitados singlete na concentração infinita do ACTi ( $\Phi_S^\infty$ ) com a energia livre de retro-transferência de elétron para formação de estados excitados ( $\Delta\Delta G_{RTE}^{i*}$ ), segundo o mecanismo CIEEL invertido

Observa-se uma correlação aparentemente linear entre o  $\ln(\Phi_S^\infty)$  e  $\Delta G_{RTE}^{i*}$ , que demonstra que quanto mais exergônica a retro-transferência de elétron, maior é o rendimento de formação de estados excitados singlete (Figura 4). Em contrapartida, a observação desta correlação é mais uma evidência de que com ativadores adequados, isto é, contendo substituintes receptores de elétron, uma transferência inversa de elétron ocorre no primeiro passo da etapa de quimiexcitação (Esquema 6).

## CONCLUSÃO

O mecanismo CIEEL foi utilizado para racionalizar a formação de estados excitados no sistema peróxi-oxalato, sendo que com ativadores comuns (RUB, PER, DPA) há uma transferência de elétron do ACT para o IAE no passo inicial da etapa de quimiexcitação (Esquema 5). Neste trabalho, observou-se, pela primeira vez, que os parâmetros de quimiluminescência obtidos com ativadores que possuem substituintes receptores de elétron (CLA, DCLA, CNA, DCNA) não mostram as correlações esperadas pelo modelo mecanístico CIEEL convencional (Figuras 1 e 2). Propôs-se que, para ativadores do gênero, acontece transferência de elétron inversa na interação entre IAE e ACT (Esquema 6), como evidenciado por uma correlação linear entre  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  e o  $E_{p/2}^{red}$  dos ativadores (Figura 3, ANT não incluído). Uma vez formado o par de íons radicais, a retro-transferência de elétron para formar estados excitados emissores do ACT também se dará de forma invertida (Esquema 6), em relação ao mecanismo CIEEL convencional, observando-se que o aumento do potencial de redução do ACT reduz a energia livre

disponível para formar o estado excitado do ACT, reduzindo a eficiência de formação de estados excitados (Figura 4).

Sendo assim, neste trabalho foram apresentadas, pela primeira vez, evidências experimentais para a ocorrência de um mecanismo CIEEL inverso (transferência de elétron do peróxido para o ativador) na etapa de quimiexcitação da reação peróxi-oxalato, adicionando assim mais um mecanismo geral de quimiexcitação na quimiluminescência de peróxidos orgânicos.

## MATERIAL SUPLEMENTAR

As figuras do perfil temporal da intensidade de emissão (Figura 1S) e gráficos duplo-recíproco (Figura 2S), bem como tabelas contendo fatores de correção da calibração com luminol (Tabela 1S), parâmetros obtidos dos ajustes biexponenciais (Tabela 2S) e rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Tabela 3S), estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (W. J. Baader 2006/03420-7, F. H. Bartoloni 2005/58320-4) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (L. F. M. L. Ciscato) pelo auxílio financeiro. Ao Laboratório de Materiais Eletroativos I, aonde as medidas de voltametria cíclica foram efetuadas, na pessoa do Prof. Dr. R. M. Torresi, pelo auxílio prestado na época. À Solvay Peróxidos do Brasil Ltda., pela doação de peróxido de hidrogênio 60% w/w.

## REFERÊNCIAS

- Chandross, E. A.; *Tetrahedron Lett.* **1963**, *12*, 761.
- Baader, W. J.; Stevani, C. V.; Bastos, E. L. *Em The Chemistry of Peroxides*; Rappoport, Z., ed.; Wiley & Sons: Chichester, 2005, cap. 17.
- Stigbrand, M.; Jonsson, T.; Ponten, E.; Irgum, K.; Bos, R.; *Chemiluminescence in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker: New York, 2001.
- Rauhut, M. M.; Sheehan, D.; Clarke, R. A.; Roberts, B. G.; Semsel, A. M.; *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3587.
- Rauhut, M. M.; Semsel, A. M.; Roberts, B. G.; *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2431.
- Rauhut, M. M.; Roberts, B. G.; Semsel, A. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3604.
- Horton, J. D.; Woodall, R.; Garcia, F.; *US pat.* 5,947,579 **1999**.
- Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4037.
- 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.
- Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 989.
- Silva, S. M.; Casallanovo Jr., F.; Oyamaguchi, K. H.; Ciscato, L. F. M. L.; Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *Luminescence* **2002**, *17*, 313.
- Capomacchia, A. C.; Jennings, R. N.; Hemingway, S. M.; Dsouza, P.; Prapaitrakul, W.; Gingle, A.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *196*, 305.
- Gooijer, C.; Vanzoonen, P.; Velthorst, N. H.; Frei, R. W.; *J. Biolumin. Chemilumin.* **1988**, *2*, 207.
- Gooijer, C.; Vanzoonen, P.; Velthorst, N. H.; Frei, R. W.; *J. Biolumin. Chemilumin.* **1989**, *4*, 479.
- Devasto, J. K.; Grayeski, M. L.; *Analyst* **1991**, *116*, 443.
- Hanaoka, N.; Tanaka, H.; Nakamoto, A.; Takada, M.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2680.
- Kang, S. C.; Kim, K. J.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 224.



