

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

MÔNICA MELCHIORETTO DE MEDEIROS PEIXOTO

Estudo do mecanismo da quimiluminescência  
do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso  
com tampão fosfato e em líquidos iônicos

São Paulo  
Data de depósito na SPG:  
25/10/2010

MÔNICA MELCHIORETTO DE MEDEIROS PEIXOTO

Estudo do mecanismo da quimiluminescência  
do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso  
com tampão fosfato e em líquidos iônicos

*Tese apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de São  
Paulo para a obtenção do Título  
de Doutor em Química (Química  
Orgânica).*

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

São Paulo  
2010

Mônica Melchiorretto de Medeiros Peixoto

Estudo do mecanismo da quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso com tampão fosfato e em líquidos iônicos

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

Aprovado em: \_\_\_\_\_

**Banca Examinadora**

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

**Prof. Dr.** \_\_\_\_\_

Instituição: \_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Willi a orientação e a amizade.

À Paulete a oportunidade de conhecer esse grupo de pesquisa.

Ao Erick a sua presença, conselhos e sugestões que foram essenciais.

Aos meus colegas e amigos de laboratório Camila, Cerize, Marcelo, André, Ana, Joey, Lolo, Sandro, Panda e Bruno que juntos nos ajudamos e crescemos.

Ao Luiz e à Silvia a ajuda sempre que necessária. Também ao César o auxílio em certos experimentos.

À todos da UFABC a simpatia com que me receberam, especialmente a Letícia, Nathana e o Bruninho.

Ao pessoal da seção de pós-graduação.

Aos meus pais Nilse e Lauro a oportunidade de chegar até aqui.

À minha irmã Marcia e ao meu cunhado Ricardo os momentos de descontração, e também aos meus sobrinhos Amanda e Felipe que com seus sorrisos iluminam nossa vida.

Aos meus sogros Silvia e Luiz a agradável convivência.

Ao meu marido e companheiro, Zigui, com o qual aprendi muita coisa e que com sua eterna paciência esteve sempre ao meu lado.

E à Fapesp o apoio financeiro.

---

## Resumo

Peixoto, M. M. M. **Estudo do mecanismo da quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso com tampão fosfato e em líquidos iônicos.** 2010. 101p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O sistema peróxi-oxalato consiste na reação entre ésteres oxálicos e peróxido de hidrogênio, na presença de um catalisador básico e/ou nucleofílico e de um composto fluorescente com baixo potencial de oxidação (ACT), resultando em uma emissão eficiente de quimiluminescência. O sistema é amplamente utilizado em diversas aplicações analíticas, entretanto, sua aplicação é limitada devido às dificuldades de sua adaptação em meios aquosos.

Nesse trabalho foram realizados estudos cinéticos da reação peróxi-oxalato em uma mistura binária de 1,2-dimetóxietano/água (1/1) em tampão fosfato (pH 6, 7 e 8), utilizado-se os ésteres oxalato bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO), oxalato de bis(4-metilfenila) (BMePO) e oxalato de bis(4-nitrofenila) (BNPO). A partir da dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão ( $k_{obs}$ ) com a concentração de peróxido de hidrogênio e do tampão fosfato obteve-se evidências da ação do fosfato como catalisador básico específico na reação de TCPO. Porém, os resultados indicam também que na reação de BMePO o fosfato age principalmente como catalisador ácido.

A reação peróxi-oxalato (TCPO,  $H_2O_2$ , ACT e imidazol) foi realizada também em meio de 80% de líquidos iônicos. Três líquidos iônicos contendo o cátion 1-butil-3-metilimidazólio (bmim) com os contra-íons tetrafluoroborato, hexafluorofosfato e hexafluoroantimonato foram utilizados obtendo-se valores de  $k_{obs}$  maiores em  $bmimPF_6$ , seguida do meio em  $bmimBF_4$  e por fim em  $bmimSbF_6$ . Os rendimentos quânticos determinados alcançaram valores de quase 20% em meio de  $bmimSbF_6$ , além disso, foram obtidas evidências experimentais de que o mecanismo CIEEL esteja envolvido no passo de quimi-excitação da reação peróxi-oxalato nestes meios.

**Palavras chave:** quimiluminescência, peróxi-oxalato, CIEEL, líquidos iônicos, tampão fosfato.

---

## Abstract

Peixoto, M. M. M. **Studies on the mechanism of the peroxyoxalate chemiluminescence in aqueous phosphate buffer and in ionic liquids.** 2010. 101p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The peroxyoxalate system consists in the reaction of oxalic esters with hydrogen peroxide in the presence of basic and/or nucleophilic catalysts and a fluorescent compound with low oxidation potential (ACT), resulting in efficient chemiluminescence emission. This system is widely utilized in various analytical applications; however, its use is limited due to the difficulties to adapt it to aqueous media.

In this work, kinetic studies of the peroxyoxalate reaction were performed in phosphate buffered (pH 6, 7 and 8) binary 1,2-dimethoxyethane/water mixtures (1/1), using the oxalate esters bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate (TCPO), bis(4-methylphenyl) oxalate (BMePO) and bis(4-nitrophenyl) oxalate (BNPO). Evidence for the action of the phosphate as a specific base catalyst in the reaction of TCPO was obtained from the dependence of the emission decay rate constant ( $k_{obs}$ ) on the hydrogen peroxide and phosphate buffer concentration. However, the results also indicate that phosphate acts mainly as an acid catalyst in the reaction of BMePO.

The peroxyoxalate reaction (TCPO,  $H_2O_2$ , ACT and imidazole) was also performed in 80 % of ionic liquids. Three ionic liquids containing the cation 1-butyl-3-methylimidazolium (bmim) with contra-ions tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and hexafluoroantimonate were used obtaining higher rate constant values for bmimPF<sub>6</sub>, followed by bmimBF<sub>4</sub> media and finally bmimSbF<sub>6</sub>. The quantum yields determined reached almost 20% in the medium bmimSbF<sub>6</sub>, additionally, experimental evidence was obtained for the occurrence of the CIEEL mechanism in the chemiexcitation step of the peroxyoxalate reaction in these media.

**Palavras chave:** chemiluminescence, peroxyoxalate, CIEEL, ionic liquids, phosphate buffer.

---

# Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1. Quimiluminescência</b> .....	<b>9</b>
1.1.1. Reações quimiluminescentes.....	10
<b>1.2. Sistema peróxi-oxalato</b> .....	<b>13</b>
1.2.1. Estudos mecanísticos .....	14
1.2.2. Mecanismo de luminescência quimicamente induzida por intercâmbio de elétron (CIEEL).....	15
1.2.3. Natureza do intermediário de alta energia (IAE).....	17
1.2.4. Aplicações do sistema peróxi-oxalato.....	19
<b>1.3. Líquidos iônicos</b> .....	<b>22</b>
1.3.1. Propriedades dos líquidos iônicos.....	23
1.3.2. Aplicações de líquidos iônicos .....	25
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
<b>3. RESULTADOS</b> .....	<b>28</b>
<b>3.1. Sistema peróxi-oxalato em 1,2-dimetóxietano</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2. Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso com tampão fosfato</b> 29	
3.2.1. Ajuste das condições experimentais para as medidas cinéticas do sistema peróxi-oxalato em meio de tampão fosfato .....	30
3.2.2. Estudos cinéticos em tampão fosfato de sódio .....	36
3.2.3. Estudos cinéticos em tampão fosfato de tetrabutilamônio.....	43
<b>3.3. Estudos cinéticos da reação peróxi-oxalato em meio de líquidos iônicos</b> 44	
3.3.1. Síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimBF <sub>4</sub> ) .....	45
3.3.2. Ajuste das condições experimentais para as medidas cinéticas do sistema peróxi-oxalato em meio de líquidos iônicos .....	46
3.3.3. Cinética de emissão da reação de TCPO com diferentes [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e [IMI].....	47
3.3.4. Rendimentos quânticos da reação peróxi-oxalato em meios de líquidos iônicos com diferentes ativadores .....	53
3.3.5. Cinéticas de emissão e rendimentos quânticos da reação peróxi-oxalato em diferentes proporções de DME/líquido iônico .....	58
3.3.6. Determinação da viscosidade em diferentes proporções de DME/líquido iônico.....	61
<b>4. DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
<b>4.1. Sistema peróxi-oxalato em meio de DME/tampão fosfato</b> .....	<b>63</b>
<b>4.2. Sistema peróxi-oxalato em meio de DME/líquidos iônicos</b> .....	<b>67</b>
4.2.1. Dependência da constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) com a [IMI], [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e [ACT].....	68
4.2.2. Dependência dos rendimentos quânticos com [IMI], [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e [ACT].....	70
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	<b>80</b>

---

<b>6. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>81</b>
6.1. Solventes e Reagentes.....	81
6.2. Soluções estoques .....	82
6.2.1. Peróxido de hidrogênio e determinação da concentração .....	83
6.2.2. Tampões.....	83
6.2.3. Sondas.....	83
6.3. Síntese do líquido iônico bmimBF <sub>4</sub> .....	84
6.3.1. Purificação dos reagentes.....	84
6.3.2. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio .....	84
6.3.3. Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.....	85
6.4. Instrumentação .....	86
6.4.1. Ensaios de absorção de luz .....	86
6.4.2. Ensaios cinéticos de emissão de luz.....	88
6.5. Medidas da viscosidade dos líquidos iônicos .....	91
6.6. Calibração da intensidade de emissão .....	91
6.7. Cálculo de rendimento quântico singlete.....	92
6.8. Determinação da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão ( $k_{obs}$ ) .....	93
6.8.1. Curvas cinéticas dos ensaios em soluções tampão.....	94
6.8.2. Curvas cinéticas dos ensaios em líquidos iônicos.....	95
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>96</b>



# 1.Introdução

## 1.1.Quimiluminescência

Em 1888, o termo “Chemiluminescenz” foi utilizado pela primeira vez por Eilhard Wiedemann (1852-1928), professor de física em Leipzig, para descrever reações químicas que emitiam luz. Além da quimiluminescência, Wiedemann distinguiu mais cinco tipos de luminescência designadas por um prefixo: fotoluminescência, causada por absorção de luz; eletroluminescência, produzida em gases por uma descarga elétrica, termoluminescência produzida por aquecimento, triboluminescência como resultado de fricção e a cristaloluminescência como resultado da cristalização.<sup>1</sup>

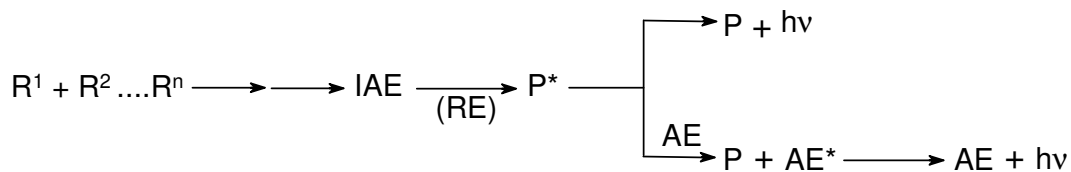
Apesar da ocorrência do fenômeno da luz fria em seres vivos, hoje conhecida por bioluminescência ser descrita desde a antiguidade, somente a partir do século XVII esses fenômenos foram estudados. Dentre os fenômenos de luz fria que culminaram com a descoberta da quimiluminescência destaca-se a observação, em 1603, da emissão de luz azul-púrpura após a queima de um minério, o qual Vincent Cascariolo, um sapateiro e alquimista amador, chamou de “lapis solaris” ou pedra solar. Posteriormente o minério ficou conhecido como pedra de Bolonha e hoje se sabe que é constituído principalmente de sulfato de bário, que após combustão na presença de carvão produz sulfeto de bário que possui propriedade fosforescente.<sup>2</sup>

Em 1668 Robert Boyle descreveu similaridades entre a luz emitida pelo carvão incandescente e por uma “madeira brilhante” cuja luz, hoje se sabe é derivada de um fungo luminoso. Essa seria a primeira comparação entre os fenômenos de incandescência e luminescência. Em 1669, Henning Brandt preocupado em produzir ouro, descobriu acidentalmente um novo elemento resultado do aquecimento de urina com carvão na presença de ar. Ele batizou o elemento de fósforo, que em grego significa “o que traz luz”.<sup>2</sup> Em 1877 Bronislaus Radziszewski preparou o primeiro composto sintético quimiluminescente, a lofina.<sup>3</sup> Sobre a lofina, Radziszewski descreveu que o composto não emitia luz quando aquecido e esta consideração não só permitiu que Wiedemann distinguisse a incandescência da quimiluminescência, mas também que a descrevesse com um fenômeno natural que ocorre na interface entre a química e a física.

Atualmente, a IUPAC define a quimiluminescência como uma “emissão de uma radiação resultante de uma reação química. A espécie emissora pode ser o produto de uma reação ou um espécie excitada por transferência de energia de um produto excitado da reação. A excitação pode ser eletrônica, vibracional ou rotacional, se a luminescência ocorrer no infravermelho, a expressão quimiluminescência infravermelha é usada”.<sup>4</sup>

### 1.1.1. Reações quimiluminescentes

Esquemáticamente as reações quimiluminescentes envolvem três passos principais: (i) reação química no estado fundamental onde um ou mais reagentes em um ou mais passos leva à formação de um intermediário de alta energia (IAE); (ii) a reação onde o IAE, por meio unimolecular ou por interação com outro reagente (RE), leva à formação de um produto eletronicamente excitado em um único passo e (iii) emissão de luz do produto excitado levando-o ao estado fundamental, ou transferência de energia do produto a um acceptor de energia (AE) excitando-o, sendo este agora responsável pela emissão de luz (**Esquema 1**).<sup>5</sup>

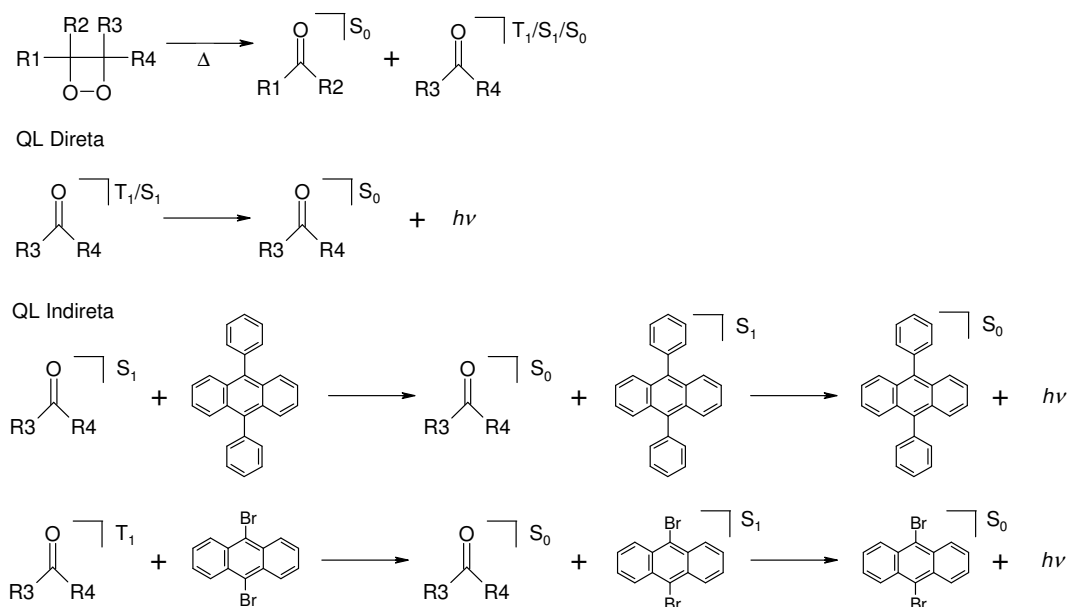


**Esquema 1:** Representação simplificada de uma reação quimiluminescente.

A luz emitida por esse processo pode ser em forma de fluorescência, quando envolve estados eletrônicos de mesma multiplicidade (singlete-singlete) ou fosforescência quando envolve estados eletrônicos de multiplicidades diferentes (triplete-singlete). A fluorescência geralmente ocorre na ordem de nanosegundos e a fosforescência na ordem de microsegundos. O evento de fosforescência é mais lento, pois é necessário que ocorra o cruzamento intersistema (transição proibida pela regra de conservação de spin).<sup>6</sup>

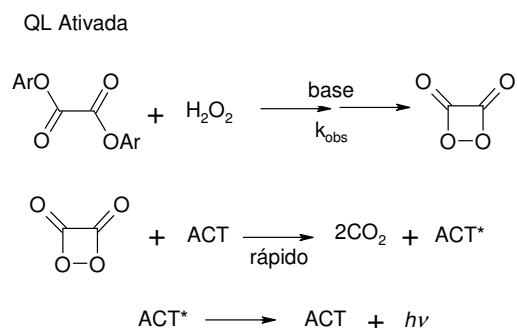
As reações quimiluminescentes podem ser classificadas como direta, indireta e ativada. Na quimiluminescência direta o produto excitado é formado de uma reação anterior que emite luz, enquanto que na indireta um acceptor (composto com altos

rendimentos quânticos de fluorescência) é excitado através de uma transferência de energia de uma espécie formada na reação emitindo luz, como indicado para a decomposição de um 1,2-dioxetano (**Esquema 2**).



**Esquema 2:** Exemplificação de reações quimiluminescentes direta e indireta, ocorrendo na decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos.

Por outro lado, a quimiluminescência ativada constitui um processo que ocorre também na presença de compostos fluorescentes, aqui chamados de ativadores (ACT), pois estes participam diretamente do passo de quimi-excitação, interagindo com o IAE. Em vista disso, os ativadores levam a uma aceleração do processo, como acontece na decomposição de alguns peróxidos como os 1,2-dioxetanonas e o peróxido de difenoila. Um exemplo de grande importância de quimiluminescência ativada é o que acontece na reação peróxi-oxalato, porém nesse caso não é possível observar a dependência da velocidade da reação com a concentração e a natureza do ativador, pois o passo de quimi-excitação é mais rápido do que as outras etapas da reação. (**Esquema 3**).



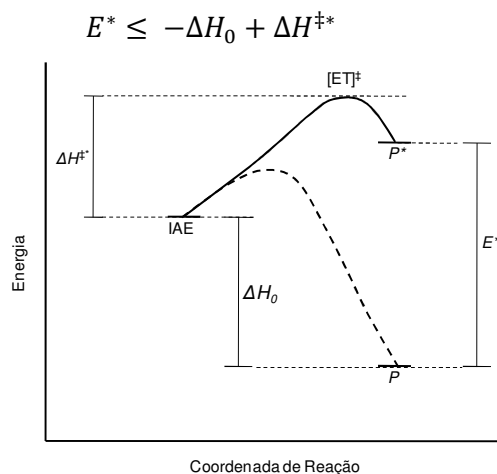
**Esquema 3:** Sequência da reação peróxi-oxalato, como exemplo de quimiluminescência ativada.

Alguns fatores são determinantes para que ocorra uma reação quimiluminescente. Entre eles, possivelmente o mais óbvio, é a capacidade do produto em receber energia de excitação e formar seu estado eletronicamente excitado. Os compostos orgânicos mais comuns que possuem essa característica são os hidrocarbonetos aromáticos e compostos carbonílicos.<sup>7</sup> Sendo que os compostos carbonílicos estão envolvidos nos sistemas quimiluminescentes mais eficientes. Outra característica importante dos compostos é que uma vez excitados estes também devem ser capazes de emitir a energia de excitação na forma de luz.

Além disso, fatores energéticos são requisitos importantes para que ocorra uma reação quimiluminescente. Tal reação deve liberar energia suficiente para popular o estado excitado do produto. Isto significa que a reação deve ser exergônica e a energia deve ser liberada em um único passo. A soma da entalpia da reação com a entalpia de ativação deve ser maior ou igual à energia de excitação<sup>7</sup> (**Figura 1**).

Além dos fatores energéticos, fatores geométricos são importantes para a eficiência da quimi-excitação e estão relacionados ao princípio de Franck-Condon. Este princípio diz que as transições eletrônicas ocorrem mais rapidamente ( $10^{-16}$  a  $10^{-14}$  s) que as transições nucleares ( $10^{-13}$  a  $10^{-14}$  s). Logo, a probabilidade de que uma reação seja quimiluminescente e a sua eficiência são relacionadas com a semelhança entre a geometria do estado excitado do produto e a do intermediário; quanto mais próximas são essas duas geometrias, mais alta é a probabilidade de formação do estado excitado. Além disso, a formação do estado excitado é favorecida quando a geometria do estado fundamental do produto é consideravelmente diferente da

geometria do estado de transição, caso contrário o caminho preferencial seria o de formação do produto no estado fundamental.<sup>8</sup>

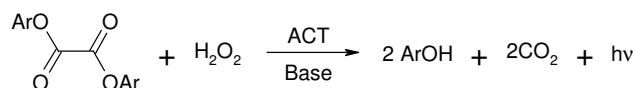


**Figura 1:** Diagrama de energia potencial para a formação de um produto no estado fundamental e excitado em uma reação exotérmica.

A eficiência de uma reação quimiluminescente é medida por seu rendimento quântico, que representa o número de fótons emitidos por mol do reagente limitante consumido e é geralmente expresso em unidades de Einstein por mol ( $E \text{ mol}^{-1}$ ). As reações quimiluminescentes mais eficientes possuem rendimentos de 1 a 50%.<sup>9</sup>

### 1.2. Sistema peróxi-oxalato

A reação peróxi-oxalato foi descoberta por acaso, em 1963, quando Edwin A. Chandross, funcionário da *Bell Telephone Laboratories*, observou a emissão de luz da reação de cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio na presença de compostos como antraceno, 9,10-difenilantraceno e N-metilacridona.<sup>10</sup> Vislumbrando uma aplicação para o sistema recém-descoberto, Michael M. Rauhut otimizou a reação com a utilização de ésteres oxálicos, na presença de peróxido de hidrogênio, compostos fluorescentes e catalisado por uma base (**Esquema 4**). Com isso, a reação alcançou rendimentos quânticos de 30%, representando o sistema quimiluminescente não enzimático mais eficiente.<sup>11</sup>



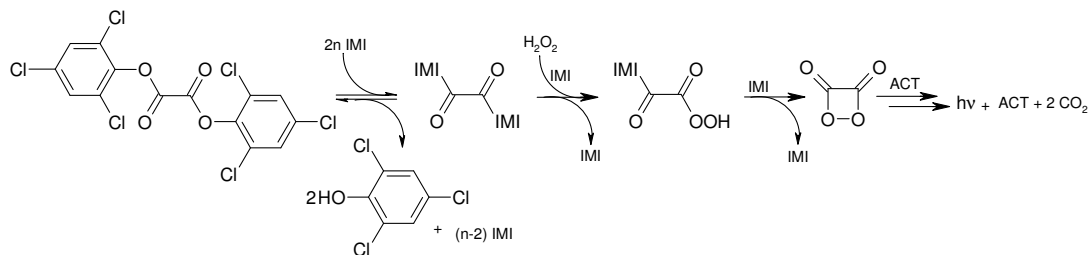
**Esquema 4:** Representação simplificada da reação peróxi-oxalato, onde um éster oxálico reage com peróxido de hidrogênio catalisada por base e na presença de um composto fluorescente (ACT).

### 1.2.1. Estudos mecanísticos

Os estudos mecanísticos da reação peróxi-oxalato podem ser divididos em três partes: (i) estudos cinéticos que antecedem o passo de quimi-excitação e culminam com a produção do intermediário de alta energia (IAE); (ii) o mecanismo envolvido na etapa de quimi-excitação e (iii) a estrutura de IAE.

A cinética da reação pode ser acompanhada convenientemente por medidas da intensidade de luz. Numa curva cinética típica, ou seja, quando se usa TCPO (oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila)), imidazol, peróxido de hidrogênio, DPA (9,10-difenilantraceno) e acetato de etila como solvente, pode-se observar uma subida rápida seguida por um lento decaimento da intensidade de emissão. Do ajuste matemático aplicado a essas curvas cinéticas, determina-se  $k_{\text{obs1}}$  referente ao decaimento e  $k_{\text{obs2}}$  referente à subida. Em estudos realizados no nosso grupo<sup>12,13</sup> foi constatada uma relação quadrática entre  $k_{\text{obs1}}$  e a concentração de imidazol. Essa correlação corrobora o envolvimento de duas moléculas de imidazol no estado de transição que representa a catálise básica geral do imidazol sobre o ataque nucleofílico do imidazol à carbonila do TCPO. Vale ressaltar que o passo limitante dessa etapa é a substituição da primeira molécula de fenol (2,4,6-triclorofenol) pela molécula de imidazol. A substituição da segunda molécula, que leva à formação da 1,1'-oxalildiimidazolida, ocorre rapidamente e não pode ser observado cineticamente. Somente em altas concentrações de peróxido de hidrogênio (acima de 20 mmol L<sup>-1</sup>) foi verificada uma dependência com  $k_{\text{obs1}}$ .<sup>12-14</sup> Mecanicamente, isso pode indicar que em altas concentrações de peróxido de hidrogênio este pode atacar diretamente o carbono carbonílico do éster. Também foi observada uma relação linear entre  $k_{\text{obs2}}$  e a concentração de peróxido de hidrogênio.<sup>12,13</sup> Isso representa o ataque do peróxido de hidrogênio à 1,1'-oxalildiimidazolida levando à formação de um intermediário perácido. Com base nos resultados resumidos acima foi proposto um esquema

mecanístico simplificado para a reação peróxi-oxalato com imidazol como catalisador básico nucleofílico (**Esquema 5**).



**Esquema 5:** Mecanismo simplificado para a reação peróxi-oxalato

No primeiro passo da sequência mecanística ocorre a substituição consecutiva dos dois grupos fenólicos pelo imidazol e a formação da 1,1'-oxalildiimidazolidina. No segundo passo, ocorre o ataque do peróxido de hidrogênio à 1,1'-oxalildiimidazolidina catalisada por imidazol, que leva à formação de um derivado perácido oxálico. A ciclização deste derivado, também catalisada por imidazol, forma o IAE, formulado aqui como sendo a 1,2-dioxetanodiona. Por fim este IAE interage com o ativador levando-o ao estado eletronicamente excitado que, ao decair ao estado fundamental emite luz.

### 1.2.2. Mecanismo de luminescência quimicamente induzida por intercâmbio de elétron (CIEEL)

Proposto inicialmente para explicar o fenômeno da quimiluminescência de certos peróxidos, o mecanismo CIEEL (“Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence”, ou seja, Luminescência Quimicamente Induzida por Intercâmbio de Elétron)<sup>15</sup> auxiliou na compreensão do passo de quimi-excitação do sistema peróxi-oxalato. Nesse estudo<sup>15</sup> foi verificado que havia emissão de luz da reação de termólise do peróxido difenoila na presença de DPA e que, as cinéticas eram de primeira ordem tanto com a concentração do peróxido quanto com a concentração de DPA, apesar deste não ser consumido na reação. Além do DPA, também foram realizados estudos cinéticos com o coroneno, perileno, naftaleno e rubreno. Tais compostos, ou seja, hidrocarbonetos aromáticos com baixos potenciais de oxidação foram batizados de ativadores catalíticos de quimiluminescência (ACT). Da dependência entre  $k_{obs}$  (constante de velocidade medidas através da emissão de luz) e a concentração dos

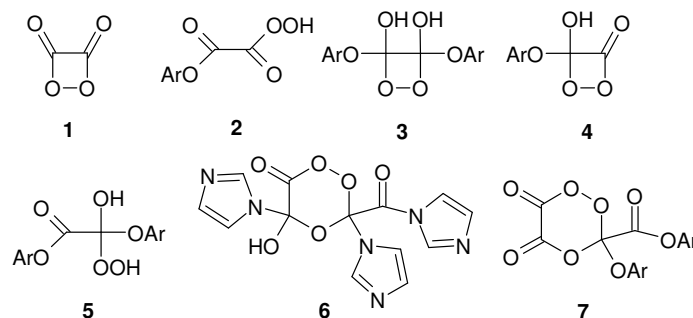




No entanto, dúvidas acerca do mecanismo CIEEL foram levantadas após os rendimentos quânticos da reação do peróxido de difenoila com perileno terem sido recalculados<sup>16</sup> obtendo-se um rendimento na ordem de  $10^{-5}$  E mol<sup>-1</sup>, em contraste com o rendimento determinado originalmente de 0,1 E mol<sup>-1</sup>.<sup>15</sup> Com isso, o sistema usado para formular o mecanismo CIEEL provou ter uma eficiência muito baixa levantando dúvidas quanto ao mecanismo.

### 1.2.3. Natureza do intermediário de alta energia (IAE)

Além dos mecanismos envolvidos no sistema peróxi-oxalato suscitarem dúvidas, a estrutura do IAE, cujo papel é fundamental no passo de quimi-excitação, também foi alvo de divergências e alguns intermediários foram propostos (1-7).



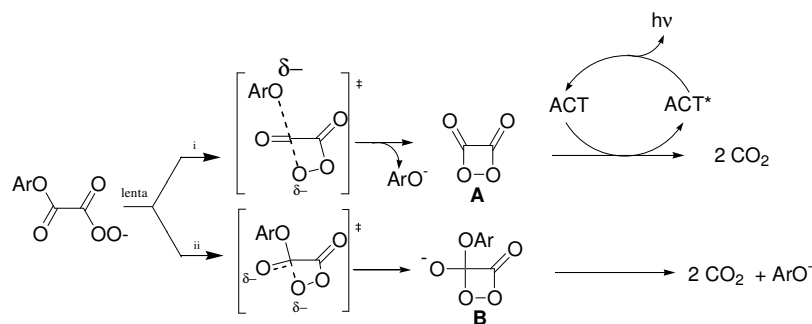
Rauhut<sup>11</sup> foi o primeiro a formular a 1,2-dioxetanodiona (**1**) como intermediário meta-estável e volátil ao estudar um sistema onde um fluxo de argônio, nitrogênio ou oxigênio era passado sobre uma solução contendo oxalato de bis(2,4-dinitrofenol) com peróxido de hidrogênio em ftalato de dimetila como solvente. O gás produzia quimiluminescência na presença de DPA ou rubreno.

O intermediário do tipo **4** foi proposto por Catherall,<sup>17</sup> ao estudar a reação de oxalato de bispentaclorofenol com peróxido de hidrogênio catalisado por salicilato na presença de DPA. Alvarez *et al.* propuseram um mecanismo baseando-se em estudos cinéticos no qual haveria dois intermediários (X e Y) que levariam à emissão de luz, mas que também haveria a possibilidade da transformação de X em Y, cujo passo formaria o intermediário Z. Nessa hipótese, eles propuseram que X seria um perácido do tipo **2** ou **5**, Z seria uma espécie similar a **3** porém com um hidrogênio substituindo um dos anéis e que Y seria **1** ou **4**.<sup>18</sup> Em estudos posteriores da reação de

TCPO com peróxido de hidrogênio, imidazol e DPA Orlovic *et al.* propuseram que seria provável um intermediário do tipo **4**.<sup>19</sup> Hadd *et al.* em estudos cinéticos com a 1,1'-oxalildiimidazolida propuseram um intermediário similar ao **4**, mas com imidazol no lugar do grupo OAr e também um do tipo **6**.<sup>20</sup> Lee *et al.* propuseram intermediários do tipo **2** e **7** a partir dos estudos com oxalato de bis(2,4-dinitrofenol) com peróxido de hidrogênio e perileno.<sup>21</sup>

Choksi *et al.* foram os primeiros a tentar obter uma evidência direta sobre a estrutura deste intermediário. Através do monitoramento da reação de oxalato de bis(2,6-difluorofenol) em acetonitrila/água (3:1) em ressonância magnética nuclear de <sup>19</sup>F foi proposto como intermediários um derivado de **2** e também um derivado de **4**.<sup>22</sup> Stevani *et al.* sintetizaram e caracterizaram o composto monoperóxi-oxalato de O,O-hidrogênio-4-clorofenila e não foi verificado emissão de luz, na presença dos ativadores DPA, rubreno e perileno. Com isso, os autores excluíram derivados similares do perácido **2** como IAE do sistema peróxi-oxalato.<sup>23</sup>

Silva<sup>24</sup> e Lang<sup>25</sup> efetuaram estudos cinéticos com derivados perácidos contendo diferentes substituintes no anel aromático e com isso obtiveram informações sobre o passo de ciclização, que resulta no IAE. Esse passo poderia ocorrer de duas formas: (i) de maneira concertada, onde a saída do grupo fenólico ocorreria simultaneamente ao ataque nucleofílico do percarboxilato levando à formação da 1,2-dioxetanodiona (**1**) (**Esquema 7A**) ou (ii) de maneira não-concertada onde levaria a formação de um derivado da 1,2-dioxetanodiona do tipo **4** (**Esquema 7B**).