18. Kang, S. C.; Lee, S. K.; Song, H. S.; Kim, K. J.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1989**, *10*, 408.
19. Kwakman, P. J. M.; Dejong, G. J.; Brinkman, U. A. T.; *Trac.-Trends Anal. Chem.* **1992**, *11*, 232.
20. Nakamura, M. M.; Saraiva, S. A.; Coichev, N.; *Anal. Lett.* **1999**, *32*, 2471.
21. Stevani, C. V.; Campos, I. P. D.; Baader, W. J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1645.
22. Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 593.
23. Schuster, G. B.; Schmidt, S. P.; *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, *18*, 187.
24. Schmidt, S. P.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1966.
25. Dixon, B. G.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3116.
26. Schmidt, S. P.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 306.
27. Smith, J. P.; Schrock, A. K.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1041.
28. Darmon, M. J.; Schuster, G. B.; *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4658.
29. Porter, J. E.; Schuster, G. B.; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4944.
30. Little, C. B.; Schuster, G. B.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2050.
31. Silva, S. M.; Wagner, K.; Weiss, D.; Beckert, R.; Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *Luminescence* **2002**, *17*, 362.
32. Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J.; *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8974.
33. Bockris, J. O'M.; Khan, S. U. M.; *Surface Electrochemistry*, Plenum Press: New York, 1993.
34. Marcus, R. A. Em *Electron Transfer - From Isolated Molecules to Biomolecules*; Jortner, J.; Bixon, M., eds.; John Wiley & Sons: Chichester, 1999.
35. Catherall, C. L. R.; Palmer, T. F.; Cundall, R. B.; *J. Biolumin. Chemilumin.* **1989**, *3*, 147.
36. Catalani, L. H.; Wilson, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2633.
37. Wilson, T.; *Photochem. Photobiol.* **1979**, *30*, 177.
38. Mohan, A. G.; Turro, N. J.; *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 529.
39. *MDL Crossfire Beilstein*, versão 2.3 SP1; Elsevier MDL: San Leandro, CA, 2007, acessada em Março 2010.
40. Cotton, M. L.; Dunford, H. B.; *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 582.
41. Demas, J. N.; Crosby, G. A.; *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
42. Fery-Forgues, S.; Lavabre, D.; *J. Chem. Educ.* **1999**, *76*, 1260.
43. Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L.; *Handbook of Photochemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Decker Inc.: New York, 1993.
44. 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.
45. Lee, J.; Seliger, H. H.; *Photochem. Photobiol.* **1965**, *4*, 1015.
46. Lee, J.; Seliger, H. H.; *Photochem. Photobiol.* **1972**, *15*, 227.
47. Alvarez, F. J.; Parekh, N. J.; Matuszewski, B.; Givens, R. S.; Higuchi, T.; Schowen, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6435.
48. Orlovic, M.; Schowen, R. L.; Givens, R. S.; Alvarez, F.; Matuszewski, B.; Parekh, N.; *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3606.
49. Orosz, G.; *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3493.
50. Neuvonen, H.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 159.
51. Neuvonen, H.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 945.
52. Neuvonen, H.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 951.
53. Catherall, C. L. R.; Palmer, T. F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 823.
54. Catherall, C. L. R.; Palmer, T. F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 837.
55.  $B = \frac{e^2}{R_0 \epsilon RT} + E^{red}/RT$ ;  $e$  = carga do elétron;  $\epsilon$  = constante dielétrica do solvente;  $R_0$  = distância entre os íons radicais no estado de transição;  $R$  = constante geral dos gases ( $8,613 \times 10^{-5}$  eV K<sup>-1</sup>);  $T$  = temperatura em Kelvin;  $E_{ox}$  = potencial de oxidação;  $E_{red}$  = potencial de redução;  $\alpha$  = coeficiente de transferência de elétron.
56. Scandola, F.; Balzani, V.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2519.
57. Wilson, T.; *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 601.
58. Baader, W. J.; Silva, S. M.; Oyamaguchi, K. H.; Ciscato, L. F. M. L.; Stevani, C. V. Em *Chemiluminescence at the Turn of the Millenium*; Albrecht, S.; Zimmermann, T.; Brandl, H., eds.; Schweda-Werbedruck GmbH, Druckerei-Verlag: Dresden, 2001, p. 33.