**Esquema 7:** Possíveis caminhos para a formação do intermediário de alta energia na reação dos intermediários perácidos da reação peróxi-oxalato.

A correlação de Hammett das constantes de velocidades de decomposição de perácidos com diferentes substituintes forneceu  $\rho^- = 2,2 \pm 0,2$  levando a crer que a ciclização do perácido e a saída do grupo fenólico ocorrem simultaneamente (**Esquema 7A**). Com isso, esses resultados confirmam o envolvimento da 1,2-dioxetanodiona (**1**) como o IAE do sistema peróxi-oxalato.

Bos *et al.* realizaram experimentos de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  da reação de cloreto de oxalila marcado duplamente com  $^{13}\text{C}$ , peróxido de hidrogênio e o ativador DPA em diversas temperaturas (-80 à +20°C).<sup>26</sup> Baseando-se no deslocamento químico calculado para 1,2-dioxetanodiona (**1**) de 158,4 ppm, um pequeno singlete em 154,5 ppm foi atribuído à 1,2-dioxetanodiona (**1**) que foi então considerada o IAE da reação peróxi-oxalato. No entanto, há dúvidas quanto ao procedimento experimental utilizado, pois foi verificado que é improvável que ocorra o acúmulo do intermediário na presença do ativador. Para que isso ocorra, o ativador deve ser adicionado tardiamente.<sup>27</sup>

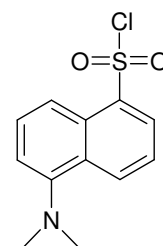
#### 1.2.4. Aplicações do sistema peróxi-oxalato

Entre as décadas de 1960 e 1970, Michael Mckay Rauhut, então empregado da empresa *American Cyanamid*, registrou patentes de diversos modelos de dispositivos que continham luz quimiluminescente.<sup>28-31</sup> Sobre as vantagens deste dispositivo Rauhut descreveu que poderia ser útil em lugares sem energia elétrica ou ainda em algumas situações de emergência.<sup>30,31</sup> Mais tarde, este dispositivo ficou conhecido como “light stick” e comercializado com o nome de Cyalume®. Na época houve patentes descrevendo variados modelos de dispositivos, inclusive, algumas registradas pela Marinha norte-americana.<sup>32-36</sup> O “light stick” nada mais é do que um bastão formado por um material flexível que contém dentro um segundo bastão facilmente quebrável. Dentro dos bastões estão os reagentes necessários para que ocorra a reação. Dentro de um dos tubos encontra-se peróxido de hidrogênio e uma base forte que irá agir como catalisador. No outro tubo, encontra-se um éster oxálico e o ativador. Ao dobrar o bastão, o tubo em seu interior se quebra e as duas soluções se misturam, ocorrendo a reação que leva à emissão de luz.<sup>37</sup> Dessa forma nascia a primeira aplicação do sistema peróxi-oxalato.

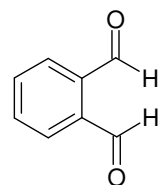
A reação peróxi-oxalato também é utilizada para a quantificação de determinados analitos. Juntamente com cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), análise por injeção de fluxo (FIA) e eletroforese capilar (EC), o sistema se mostrou muito seletivo e sensível na detecção de peróxido de hidrogênio, compostos fluorescentes (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) ou ainda compostos que não são naturalmente fluorescentes, mas que podem ser quimicamente derivatizados com cloreto de dansila, *o*-ftalaldeído, fluorescamina, entre outros.<sup>38,39</sup> A reação peróxi-oxalato apresenta a vantagem de ser realizada em pH 7, o que representa o pH ótimo para a maioria das reações enzimáticas e meios fisiológicos. A maior desvantagem desse sistema reside na insolubilidade dos reagentes utilizados em água, fato que requer o uso de solventes orgânicos.<sup>39</sup>

Como a reação peróxi-oxalato é sensível ao peróxido de hidrogênio é possível determinar indiretamente a concentração de um substrato que o produza via reação enzimática.<sup>38,40</sup> Em 1976 foi demonstrado pela primeira vez a detecção de peróxido de hidrogênio gerado enzimaticamente, utilizando-se o sistema peróxi-oxalato. Na ocasião foi usada a glicose oxidase imobilizada para converter glicose em peróxido de hidrogênio.<sup>41</sup> Além da glicose, outros analitos podem ser determinados indiretamente, entre eles destacam-se colesterol, lactose, formaldeído, ácido fórmico, L-amino-ácidos, poliaminas e acetilcolina.<sup>38,40</sup> Também foi verificado que é possível detectar peróxido de hidrogênio através da reação da 1,1'-oxalildiimidazolidina (intermediário da reação de peróxi-oxalato, na presença de um éster oxálico e imidazol) com um fluoróforo imobilizado em um polímero acrilato em um limite de detecção de 10 nM.<sup>42</sup>

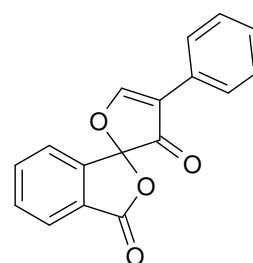
Como o sistema peróxi-oxalato juntamente com HPLC apresentou maior sensibilidade e seletividade do que os métodos de detecção por absorção e fluorescência na quantificação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), esse sistema é aplicado às amostras de extrato de óleo de xisto. Os compostos amino-HAP em amostras de xisto e carvão também são determinados por esse sistema.



Cloreto de dansila



o-ftalaldeído



Fluorescamina

Nitro-HAP, que não são fluorescentes, são detectados após a redução à amino-HAP.<sup>38</sup>

Dentre os compostos que necessitam ser derivatizados para a detecção, encontram-se os aminoácidos, ácidos carboxílicos, compostos carbonílicos, aminas e catecolaminas. Geralmente nesses casos é aplicada a técnica conhecida como “post-column detection”, onde ocorre uma mistura de reagentes (que podem ser derivatizantes ou não) antes de atingir o detector.<sup>43</sup> Para a quantificação dos aminoácidos usa-se comumente o cloreto de dansila, onde se consegue limites de detecção próximos à 1 fmol.<sup>38</sup> Dentre os compostos que necessitam ser derivatizados, a determinação de catecolaminas em materiais biológicos se destaca, pois estes compostos encontram-se em concentrações muito baixas e, portanto, é necessário um método sensível.<sup>39</sup> As catecolaminas desempenham um papel importante como neurotransmissores ou hormônios, e sua concentração na urina ou no sangue é usada como indicador de doenças como, por exemplo, a hipertensão.<sup>38</sup> O limite de detecção das catecolaminas é de 1 fmol.<sup>38</sup>

O sistema peróxi-oxalato também foi usado na determinação de N-metilcarbamatos em sucos de frutas. Esses compostos compreendem uma importante classe de pesticidas largamente utilizados na agricultura. Seus resíduos podem ser encontrados em vegetais e frutas, e representam um potencial perigo para os consumidores. A detecção é feita juntamente com HPLC e é necessário uma derivatização do pesticida com cloreto de dansila.<sup>44</sup>

Na detecção de drogas, o sistema peróxi-oxalato é utilizado juntamente com cromatografia líquida na determinação de estimulantes em amostras de cabelo humano. Além disso, o sistema em conjunto com HPLC foi usado na detecção de 3,4-metilenodioximetanfetamina (MDMA) e compostos correlatos em amostras de cabelos de pacientes tratados em unidades de dependentes químicos.<sup>39</sup> Fenóis de baixa massa molecular, como o 4-metilfenol, foram quantificados em amostras de urinas após extração e derivatização com cloreto de dansila, juntamente com HPLC.<sup>39</sup> Também vitaminas, como as homólogas à vitamina K (filoquinona, menaquinona-4 e menaquinona-7) têm sido determinadas usando “post-column detection”. Nesse método a vitamina K sofre irradiação UV para produção de peróxido de hidrogênio e um produto fluorescente ao mesmo tempo.<sup>45</sup> O sistema peróxi-oxalato também é

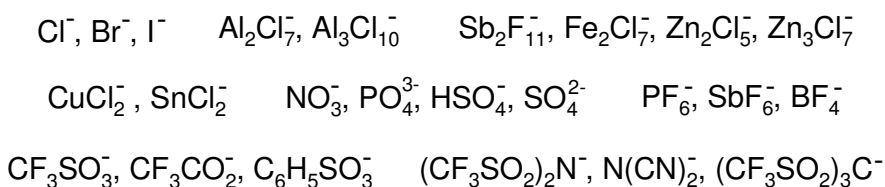
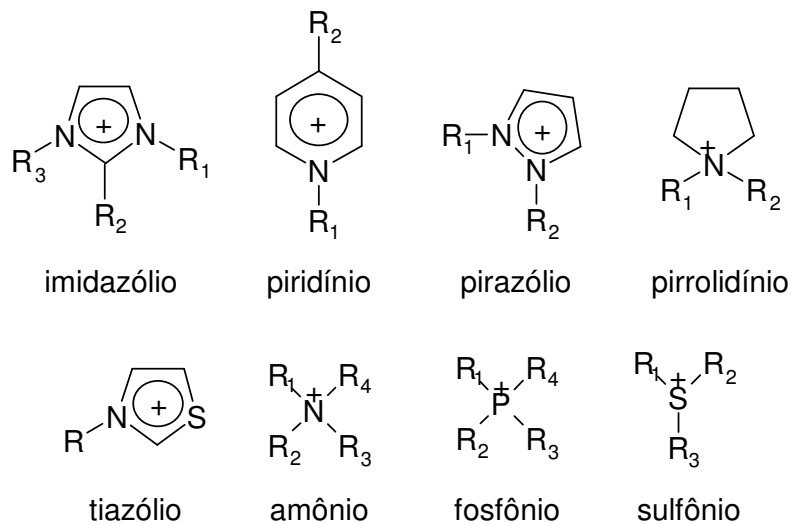
utilizado na detecção de estradiol, em amostras de plasma. Estradiol é extraído via extração líquido-líquido e derivatizado com cloreto de dansila.<sup>39</sup>

### **1.3. Líquidos iônicos**

Sal, na definição clássica, é um composto iônico produto da reação de um ácido com uma base.<sup>46</sup> Geralmente sais necessitam de altas temperaturas para fundirem: NaCl (801°C), KSCN (173,2 °C) e cloreto de piridínio (146°C). No entanto, um líquido iônico (LI), termo também usado para se referir a uma solução salina, é um sal fundido, cujo ponto de fusão é próximo da temperatura ambiente.<sup>47</sup>

O primeiro LI [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] (p.f. 13-14°C), reportado em 1914, foi formado pela neutralização de etilamina com ácido nítrico concentrado.<sup>48</sup> Desde então, a preparação e a utilização de tais compostos tem atraído o interesse de cientistas. No final da década de quarenta, observou-se a formação de um sistema iônico com baixa temperatura de ponto fusão resultante da reação de cloreto de alquilpiridínio com tricloreto de alumínio.<sup>49</sup> Na década de setenta iniciou-se a utilização de LI's como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solventes para diferentes reações.<sup>49</sup> Na década de oitenta foram sintetizados os sais obtidos da reação de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio, com temperaturas de fusão inferiores aos seus análogos contendo o cátion alquilpiridínio. Na década de noventa, misturas ternárias contendo cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, tricloreto de alumínio e um halogeneto de alquilalumínio foram introduzidas como solventes para reações.<sup>49</sup>

A maioria dos LI's apresenta um cátion orgânico e um ânion inorgânico e poliatômico (**Esquema 8**). Como existe uma variedade grande de cátions e ânions, o número potencial de líquidos iônicos é enorme.<sup>50</sup> Em 2008 foi estimado a existência de pelo menos 10<sup>6</sup> líquidos iônicos que podem ser preparados facilmente em laboratórios em contraste aos cerca de 1000 solventes orgânicos existentes.<sup>51</sup> Dessa forma, facilmente pode-se descobrir um novo líquido iônico, mas determinar suas propriedades físico-químicas é mais complicado.<sup>50</sup>



**Esquema 8:** Principais cátions e ânions constituintes de líquidos iônicos

### 1.3.1. Propriedades dos líquidos iônicos

Considerando o grande número de líquidos iônicos e suas vastas aplicações é difícil generalizar suas propriedades e notar as tendências em seu uso. Algumas vezes os autores enfatizam as diferenças e não as similaridades.<sup>52</sup> Apesar disso, algumas propriedades em comum podem ser resumidas e são mostradas a seguir.

O ponto principal dos líquidos iônicos é que estes compostos são constituídos por íons e o ponto de fusão tem que ser menor de 100°C. Também possuem pressão de vapor negligenciável e conseqüentemente não são inflamáveis,<sup>52</sup> apesar de ser possível a destilação sob baixa pressão à 200 e 300°C.<sup>53</sup> Devido à essas características, os LI's são vistos como alternativas "verdes" aos solventes orgânicos. Inicialmente LI's foram considerados com baixa toxicidade e biodegradabilidade.<sup>52</sup> Apesar da questão da biodegradabilidade de LI's ainda não ter sido muito explorada, sabe-se que LI's que apresentam halogênios, cadeias ramificadas, especialmente com nitrogênio terciário ou carbono terciário, grupos nitro, nitroso, azo e arilamina, compostos

policíclicos e heterocíclicos e ainda éteres alifáticos apresentam resistência à biodegradação aeróbica.<sup>54</sup>

A maioria dos líquidos iônicos apresenta alta estabilidade térmica, geralmente acima de 350°C. Essa estabilidade pode ser atribuída ao tamanho e a flexibilidade conformacional que apresentam os íons envolvidos.<sup>55</sup> Possuem ampla e estável janela eletroquímica, permitindo a eletrodeposição de metais menos nobres como alumínio<sup>56</sup>, e alcalinos como lítio, sódio e potássio<sup>57</sup>, que não podem ser obtidos por meio aquoso. Também possuem boa condutividade elétrica, apesar desta característica ser afetada por inúmeros fatores como a viscosidade, a densidade, o tamanho do íon, deslocalização de carga no ânion e agregações<sup>58</sup>. Comumente são mais densos e viscosos que a maioria dos solventes orgânicos e a água, fato que dificulta em processos que necessitam de agitação.<sup>52</sup>

A polaridade talvez seja um dos fatores mais discutidos nos LI's, uma vez que os estudos dessa propriedade possibilitam caracterizar os efeitos do solvente em reações químicas. No entanto, a dificuldade em se determinar empiricamente parâmetros de polaridades desses compostos reside em encontrar uma sonda que seja solúvel nesses compostos.<sup>52</sup> As tensões superficiais de LI's geralmente são menores do que da água e de alguns sais inorgânicos fundidos. Também foi verificado que a tensão superficial dos sais de 1-alkil-3-metilimidazólio aumenta com a diminuição do tamanho da cadeia alquílica no cátion imidazólio.<sup>59</sup>

Apesar de interações coulombianas serem dominantes entre os íons, considerar apenas essas interações no caso dos LI's é restritivo e não se mostrou adequado para explicar alguns resultados. Por isso, deve-se levar em conta outras interações moleculares, como por exemplo, as ligações de hidrogênio, interações  $\pi$ - $\pi$  entre anéis aromáticos, e forças de van der Waals entre as cadeias alifáticas.<sup>52</sup>

Outra característica interessante dos LI's é sua organização estrutural supramolecular. Simulações moleculares baseadas em LI's do tipo 1,3-dialquilimidazólio mostraram evidências de agregados do lado da cadeia alquílica dos cátions em LI's. Isso confirma a existência de um domínio hidrofílico que é formado pela cabeça dos grupos de cátions e ânions e um domínio não polar formado pelas cadeias alquílicas dos cátions imidazólio.<sup>60</sup>



Foi verificado que LI's exibem propriedades de solvatação e coordenação que dependem da natureza do cátion e ânion presentes. Estudos em espectrometria de massa de agregados supramoleculares revelaram uma escala de força de interação entre o cátion e o ânion. Utilizando o 1-butil-3-metilimidazólio e diferentes ânions, montou-se uma escala onde as espécies estão bem próximas:  $[\text{CF}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{Br}^-]$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2^-]$  e  $[\text{BF}_4^-]$  e outra onde o ânion tem pouca interação com o cátion imidazólio:  $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ ,  $[\text{PF}_6^-]$  e  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ .<sup>61</sup>

### 1.3.2. Aplicações de líquidos iônicos

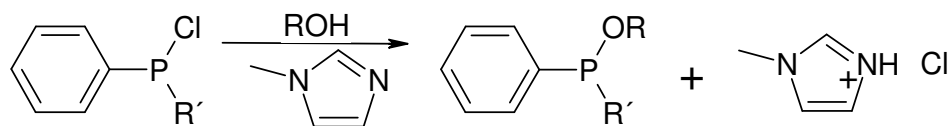
Líquidos iônicos vêm sendo usados como meio reacional em diversas reações de sínteses orgânicas,<sup>62-66</sup> em eletroquímica,<sup>67,68</sup> como solvente para extração líquido-líquido,<sup>69</sup> cromatografia,<sup>70,71</sup> entre outros. No entanto, esses compostos também podem influenciar no produto de uma síntese orgânica. Um exemplo disso é o estudo da reação de tolueno com ácido nítrico realizada no meio de LI's.<sup>72</sup> Nesse estudo a reação foi procedida em diferentes líquidos iônicos, todos com o cátion 1-butil-3-metilimidazólio, porém com diferentes contra-íons. Para cada contra-íon a reação ocorreu de uma forma: com  $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$  ocorreu a nitração do tolueno, com  $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-]$  ocorreu a oxidação da cadeia lateral do tolueno a ácido benzóico e com  $(\text{Cl}^-)$  ocorreu a halogenação.

Além disso, LI também pode alterar a velocidade de uma reação. Em um estudo de oxidação aeróbia em meio de LI's foi reportado o efeito de aceleração na reação de transferência de elétron. Essa oxidação ocorre por uma transferência de elétron de um metal complexo para uma molécula de oxigênio, que é transformado em ânion radical como intermediário, podendo este ser estabilizado por um ácido.<sup>73</sup> O efeito da aceleração dessa transferência de elétron em meio de LI foi sugerido com base na estabilização do radical ânion do oxigênio por coordenação com o hidrogênio ácido do carbono 2 do cátion imidazólio. Nesse estudo foram utilizados LI's com diversos ânions, e determinou-se que a velocidade de oxidação foi dependente do ânion e apresentou a ordem decrescente de  $\text{SbF}_6^- > \text{PF}_6^- > (\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^- \sim \text{BF}_4^- > \text{Cl}^-$ . Essa ordem reflete a relativa acidez do hidrogênio-C2 do anel do cátion imidazólio, onde a escala de acidez é dependente da ligação de hidrogênio entre o próton-C2 e o

ânion do líquido iônico. Ânions mais básicos, como [Cl] podem ser mais fortemente coordenados com o próton-C2 do cátion via ligação de hidrogênio, diminuindo assim a acidez do próton.<sup>74</sup>

Além disso, LI's também são sintetizados especificamente para uma determinada aplicação e são chamados em inglês de "task-specific".<sup>75</sup> Entre as aplicações, destaca-se a área de catálise e nesse sentido foram incorporados, tanto no cátion quanto no ânion, grupos funcionais que possuem interações catalíticas específicas. Também foram reportados alguns LI's contendo metais, sendo que o metal pode agir como catalisador.<sup>75</sup> Líquidos iônicos quirais foram sintetizados, apesar do sucesso em reações enantioseletivas serem raras.<sup>75</sup>

A aplicação industrial possivelmente mais conhecida é o processo BASIL<sup>®</sup> (**b**iphasic **a**cid **s**cavenging **u**tilizing **i**onic **l**iquids) da BASF (**Esquema 9**). Esse processo consiste na formação da alcoxifenilfosfina, um precursor utilizado na produção de fotoiniciadores que são usados na cura de revestimentos e de tintas por exposição de luz UV. No processo BASIL<sup>®</sup>, o 1-metilimidazol é utilizado para remover o ácido formado como subproduto resultando no líquido iônico cloreto de 1-metilimidazólio. Os métodos convencionais resultam em sais sólidos, causando problemas em uma produção de larga escala. Com essa nova tecnologia o sal líquido pode ser facilmente manuseado e também reciclado.<sup>51,75</sup>



**Esquema 9:** Processo BASIL<sup>®</sup>

## **2.Objetivos**

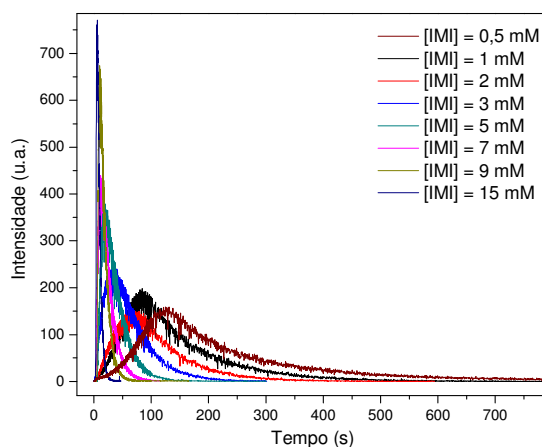
O primeiro objetivo desse trabalho é a adaptação da reação peróxi-oxalato em meio aquoso. Como a reação ainda não foi procedida nesse meio com sucesso, esse estudo poderá contribuir no sentido de ampliar os usos do sistema peróxi-oxalato em aplicações analíticas. Para a adaptação da reação ao meio aquoso escolheu-se o tampão fosfato como catalisador. A partir de estudos cinéticos da intensidade de emissão de luz será possível investigar o papel catalisador do fosfato na reação peróxi-oxalato em meio aquoso.

O segundo objetivo é a utilização de líquidos iônicos como solventes para a reação peróxi-oxalato. Esses sais, considerados solventes “verdes”, são mais viscosos e polares que os solventes orgânicos comumente utilizados nessa transformação. A determinação dos rendimentos quânticos utilizando vários ativadores possibilitará a definição do mecanismo de quimi-excitação da reação peróxi-oxalato em meios de líquidos iônicos.

### 3. Resultados

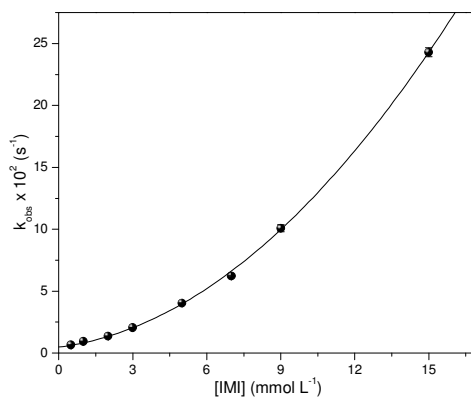
#### 3.1. Sistema peróxi-oxalato em 1,2-dimetóxietano

Inicialmente realizou-se experimentos cinéticos com a reação peróxi-oxalato em 1,2-dimetóxietano (DME), na presença do éster TCPO, peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e do ativador DPA, na faixa de concentração de imidazol (IMI) de 0,5 à 15 mM. O objetivo desse estudo foi conhecer o sistema peróxi-oxalato em DME. A escolha do DME deve-se à sua miscibilidade em água e em líquidos iônicos, meios propostos para realizar a reação peróxi-oxalato. Desses experimentos obtiveram-se curvas cinéticas de emissão de luz cujo decaimento foi ajustado com uma equação monoexponencial (**Figura 2**).



**Figura 2:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão da reação de TCPO ( $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e DPA ( $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em diferentes concentrações de imidazol ( $0,5\text{-}15 \text{ mmol L}^{-1}$ ) à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  em DME.

A partir das curvas cinéticas da intensidade de emissão (**Figura 2**) foram calculadas as constantes de velocidades observadas ( $k_{\text{obs}}$ ) às quais foram relacionadas com a concentração de imidazol (**Figura 3**).



**Figura 3:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) com a concentração de imidazol em DME.  $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[DPA] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[IMI] = 0,50 - 15 \text{ mmol L}^{-1}$ . O ajuste foi feito usando a equação  $k_{obs} = y_0 + k_1[IMI] + k_2[IMI]^2$ , onde:  $y_0 = 0,005 \pm 0,001 \text{ s}^{-1}$ ;  $k_1: 2,5 \pm 0,3 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$  e  $k_2: 870 \pm 40 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $R = 0,99$ .

Da dependência de  $k_{obs}$  com a concentração de imidazol foi possível traçar uma relação quadrática cujos valores estão descritos na legenda (**Figura 3**). Valores semelhantes para  $k_1$  e  $k_2$  foram determinados anteriormente pelo grupo para a reação peróxi-oxalato em acetato de etila<sup>13</sup>, onde se traçou a relação  $k_{obs} = k_1[IMI] + k_2[IMI]^2$ , sendo  $k_1 = 3,2 \pm 0,6 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$  e  $k_2 = 900 \pm 100 \text{ mol}^{-2} \text{ L}^2 \text{ s}^{-1}$ . No presente estudo não foi possível traçar a dependência entre imidazol e  $k_{obs}$  sem o valor de  $y_0$ , apesar desse apresentar um valor baixo. Esse parâmetro poderia indicar reação na ausência de imidazol. Para investigar esse ponto efetuou-se experimentos na ausência de imidazol e não foi verificada emissão de luz nessas condições. Diante disso, e como os valores determinados de  $k_1$  e  $k_2$  foram similares aos calculados anteriormente em acetato de etila, concluiu-se que DME seria um meio adequado para realizar a reação peróxi-oxalato.

### ***3.2. Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso com tampão fosfato***

Com o objetivo de conhecer o sistema peróxi-oxalato na mistura binária DME/tampão foram realizados experimentos de absorção e de emissão de luz na presença da solução tampão fosfato de sódio em pH's 5, 6, 7, 8 e 9. Posteriormente, foi verificado que em concentrações altas do tampão fosfato de sódio havia turvação

da solução. Essa dificuldade foi superada com a utilização da mistura DME/tampão de fosfato de tetrabutylamônio em pH's 6, 7 e 8.

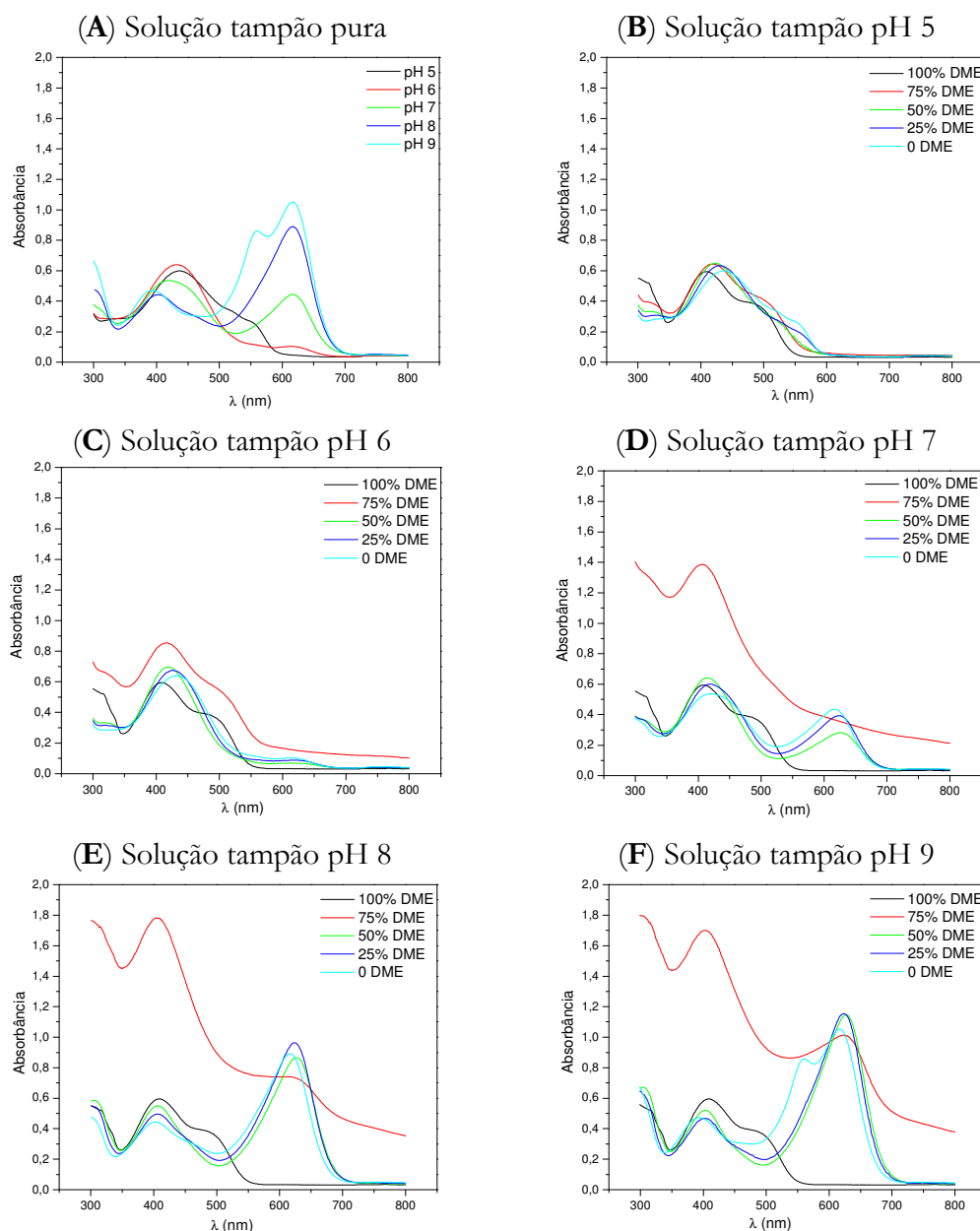
### 3.2.1. Ajuste das condições experimentais para as medidas cinéticas do sistema peróxi-oxalato em meio de tampão fosfato

Com o intuito de estudar o sistema peróxi-oxalato na mistura DME/tampão, buscou-se averiguar se haveria mudança de pH em diferentes proporções da mistura. Para isso, realizou-se experimentos de absorção de UV-Vis de um indicador universal<sup>76</sup> (que corresponde à mistura de três indicadores: azul de bromotimol, vermelho de metila e fenolftaleína) na presença do tampão fosfato de sódio pH's 5, 6, 7, 8 e 9 nas proporções de DME/tampão 100/0; 75/25; 50/50; 25/75 e 0/100 (v/v) (**Figura 4**). Em todos os experimentos foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  da solução do indicador e a concentração de todas as soluções estoques dos tampões foi de 30  $\text{mmol L}^{-1}$ . Como o estudo foi realizado em diversas proporções de DME/tampão, o volume adicionado da solução tampão sofreu alteração bem como a concentração final. Entretanto, essa mudança de concentração não invalidou as comparações entre os espectros, uma vez que o objetivo do estudo foi verificar uma possível mudança de pH em diferentes volumes de DME.

Os espectros de absorção UV-vis do indicador universal na presença de somente as soluções tampões fosfato de sódio pH's 5, 6, 7, 8 e 9 (**Figura 4A**) foram repetidos juntamente com demais espectros, para efeito de comparação, e foram representados como "0 DME". Também foram mostrados os espectros do indicador universal na presença de uma única solução tampão em um determinado pH, mas em diferentes proporções com DME (**Figura 4B-F**). Os espectros em 100% DME foram obtidos adicionando-se o indicador universal em DME, ou seja, estas soluções não contém tampão fosfato.

Para os espectros somente com tampão (**Figura 4A**), notou-se duas regiões onde as absorbâncias foram maiores, uma próxima de 400 nm e outra na região de 600 nm. Nos espectros com os tampões pH's 5 e 6 (**Figura 4B e C**), nas quantidades de 0, 25 e 50% de DME observou-se uma banda em torno de 400 nm, sendo que, os pontos de maior valor de absorbância dessas bandas não apresentaram uma mudança

significativa. Comparando os espectros na presença das soluções tampão pH's 7 e 8 (Figura 4D e E) nas quantidades de 0, 25 e 50% de DME observou-se bandas em torno de 400 nm e de 600 nm.

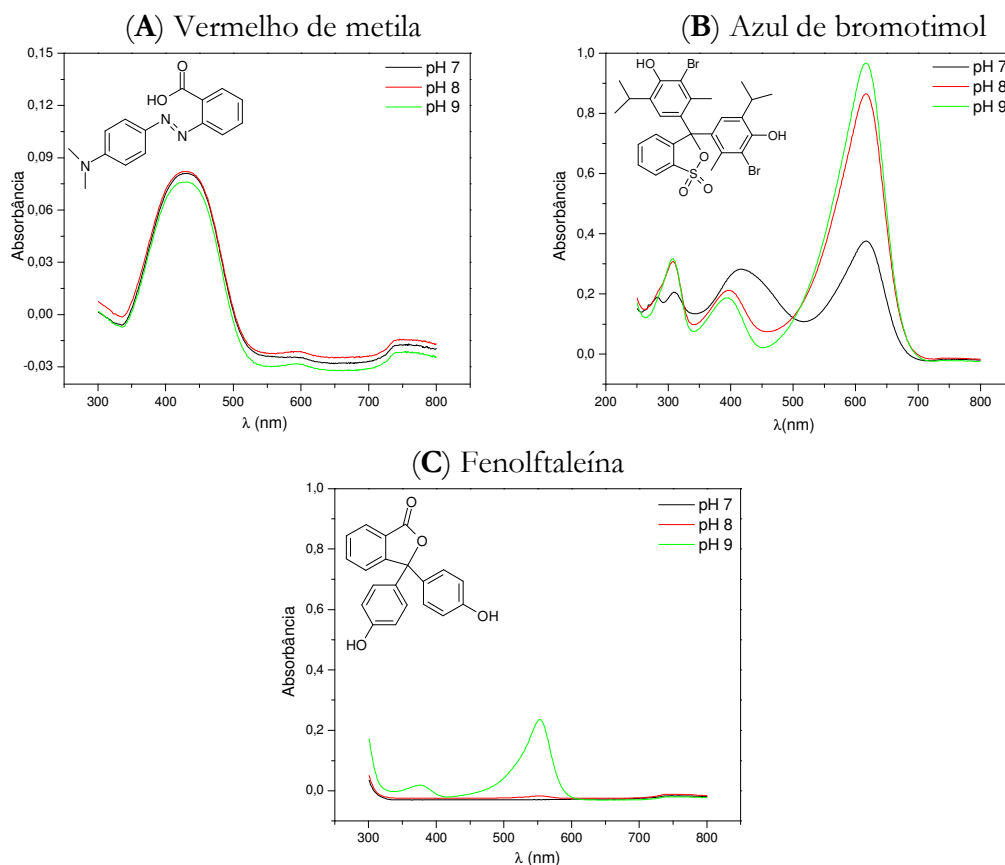


**Figura 4:** Espectros de absorção UV-Vis do indicador universal na presença de solução tampão fosfato de sódio (pH's 5, 6, 7, 8 e 9) e DME. [vermelho de metila]<sub>estoque</sub> = 0,45 mmol L<sup>-1</sup>; [azul de bromotimol]<sub>estoque</sub> = 0,80 mmol L<sup>-1</sup>; [fenolftaleína]<sub>estoque</sub> = 3,14 mmol L<sup>-1</sup> e [tampão]<sub>estoque</sub> = 30 mmol L<sup>-1</sup>.

Para o espectro na presença somente do tampão pH 9, ou seja, “0 DME” (Figura 4F) houve uma banda em torno de 550 nm. Tal banda não foi observada nos

demais espectros na presença desse mesmo tampão. Em todos os espectros na presença de 75% de DME (**Figura 4B-F**) observou-se o fenômeno de espalhamento da luz devido à turvação da solução, podendo indicar que houve a precipitação do fosfato nesse meio rico em solvente orgânico.

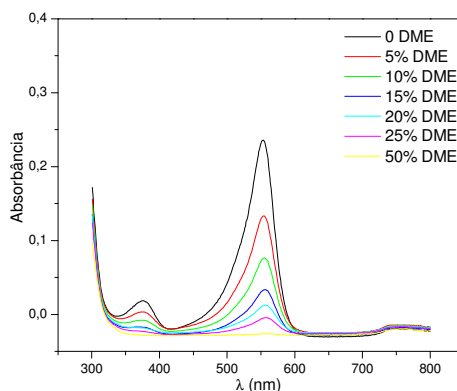
Neste momento pareceu essencial investigar qual indicador, entre os três presentes, foi o responsável pela banda em torno de 550 nm cuja absorbância teve uma mudança significativa na presença do tampão pH 9. Como não foi observado uma banda nessa região nos espectros com os tampões pH's 5 e 6, os indicadores vermelho de metila, azul de bromotimol e fenolftaleína foram utilizados com os tampões pH's 7, 8 e 9 (**Figura 5**). Nestes experimentos foram adicionados 100  $\mu$ L de cada indicador separadamente cujas concentrações foram as mesmas utilizadas para o preparo da solução do indicador universal.



**Figura 5:** Espectros de absorção UV-Vis dos indicadores **(A)** vermelho de metila; **(B)** azul de bromotimol e **(C)** fenolftaleína na presença de solução tampão fosfato de sódio pH's 7, 8 e 9. [vermelho de metila]<sub>estoque</sub> = 0,45 mmol L<sup>-1</sup>; [azul de bromotimol]<sub>estoque</sub> = 0,80 mmol L<sup>-1</sup>; [fenolftaleína]<sub>estoque</sub> = 3,14 mmol L<sup>-1</sup> e [tampão]<sub>estoque</sub> = 30 mmol L<sup>-1</sup>.



Os espectros do indicador vermelho de metila na presença dos tampões pH's 7, 8 e 9 (**Figura 5A**) apresentaram apenas uma banda em 400 nm, cuja absorbância não variou significativamente entre os espectros com os tampões nos pH's estudados. Os espectros do azul de bromotimol com os tampões pH's 7, 8 e 9 (**Figura 5B**) apresentaram uma banda em 600 nm e observou-se uma diferença significativa de absorbância entre os espectros do pH 7 com os demais pH's 8 e 9. Para esse indicador, foram realizados experimentos de absorção UV-Vis com os tampões pH's 7, 8 e 9 e DME nas quantidades de 5, 10, 15, 20, 25 e 50% e não foi verificado mudança significativa, tanto nas regiões das bandas, como nas suas absorbâncias. Somente no espectro da fenolftaleína com tampão pH 9 (**Figura 5C**), observou-se a banda em 550 nm. Então, realizou-se experimentos de absorção UV-Vis com fenolftaleína e tampão pH 9 nas quantidades de DME de 5, 10, 15, 20, 25 e 50% para verificar se haveria a mudança de absorbância da banda em 550 nm (**Figura 6**). Não foi utilizada a quantidade de 75% de DME, pois foi constatado turvação do sistema nessa mistura.



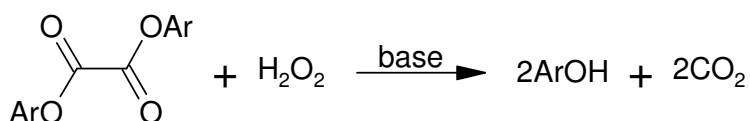
**Figura 6:** Espectro de absorção de UV-Vis da fenolftaleína na presença da mistura DME/tampão fosfato de sódio pH 9 em diversas proporções.  $[\text{fenolftaleína}]_{\text{estoque}} = 3,14 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{tampão}]_{\text{estoque}} = 30 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Nos espectros de fenolftaleína com o tampão pH 9 (**Figura 6**) observou-se a diminuição da banda em 550 nm à medida que se aumentou a quantidade de DME, até desaparecer completamente em um sistema 50% DME 50% tampão. Esse comportamento pode indicar que, nessas condições, há mudança de pH do sistema com a adição de DME. A mudança no pH se deu provavelmente porque o tampão fosfato pH 9 está fora da faixa de tamponamento. Comumente, a faixa de valor de

pH da solução onde o tamponamento é efetivo é  $1 \pm pK_a$  e neste caso o  $pK_{a2}$  do fosfato é igual à 7,21.<sup>76</sup>

Uma mudança no valor do pH no sistema acarretaria em imprecisões nos cálculos das concentrações das espécies de fosfato, cujo papel catalisador é o objetivo deste trabalho. Por esse motivo não se utilizou o tampão fosfato pH 9 nos experimentos seguintes. Também não foram realizados mais experimentos na presença do tampão fosfato pH 5, pois as cinéticas na presença desse tampão foram muito lentas e apresentaram baixas intensidade de luz, mesmo nas condições de máxima sensibilidade do espectrofluorímetro.

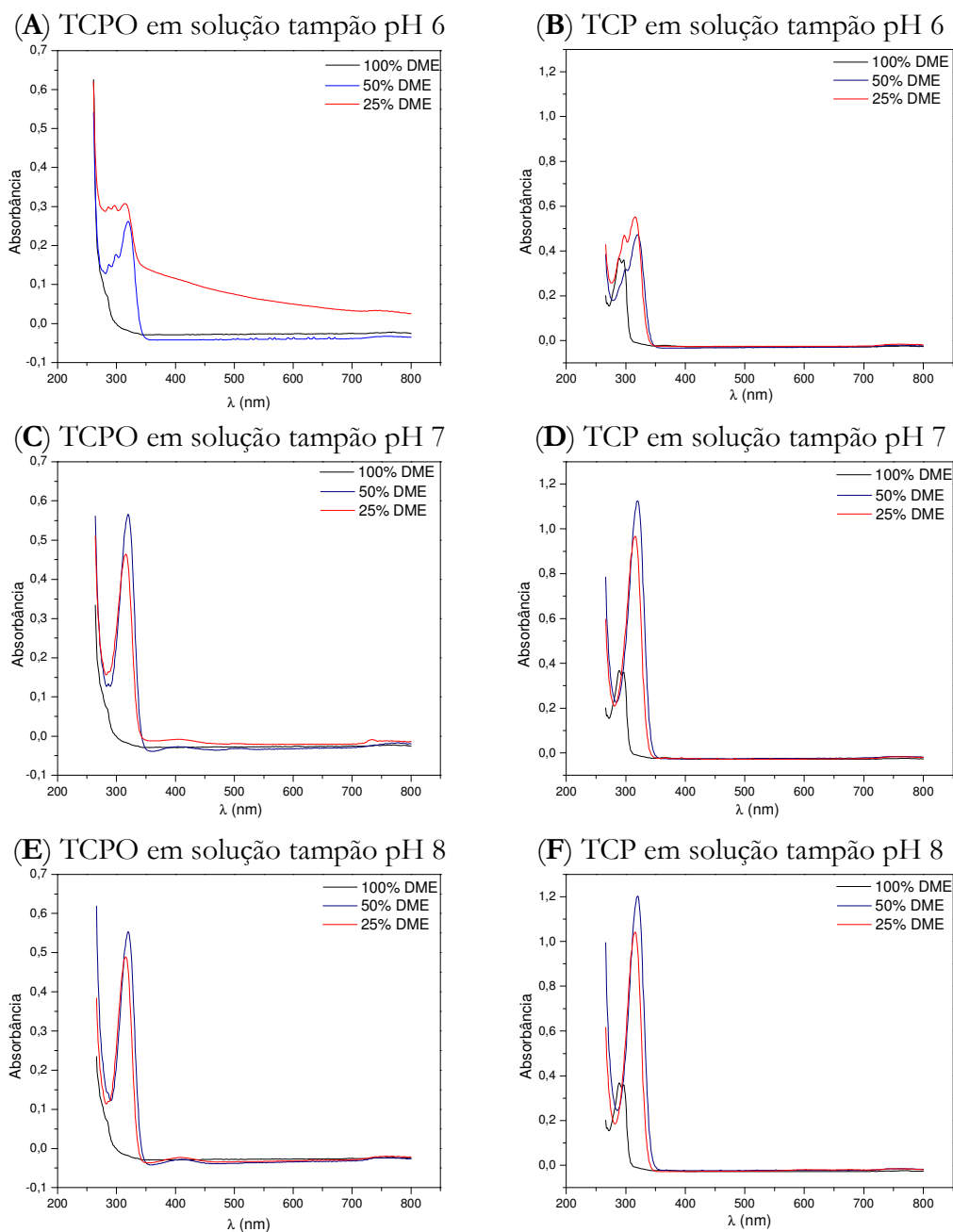
Adicionalmente foi investigada a influência da presença do tampão sobre o reagente TCPO e também sobre o correspondente fenol liberado, TCP. Buscou-se, também, elucidar a melhor proporção de DME/tampão (50/50 ou 25/75 v/v) a ser utilizada. Para isso foram realizados experimentos de absorção de UV-Vis com TCPO e TCP na presença dos tampões fosfato de sódio pH's 6, 7 e 8 nas proporções de DME/tampão 25/75, 50/50 e 100/0 (v/v) (**Figura 7**). A concentração final de TCP foi o dobro da concentração de final de TCPO, pois quando o TCPO sofre hidrólise ou peridrólise, este libera 2 fenóis (**Esquema 10**).



**Esquema 10:** Representação simplificada da reação peróxi-oxalato na ausência do ativador.

No experimento referente ao espectro de TCPO na presença do tampão pH 6 (**Figura 7A**) com 25% de DME houve turvação da solução com a adição de TCPO. Essa turvação deve ter ocasionado o espalhamento da luz resultando em um espectro que não retorna a linha base. Para os espectros de TCPO na presença de tampão pH 6 com 50% de DME (**Figura 7A**), e de tampão pH 7 com 25% e 50% de DME (**Figura 7C**) e também na presença de tampão pH 8 com 25% e 50% de DME (**Figura 7E**) observou-se uma banda em torno de 320 nm que não foi observada no espectro de TCPO com 100% DME. Apesar dessa banda ocorrer na presença dos três tampões, na presença do tampão pH 6 a absorvância ficou em torno de 0,25,

enquanto que na presença dos tampões pH's 7 e 8, as absorbâncias ficaram próximas de 0,5.



**Figura 7:** Espectro de absorção UV-Vis de TCPO e TCP na presença de soluções tampão fosfato de sódio pH's 6, 7 e 8. [tampão]<sub>estoque</sub> = 30 mmol L<sup>-1</sup>; [TCPO] = 0,10 mmol L<sup>-1</sup> e [TCP] = 0,20 mmol L<sup>-1</sup>.

No espectro de TCP em 100% DME observou-se uma banda em 296 nm (**Figura 7B, D e F**). No entanto, nos espectros de TCP na presença de tampão pH's 6, 7 e 8 com 25% e 50% de DME notou-se uma banda em 320 nm com absorbância

em torno de 0,5 na presença do tampão pH 6 e absorvância de aproximadamente 1,1 na presença dos tampões pH's 7 e 8.

Como a banda em 296 nm referente ao TCP (encontrada no espectro na ausência de tampão) não foi observada em nenhum dos espectros de TCPO, não houve evidência que, nessas condições, houve formação de TCP. No entanto, notou-se que tanto nos espectros do TCPO quanto nos espectros de TCP na presença de tampão, há o aparecimento de uma banda em 320 nm. Tendo em vista que o valor de  $pK_a$  do TCP é 6,1077, essa banda pode ser atribuída ao fenolato, ou seja, ao TCP desprotonado. Isso também explicaria porque em tampões pH's 7 e 8 essa banda apresentou uma maior absorvância comparada ao espectro com tampão pH 6, pois nesses pH's a concentração do fenolato é maior. Diante disso pôde-se sugerir que, nos meios aquosos estudados, ocorreu uma hidrólise rápida do TCPO levando ao TCP e que este no meio onde o  $pH > 6$  existe principalmente na sua forma desprotonada (fenolato).

Em relação à escolha da proporção mais adequada entre DME e tampão a ser utilizada, concluiu-se em usar 50% DME e 50% tampão, já que em 25% DME houve turvação na presença de tampão pH 6. Desta forma, concluiu-se que estas condições estariam adequadas para proceder a reação peróxi-oxalato e então, passou-se a realizar ensaios visando esclarecer o papel do catalisador fosfato na reação.

### 3.2.2. Estudos cinéticos em tampão fosfato de sódio

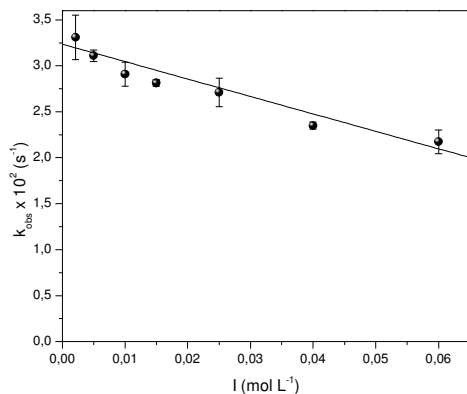
Efetuuou-se experimentos cinéticos da intensidade de emissão da reação peróxi-oxalato em meio de DME/tampão, pH 8 (2/1 v/v), com TCPO,  $H_2O_2$  e PPO para verificar o efeito da força iônica sobre a cinética da reação. Deve-se ressaltar que esse estudo foi efetuado em proporção de DME/tampão (2/1 v/v) porque foi realizado anteriormente à constatação de que a melhor proporção a se trabalhar de DME/tampão é de 1/1 (v/v). O ativador PPO foi utilizado devido à sua solubilidade em água, característica pouco comum entre os ativadores mais usados, como o DPA. Para verificar o efeito da força iônica foram realizadas cinéticas da reação com diferentes forças iônicas ( $I$ , 0,0021 – 0,06 mol  $L^{-1}$ ) que foram relacionadas com  $k_{obs}$  (**Figura 8**). O ponto de menor valor de força iônica (0,0021 mol  $L^{-1}$ ) representa a

força iônica do tampão fosfato de sódio pH 8 na concentração de 0,25 mmol L<sup>-1</sup>. Para os demais pontos, a força iônica foi ajustada adicionando-se NaCl, cuja quantidade foi calculada a partir da **Equação 1**.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2$$

$c_i$  = concentração molar do íon  $i$   
 $z_i$  = carga do íon  $i$

### Equação 1



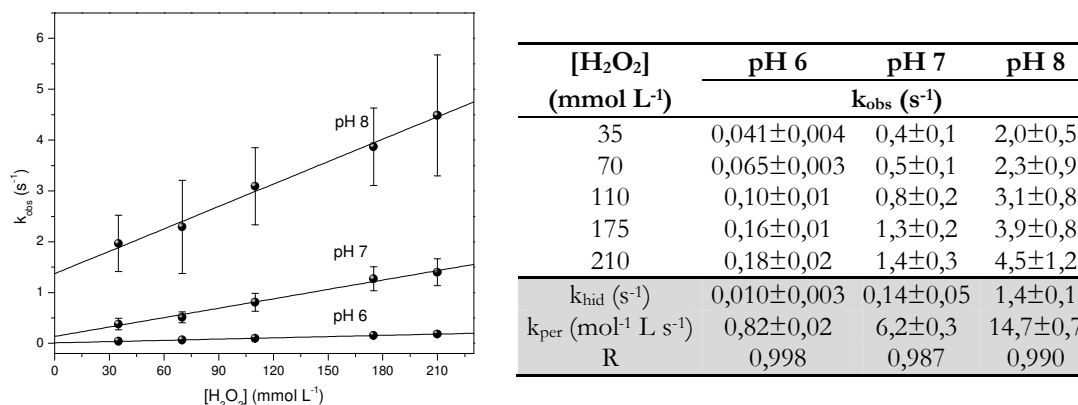
I (mol L <sup>-1</sup> )	k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>2</sup>
0,0021	3,31±0,24
0,005	3,11±0,06
0,01	2,91±0,13
0,015	2,81±0,03
0,025	2,71±0,15
0,04	2,35±0,04
0,06	2,17±0,13

**Figura 8:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) com a força iônica. [TCPO] = 0,10 mmol L<sup>-1</sup>; [PPO] = 10,0 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 70 mmol L<sup>-1</sup>; [tampão fosfato de sódio] (pH 8) = 0,25 mmol L<sup>-1</sup>. DME/tampão 2/1 (v/v). O ajuste foi feito usando regressão linear  $k_{obs} = y_0 + k[I]$  onde:  $y_0 = 0,0323 \pm 0,0006$  s<sup>-1</sup>;  $k = -0,190 \pm 0,022$  mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup>,  $R = 0,92$ .

A constante de decaimento da intensidade de emissão mostrou decréscimo linear com a força iônica do meio (**Figura 8**). Para uma variação da força iônica de quase 30 vezes (de 0,0021 à 0,06 mol L<sup>-1</sup>),  $k_{obs}$  variou inversamente somente cerca de 1,5 vezes (de  $3,31 \times 10^2$  à  $2,17 \times 10^2$  s<sup>-1</sup>). Uma explicação para esse fenômeno seria que com o aumento da força iônica há diminuição no coeficiente de atividade destes íons em solução, ou seja, os íons presentes na reação, como as espécie fosfato e também o peróxido de hidrogênio desprotonado (os quais se espera que participem do passo lento da reação) formam aglomerados, ou ainda, são solvatados. Como esse fenômeno diminuiria o coeficiente de atividade dos íons, também diminuiria a sua atividade, conseqüentemente diminuiria a velocidade da reação.

No sentido de investigar o papel catalisador do fosfato, foram realizados experimentos cinéticos da intensidade de emissão da reação peróxi-oxalato com TCPO, PPO e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio de DME/tampão (50/50 v/v) nos pH's 6, 7 e 8.

Efetuuou-se a variação da concentração de  $H_2O_2$ , na faixa de 35-210  $mmol L^{-1}$  e as constantes de velocidade obtidas do decaimento da intensidade de emissão de luz ( $k_{obs}$ ) foram correlacionadas com a concentração de  $H_2O_2$  (**Figura 9**).

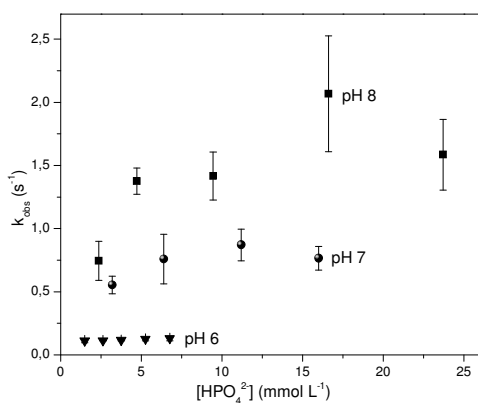


**Figura 9:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) com a concentração de  $H_2O_2$  na reação com TCPO.  $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[PPO] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 35 - 210 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{tampão fosfato de sódio}]$  (pH's 6, 7 e 8) =  $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . DME/tampão 50/50 (v/v). O ajuste foi feito usando regressão linear  $k_{obs} = k_{hid} + k_{per}[H_2O_2]$ .

Foi observada uma dependência linear entre a concentração de  $H_2O_2$  e  $k_{obs}$  em meio de DME/tampão fosfato de sódio nos pH's 6, 7 e 8 com TCPO (**Figura 9**). Notou-se que há um aumento de  $k_{obs}$  com o aumento da concentração de  $H_2O_2$  para os três pH's estudados. Da regressão linear traçada, o intercepto ou constante de hidrólise ( $k_{hid}$ ) corresponde à reação na ausência de  $H_2O_2$ , e o coeficiente angular ou constante de peridrólise ( $k_{per}$ ) refere-se à reação onde há a participação do  $H_2O_2$ . Foram constatados valores maiores para  $k_{per}$  do que para  $k_{hid}$  para cada tampão. Já na comparação entre os tampões notou-se que tanto o  $k_{hid}$  quanto o  $k_{per}$  apresentaram valores maiores na presença do tampão pH 8, seguido dos valores na presença do tampão pH 7 e menores na presença do tampão pH 6.

Na sequência foram realizados experimentos cinéticos variando-se a concentração do tampão fosfato de sódio nos pH's 6, 7 e 8, em condições semelhantes aos experimentos anteriores. A faixa de concentração de tampão utilizada para pH 6 foi de 10 à 45  $mmol L^{-1}$ , para pH 7 foi de 5,0 à 25  $mmol L^{-1}$  e para pH 8 foi de 2,5 à 25  $mmol L^{-1}$ . O fator limitante para se trabalhar em concentrações mais altas foi o turvamento das soluções. A partir das curvas cinéticas obteve-se os valores de  $k_{obs}$  que foram correlacionados com a concentração da

espécie monoidrogenofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ), uma vez que essa espécie foi determinada como sendo a cataliticamente ativa na hidrólise de ésteres benzoatos catalisada por fosfato<sup>78</sup> (**Figura 10**). Apesar das faixas de concentração de tampão nos pH's 6, 7 e 8 serem semelhantes, quando se calculou a concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  para cada pH, esses intervalos mudaram, pois a concentração dessa espécie é maior em pH 8 (94,6%) do que em pH 7 (63,9%) e do que em pH 6 (15,0%).



$[\text{HPO}_4^{2-}]$ (mmol L <sup>-1</sup> )	pH 7 $k_{\text{obs}}$ (s <sup>-1</sup> )
3,2	0,55±0,07
6,4	0,76±0,20
11,2	0,87±0,12
16,0	0,76±0,09

$[\text{HPO}_4^{2-}]$ (mmol L <sup>-1</sup> )	pH 6 $k_{\text{obs}}$ (s <sup>-1</sup> )
1,5	0,11±0,01
2,6	0,11±0,01
3,8	0,12±0,01
5,3	0,12±0,01
6,8	0,13±0,02

$[\text{HPO}_4^{2-}]$ (mmol L <sup>-1</sup> )	pH 8 $k_{\text{obs}}$ (s <sup>-1</sup> )
2,4	0,74±0,15
4,7	1,37±0,10
9,5	1,41±0,19
16,6	2,06±0,46
23,7	1,58±0,28

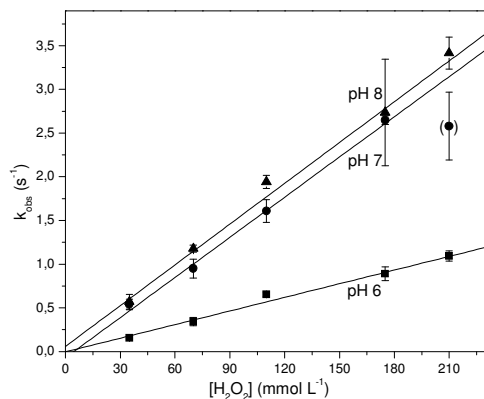
**Figura 10:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) com a variação da concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  na reação com TCPO.  $[\text{TCPO}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{PPO}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 140 \text{ mmol L}^{-1}$ ; [tampão fosfato se sódio] no pH 6 = 10 - 45 mmol L<sup>-1</sup>; no pH 7 = 5,0 - 25 mmol L<sup>-1</sup> e no pH 8 = 2,5-25 mmol L<sup>-1</sup>. DME/tampão 50/50 (v/v).

Observando-se os valores de  $k_{\text{obs}}$  para cada pH separadamente, notou-se que para as cinéticas com o tampão pH 6 não houve mudança nos valores de  $k_{\text{obs}}$ , mesmo com o aumento em torno de 4,5 vezes na concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Apesar da tendência de aumento dos valores de  $k_{\text{obs}}$ , na presença do tampão em pH's 7 e 8, com o aumento da concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , esses ensaios apresentaram erros maiores comparados aos ensaios com tampão pH 6 (**Figura 10**). Isso pode ter ocorrido porque na presença de tampões pH's 7 e 8 as cinéticas foram mais rápidas que em pH 6, logo essas curvas possuem menos pontos, dificultando assim o ajuste matemático. Ainda em relação aos ensaios com tampão pH's 7 e 8, os pontos de maior concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  apresentaram uma discrepância com os demais

pontos. Como se trabalhou em condições limite de solubilidade pode ter ocorrido uma precipitação nessa concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Na comparação entre os três pH's estudados notou-se que  $k_{\text{obs}}$  apresentou os maiores valores na presença do tampão pH 8 seguido dos valores obtidos na presença do tampão pH 7. Já os menores valores foram obtidos na presença do tampão pH 6.

Como até esse ponto ainda não estava claro o tipo de catálise que o fosfato exercia na reação peróxi-oxalato, buscou-se trabalhar com outros ésteres oxálicos a fim de encontrar evidências que auxiliasse nessa investigação. Para isso foram escolhidos o oxalato de bis(4-metilfenila) (BMePO) e o oxalato de bis(4-nitrofenila) (BNPO) baseando-se em suas reatividades ( $\text{BMePO} < \text{TCPO} < \text{BNPO}$ ).

Semelhantemente aos ensaios cinéticos realizados com TCPO, foram feitos experimentos com BMePO, PPO e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em meio de DME/tampão fosfato de sódio (50/50 v/v) nos pH's 6, 7 e 8. Como esse éster é menos reativo que o TCPO utilizou-se outro equipamento, o luminômetro, devido à sua maior sensibilidade. Foi feita a variação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na faixa de 35 à 210  $\text{mmol L}^{-1}$  a qual foi relacionada com  $k_{\text{obs}}$  (Figura 11).



[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	pH 6	pH 7	pH 8
	k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )		
35	0,16±0,01	0,54±0,06	0,57±0,08
70	0,34±0,05	0,95±0,10	1,18±0,04
110	0,65±0,02	1,61±0,13	1,94±0,07
175	0,89±0,08	2,65±0,05	2,73±0,61
210	1,09±0,06	2,58±0,39	3,42±0,18
k <sub>hid</sub> (s <sup>-1</sup> )	(-0,01±0,05) <sup>(1)</sup>	(-0,07±0,08) <sup>(1)</sup>	0,06±0,14
k <sub>per</sub> (mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )	5,2±0,3	15,3±0,8	15,5±0,8
R	0,986	0,993	0,988

<sup>(1)</sup> valor considerado zero dentro do erro experimental

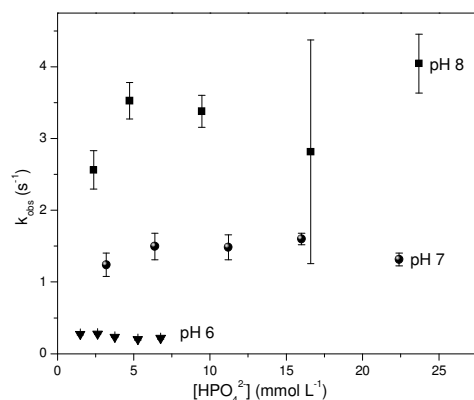
**Figura 11:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação com BMePO.  $[\text{BMePO}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{PPO}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 35 - 210 \text{ mmol L}^{-1}$ ; [tampão fosfato de sódio] (pH's 6, 7 e 8) = 15,0  $\text{mmol L}^{-1}$ . DME/Tampão 50/50 (v/v). O ajuste foi feito usando regressão linear  $k_{\text{obs}} = k_{\text{hid}} + k_{\text{per}}[\text{H}_2\text{O}_2]$ . O ponto entre parênteses não foi utilizado no cálculo.

Notou-se uma dependência linear entre  $k_{\text{obs}}$  e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de DME/tampão fosfato de sódio nos pH's 6, 7 e 8 com BMePO (Figura 11). Foi observado um aumento nos valores de  $k_{\text{obs}}$  com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos três pH's estudados. A exceção ocorreu no ponto de maior



concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $210 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na presença de pH 7 cujo erro foi de 15% do valor da medida. Apesar da dúvida quanto à procedência da discrepância desse valor, este ponto foi desconsiderado para o cálculo da regressão linear, pois este ponto não mostrou boa relação com aos outros dados. Observaram-se valores semelhantes de  $k_{\text{hid}}$  para os tampões nos três valores de pH e  $k_{\text{per}}$  apresentou um valor cerca de 3 vezes menor na presença do tampão pH 6 do que o  $k_{\text{per}}$  na presença dos tampões pH's 7 e 8.

Ainda na presença de BMePO, PPO e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na proporção de DME/tampão 50/50 v/v, realizou-se uma série de experimentos variando-se a concentração do tampão fosfato de sódio nos pH's 6, 7 e 8. Os intervalos de concentração dos tampões utilizados foram: para pH 6 de 10 à  $45 \text{ mmol L}^{-1}$ ; para tampão pH 7 de 5,0 à  $35 \text{ mmol L}^{-1}$  e para tampão pH 8 de 2,5 à  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ . As constantes de velocidades ( $k_{\text{obs}}$ ) foram correlacionadas com a espécie  $\text{HPO}_4^{2-}$  (**Figura 12**).



[ $\text{HPO}_4^{2-}$ ] ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	pH 7 $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
3,2	$1,24 \pm 0,16$
6,4	$1,50 \pm 0,18$
11,2	$1,48 \pm 0,17$
16,0	$1,60 \pm 0,08$
22,4	$1,31 \pm 0,09$

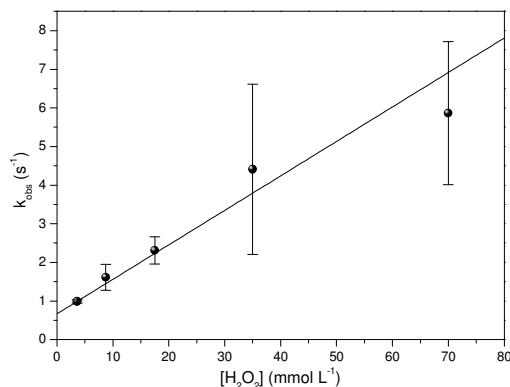
[ $\text{HPO}_4^{2-}$ ] ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	pH 6 $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
1,5	$0,27 \pm 0,01$
2,6	$0,28 \pm 0,01$
3,8	$0,23 \pm 0,01$
5,3	$0,20 \pm 0,01$
6,8	$0,22 \pm 0,01$

[ $\text{HPO}_4^{2-}$ ] ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	pH 8 $k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
2,4	$2,56 \pm 0,27$
4,7	$3,52 \pm 0,25$
9,5	$3,38 \pm 0,22$
16,6	$2,81 \pm 1,56$
23,7	$4,04 \pm 0,41$

**Figura 12:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) com a concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  na reação com BMePO.  $[\text{BMePO}] = 0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{PPO}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 70 \text{ mmol L}^{-1}$ ; [tampão fosfato de sódio] no pH 6 = 10 -  $45 \text{ mmol L}^{-1}$ ; no pH 7 = 5,0 -  $35 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH 8 = 2,5 -  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ . DME/tampão 50/50 (v/v).

Observou-se que  $k_{\text{obs}}$  não variou significativamente na faixa de concentração de  $\text{HPO}_4^{2-}$  utilizada para cada tampão. Notou-se também que  $k_{\text{obs}}$  apresentou valores maiores na presença de tampão pH 8 do que em pH 7 e do que em pH 6 (**Figura 12**).

Com o éster mais reativo entre os estudados, o BNPO, foram realizados experimentos variando-se a concentração  $H_2O_2$  na presença de tampão fosfato de sódio nos pH's 6, 7 e 8. No entanto, as reações com os tampões pH's 7 e 8 foram muito rápidas (menos de um segundo), dificultando tanto o ajuste da curva quanto à sua repetibilidade. Sendo assim, apenas na reação com BNPO, PPO e  $H_2O_2$  na faixa de 3,4 – 70  $mmol L^{-1}$  na presença de tampão pH 6 foi possível relacionar  $k_{obs}$  com a concentração de  $H_2O_2$  (**Figura 13**).



$[H_2O_2]$ ( $mmol L^{-1}$ )	pH 6 $k_{obs}$ ( $s^{-1}$ )
3,4	$0,99 \pm 0,04$
8,7	$1,62 \pm 0,33$
17	$2,31 \pm 0,35$
35	$4,41 \pm 2,20$
70	$5,86 \pm 1,85$
$k_{hid}$ ( $s^{-1}$ )	$0,67 \pm 0,08$
$k_{per}$ ( $mol^{-1} L s^{-1}$ )	$89 \pm 18$
R	0,96

**Figura 13:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) com a concentração de  $H_2O_2$  com BNPO.  $[BNPO] = 0,05 mmol L^{-1}$ ;  $[PPO] = 1,0 mmol L^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 3,4 - 70 mmol L^{-1}$ ; [tampão fosfato de sódio] pH 6 =  $15,0 mmol L^{-1}$ . DME/Tampão 50/50 (v/v). O ajuste foi feito usando regressão linear  $k_{obs} = k_{hid} + k_{per}[H_2O_2]$ .

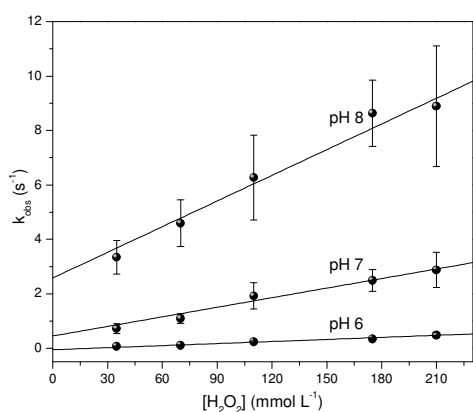
A constante  $k_{obs}$  mostrou uma dependência linear com a concentração de  $H_2O_2$  em meio de DME/tampão fosfato de sódio pH 6 com BNPO (**Figura 13**). Observou-se o aumento de  $k_{obs}$  com o aumento da concentração de  $H_2O_2$ . Notou-se também erros significativos nas duas concentrações mais altas de  $H_2O_2$ . Possivelmente esses erros se devem à dificuldade de ajuste dessas curvas cinéticas mais rápidas.

Na reação de BNPO com  $H_2O_2$  buscou-se fazer a série de experimentos variando-se a concentração de tampão nos pH's 6, 7 e 8. No entanto, não foi possível obter  $k_{obs}$  pois as cinéticas foram muito rápidas.

### 3.2.3. Estudos cinéticos em tampão fosfato de tetrabutilamônio

Com a finalidade de se trabalhar em concentrações mais altas de tampão fosfato sem que ocorresse precipitação, foi utilizado o tampão de fosfato de tetrabutilamônio.

Inicialmente realizou-se experimentos da reação peróxi-oxalato com TCPO, PPO e  $H_2O_2$  na presença de DME/tampão fosfato de tetrabutilamônio (50/50 v/v) nos pH's 6, 7 e 8. Foi feita a variação da concentração de  $H_2O_2$ , na faixa de 35-210  $mmol L^{-1}$  e os valores de  $k_{obs}$  foram correlacionados com a concentração de  $H_2O_2$  (Figura 14).



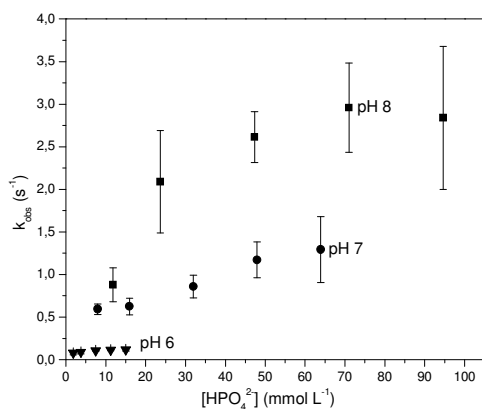
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	pH 6	pH 7	pH 8
	k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )		
35	0,067±0,008	0,7±0,2	3,3±0,6
70	0,10±0,02	1,1±0,2	4,6±0,8
110	0,23±0,04	1,9±0,5	6,3±1,5
175	0,34±0,02	2,5±0,4	8,6±1,2
210	0,48±0,09	2,9±0,6	8,9±2,2
k <sub>hid</sub> (s <sup>-1</sup> )	(-0,05±0,03) <sup>(1)</sup>	0,4±0,2	2,6±0,5
k <sub>per</sub> (mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )	2,5±0,2	12±1	31±3
R	0,975	0,963	0,960

<sup>(1)</sup> valor considerado zero dentro do erro experimental

**Figura 14:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) com a concentração de  $H_2O_2$  na reação de TCPO.  $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[PPO] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 35 - 210 \text{ mmol L}^{-1}$ ; [tampão fosfato de tetrabutilamônio] (pH's 6, 7 e 8) =  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . DME/tampão 50/50 (v/v). O ajuste foi feito usando regressão linear  $k_{obs} = k_{hid} + k_{per}[H_2O_2]$ .

Constatou-se uma dependência linear entre a concentração de  $H_2O_2$  e  $k_{obs}$  em meio de DME/tampão fosfato de tetrabutilamônio nos pH's 6, 7 e 8 com TCPO (Figura 14). Foi observado o aumento de  $k_{obs}$  com o aumento da concentração de  $H_2O_2$  nos três pH's estudados. Tanto o  $k_{per}$  quanto o  $k_{hid}$  foram maiores na presença do tampão pH 8 do que no tampão pH 7 e do que no tampão pH 6.

Utilizando-se TCPO, PPO e  $H_2O_2$  e mantendo-se a proporção de DME/tampão 50/50 (v/v) foram realizados experimentos cinéticos variando-se a concentração do tampão fosfato de tetrabutilamônio nos pH's 6, 7 e 8 na faixa de 12,5 à 100  $mmol L^{-1}$ . As constantes de decaimento,  $k_{obs}$ , foram correlacionadas com a espécie  $HPO_4^{2-}$  (Figura 15).



[HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	pH 7 k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )
8,0	0,59±0,06
16,0	0,6±0,1
32,0	0,9±0,1
48,0	1,2±0,2
64,0	1,3±0,4

[HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	pH 6 k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )
1,9	0,08±0,02
3,8	0,09±0,02
7,5	0,11±0,01
11,3	0,11±0,01
15,0	0,12±0,02

[HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (mmol L <sup>-1</sup> )	pH 8 k <sub>obs</sub> (s <sup>-1</sup> )
11,8	0,9±0,2
23,7	2,1±0,6
47,3	2,6±0,3
71,0	3,0±0,5
94,6	2,8±0,8

**Figura 15:** Dependência da constante de velocidade  $k_{obs}$  com a variação da concentração de  $HPO_4^{2-}$  na reação com TCPO.  $[TCPO] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[PPO] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2] = 70 \text{ mmol L}^{-1}$ ; [tampão fosfato de tetrabutilamônio] pH 6, 7 e 8 = 12,5 - 100  $\text{mmol L}^{-1}$ . DME/tampão 50/50 (v/v).

No meio em pH 6 não foi observado uma variação significativa de  $k_{obs}$  quando se variou cerca de 7 vezes a concentração de  $HPO_4^{2-}$ . Na presença do tampão pH 7 o valor de  $k_{obs}$  dobrou quando se aumentou a concentração da espécie de fosfato em 8 vezes. E por fim, na presença do tampão pH 8, o aumento de  $k_{obs}$  foi cerca de 3 vezes quando se aumentou a concentração cerca de 9 vezes. Igualmente aos casos anteriores, os valores de  $k_{obs}$  foram maiores na presença do tampão em pH 8 seguido dos valores em pH 7 e depois em pH 6 (**Figura 15**).

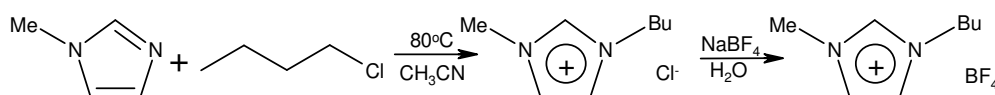
### 3.3. Estudos cinéticos da reação peróxi-oxalato em meio de líquidos iônicos

Inicialmente sintetizou-se o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $bmimBF_4$ ) e buscou-se utilizá-lo em experimentos cinéticos a fim de estudar o mecanismo da reação peróxi-oxalato em meio de líquidos iônicos. No entanto, devido a possibilidade de alguma impureza presente no composto interferir no mecanismo da reação, optou-se em utilizar o  $bmimBF_4$  comercial. Juntamente com  $bmimBF_4$ , também se estudou a reação no meio de hexafluorofosfato de 1-butil-3-

metilimidazólio (bmimPF<sub>6</sub>) e hexafluoroantimonato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimSbF<sub>6</sub>).

### 3.3.1. Síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimBF<sub>4</sub>)

O líquido iônico bmimBF<sub>4</sub> foi preparado, seguindo-se o método descrito na literatura<sup>79,80</sup>, a partir da reação de N-metilimidazol com 1-clorobutano produzindo bmimCl, o qual sofreu uma troca iônica com NaBF<sub>4</sub> e formou bmimBF<sub>4</sub> (**Esquema 11**).



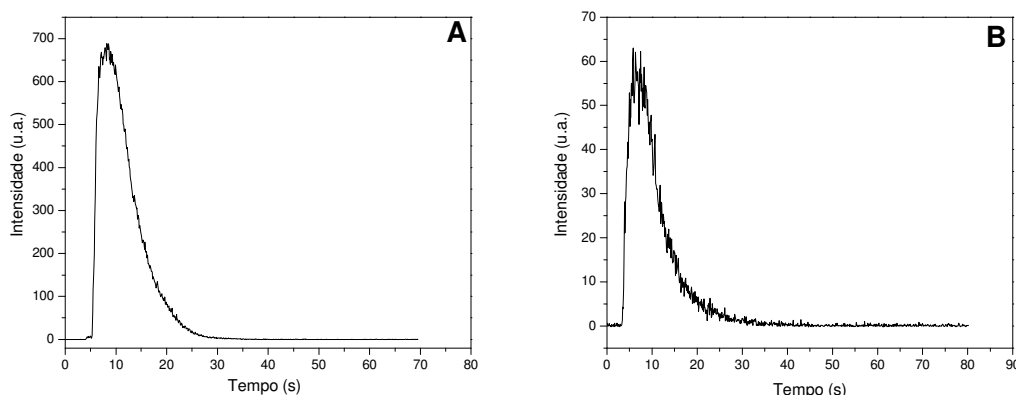
**Esquema 11:** Síntese de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.

Antes de iniciar a primeira etapa da síntese, a aparelhagem foi seca com maçarico para evitar a contaminação de água. Para a obtenção de bmimCl reagiu-se o N-metilimidazol com 1-clorobutano à 80°C durante 48 horas. Após esse período o material volátil foi retirado resultando em um óleo amarelo claro. O sal bmimCl foi cristalizado de acetato de etila. A adição do óleo ao acetato de etila foi feita lentamente, evitando a formação de blocos, concomitantemente com um lento resfriamento até -10°C. A cristalização ocorreu imediatamente. Após a adição de todo o óleo, a solução foi resfriada à -20°C e mantida nesta temperatura por um período de 2 horas. Após a rotaevaporação do solvente restou um sólido branco. O rendimento dessa etapa foi de 68% e o produto formado foi caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Os espectros obtidos estão de acordo com os relatados na literatura.<sup>79</sup>

Na segunda etapa da reação o sal bmimCl foi dissolvido em água e NaBF<sub>4</sub> foi adicionado lentamente. O produto formado, bmimBF<sub>4</sub>, foi extraído com diclorometano. Após a retirada completa do solvente restou um líquido viscoso amarelo claro. O rendimento dessa etapa foi de 72% e o produto formado foi caracterizado por RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Os espectros obtidos estão de acordo com os reportados na literatura.<sup>80</sup> O rendimento global da síntese de bmimBF<sub>4</sub> foi de 49%.

### 3.3.2. Ajuste das condições experimentais para as medidas cinéticas do sistema peróxi-oxalato em meio de líquidos iônicos

Foram realizados experimentos cinéticos de intensidade de emissão da reação peróxi-oxalato em meio do líquido iônico  $\text{bmimBF}_4$  sintetizado em nosso laboratório. A fim de verificar a influência de  $\text{bmimBF}_4$  na reação realizaram-se ensaios na presença de TCPO, DPA,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o catalisador IMI e também na ausência do catalisador (**Figura 16**). Devido à alta viscosidade de  $\text{bmimBF}_4$  as soluções estoques dos reagentes foram preparadas em DME.



**Figura 16:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão de luz da reação de TCPO,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e DPA na presença de IMI (**A**) e na ausência (**B**).  $[\text{TCPO}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 0,17 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 1,0$  ou  $0,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; proporções utilizadas entre  $\text{bmimBF}_4/\text{DME}$  (**A**) 88/12 (v/v) e (**B**) 92/8 (v/v).

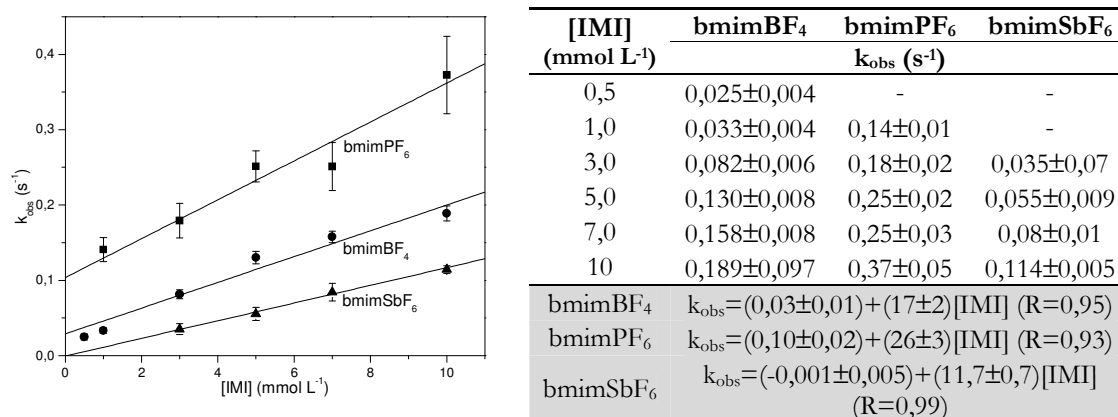
Ambos os ensaios na presença de  $\text{bmimBF}_4$  apresentaram uma cinética onde houve extinção completa da emissão em cerca de 30 segundos (**Figura 16**). No ensaio na presença de IMI (**Figura 16A**) a intensidade de luz foi cerca da 10 vezes maior do que no ensaio na ausência de IMI (**Figura 16B**). Como não é esperado para esse sistema que haja emissão de luz na ausência da base, esse resultado poderia indicar que o  $\text{bmimBF}_4$  sintetizado em nosso laboratório contivesse impurezas básicas. Então, como a utilização do  $\text{bmimBF}_4$  impuro nos experimentos cinéticos poderia interferir nos resultados optou-se em trabalhar com o líquido iônico obtido comercialmente.

Experimentos cinéticos da intensidade de emissão comumente realizados em nosso laboratório são feitos em um espectrofluorímetro com agitação magnética, dentro de uma cubeta de quartzo com volume final que pode variar de 2,0 mL à 3,0 mL. No entanto, nessas condições, além de utilizar uma grande quantidade de líquido

iônico, a agitação magnética não operou corretamente devido à alta viscosidade deste meio de reação. Buscou-se utilizar uma cubeta menor, com um volume total de 500  $\mu\text{L}$ , agitação magnética e uma mistura de  $\text{bmimBF}_4/\text{DME}$  80/20 (v/v), mas, ainda assim, a agitação não foi eficiente. Então, passou-se a utilizar um acessório para leitura em microplaca acoplado ao espectrofluorímetro, onde foi possível trabalhar com um volume total de 100  $\mu\text{L}$ . Foram realizados testes da reação peróxi-oxalato em uma microplaca e concluiu-se que o sistema estava adequado para a realização de experimentos. No entanto, como as soluções dos reagentes foram preparadas em DME, notou-se que este solvente danificava a microplaca, feita de poliestireno. O problema foi contornado procedendo a reação dentro de um recorte da parte inferior de um tubo tipo eppendorf (*vide Parte Experimental, Figura 36*).

### 3.3.3. Cinética de emissão da reação de TCPO com diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{IMI}]$

Foram realizados experimentos cinéticos de emissão de luz da reação peróxi-oxalato na presença de TCPO,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , DPA e IMI em um meio contendo DME/líquido iônico 20/80 (v/v). Os líquidos iônicos utilizados foram o  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e o  $\text{bmimSbF}_6$ . A faixa de concentração de IMI utilizada foi de 0,50 – 10  $\text{mmol L}^{-1}$ . A constante  $k_{\text{obs}}$  (proveniente do ajuste do decaimento das curvas cinéticas) foi correlacionada com a concentração de IMI na presença de cada um dos líquidos iônicos (**Figura 17**).

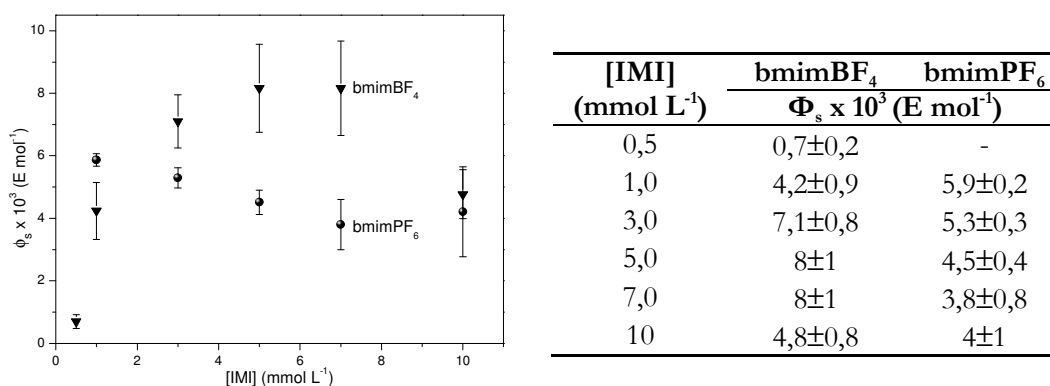


**Figura 17:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) com a concentração de IMI na reação de TCPO.  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $[\text{IMI}] = 0,5 - 10 \text{ mmol L}^{-1}$ . DME/líquido iônico 20/80 (v/v). O ajuste foi feito usando regressão linear  $k_{\text{obs}} = y_0 + k[\text{IMI}]$ .

A constante  $k_{\text{obs}}$  mostrou uma dependência linear com a concentração de IMI na reação de TCPO na presença dos líquidos iônicos  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e  $\text{bmimSbF}_6$  (**Figura 17**). Notou-se um aumento de  $k_{\text{obs}}$  com o aumento da concentração de IMI na presença dos três líquidos iônicos. Observou-se também valores maiores de  $k_{\text{obs}}$  na presença de  $\text{bmimPF}_6$  do que na presença de  $\text{bmimBF}_4$  do que em  $\text{bmimSbF}_6$ .

Para esses experimentos também foram calculadas as áreas abaixo de cada curva cinética. Para isso, ajustou-se a curva com uma equação cujos valores foram usados para criar uma nova curva cinética com um longo período de tempo, ou seja, até que a intensidade de luz atinja valores próximos à zero. A partir da área calculada dessas novas curvas cinéticas, determinou-se o rendimento quântico de quimi-excitação ou rendimento quântico singlete. Utilizou-se para cálculo do rendimento quântico o fator de correção da fotomultiplicadora (calculado a partir da calibração realizada com luminol), o fator de sensibilidade da fotomultiplicadora (que varia em função do máximo de emissão de cada composto), o rendimento quântico de fluorescência do ativador e número de mols de TCPO (*vide Parte Experimental, pág.92*).

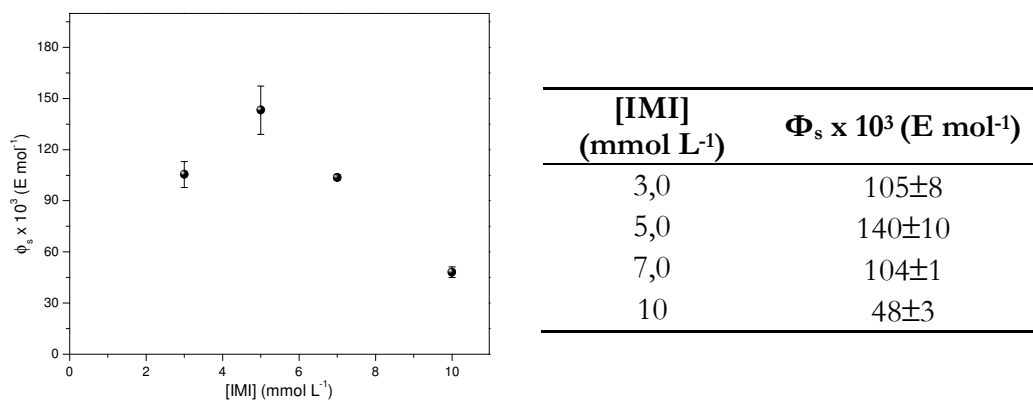
Os rendimentos quânticos de quimi-excitação ( $\Phi_s$ ) da reação de TCPO, DPA,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e IMI (na faixa de 0,50 – 10  $\text{mmol L}^{-1}$ ) assim calculados foram correlacionados com a concentração de IMI no meio de  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  (**Figura 18**) e de  $\text{bmimSbF}_6$  (**Figura 19**).



**Figura 18:** Dependência do rendimento quântico de quimi-excitação ( $\Phi_s$ ) com a concentração de IMI na reação de TCPO.  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 0,50 - 10 \text{ mmol L}^{-1}$ . DME/líquido iônico 20/80 (v/v).



Não foi verificada variação significativa do  $\Phi_s$  e a concentração de IMI nos meios de bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub> (**Figura 18**). No meio de bmimBF<sub>4</sub>, mesmo observando uma tendência de aumento de  $\Phi_s$  com o aumento da concentração de IMI (com exceção para valor de 10 mmol L<sup>-1</sup> de IMI), essa variação foi maior somente para baixas concentrações de IMI (< 3,0 mmol L<sup>-1</sup>); para as concentrações intermediárias de IMI (3,0; 5,0 e 7,0 mmol L<sup>-1</sup>) obteve-se um valor médio de  $\Phi_s = (7,7 \pm 0,5) \times 10^{-3}$  E mol<sup>-1</sup>. Em meio de bmimPF<sub>6</sub>, a variação de  $\Phi_s$  não foi significativa para todo o intervalo de concentração de IMI utilizado, apesar de uma leve diminuição dos valores com o aumento da [IMI], obtendo-se o valor médio de  $\Phi_s = (4,7 \pm 0,3) \times 10^{-3}$  E mol<sup>-1</sup>.

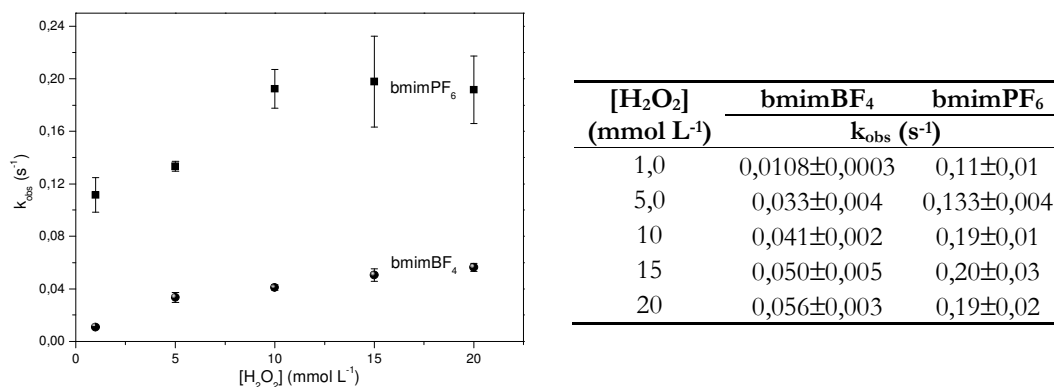


**Figura 19:** Dependência do rendimento quântico de quimi-excitação ( $\Phi_s$ ) com a concentração de IMI da reação com TCPO. [TCPO] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>; [DPA] = 2,0 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5,0 mmol L<sup>-1</sup>; [IMI] = 3,0 - 10 mmol L<sup>-1</sup>. DME/bmimSbF<sub>6</sub> 20/80 (v/v).

Para a dependência de  $\Phi_s$  com a concentração de IMI em meio de DME/bmimSbF<sub>6</sub>, verificou-se um aumento de 33% no valor de  $\Phi_s$  entre as concentrações de 3,0 à 5,0 mmol L<sup>-1</sup> de IMI; porém entre concentrações de 5,0 à 10 mmol L<sup>-1</sup> de IMI observou-se um decréscimo de quase 3 vezes nos valores de  $\Phi_s$  (**Figura 19**).

Na comparação entre os três líquidos iônicos notou-se que os rendimentos quânticos no meio de bmimSbF<sub>6</sub> foram significativamente maiores do que nos meios de bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub>, tendo o maior valor de 14%. Também se observou que o  $\Phi_s$  na presença de bmimBF<sub>4</sub> foi maior que bmimPF<sub>6</sub> na maioria das concentrações de IMI, com exceção na menor concentração de IMI (1,0 mmol L<sup>-1</sup>).

Também foram realizados experimentos na reação de TCPO, DPA e IMI em um meio contendo DME/líquido iônico 20/80 (v/v), onde se variou a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (na faixa de 1,0 – 25  $\text{mmol L}^{-1}$ ). A constante  $k_{\text{obs}}$  foi correlacionada com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$  (**Figura 20**) e  $\text{bmimSbF}_6$  (**Figura 21**).

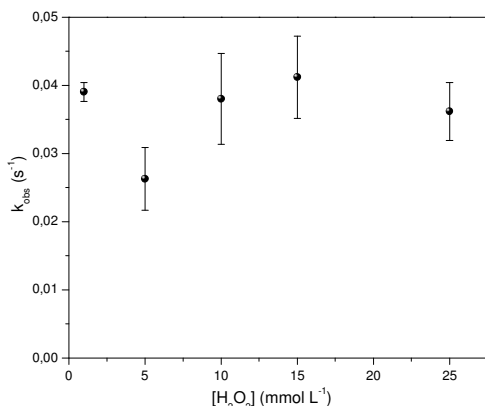


**Figura 20:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação com TCPO.  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 - 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . DME/líquido iônico 20/80 (v/v).

A constante  $k_{\text{obs}}$  não mostrou variação significativa com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$  (**Figura 20**). Na presença de ambos os líquidos iônicos houve um aumento de  $k_{\text{obs}}$  no intervalo de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1,0 à 10  $\text{mmol L}^{-1}$ . Na presença de  $\text{bmimBF}_4$   $k_{\text{obs}}$  aumentou cerca de 3,8 vezes e na presença de  $\text{bmimPF}_6$  o aumento foi em torno de 1,7 vezes. Já em concentrações mais altas de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $k_{\text{obs}}$  não apresentou uma variação significativa. Assim como no estudo com IMI, os valores de  $k_{\text{obs}}$  foram maiores na reação em meio de  $\text{bmimPF}_6$  do que com  $\text{bmimBF}_4$ .

Vale ressaltar que nos experimentos na presença de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$  foi usada a concentração de IMI de 1,0  $\text{mmol L}^{-1}$ . Buscou-se trabalhar na mesma concentração de IMI nos experimentos com  $\text{bmimSbF}_6$ . No entanto, nessas condições, tais cinéticas foram muito lentas, com uma duração de aproximadamente 24 horas. Apesar de ser viável realizar o experimento (como a reação foi feita em uma microplaca que possui 96 poços, pode-se realizar todas as cinéticas de uma única vez) e deixar o equipamento realizando a leitura durante a noite, o *software* salva os dados ao término da cinética. Dessa forma, o experimento ficou vulnerável às quedas de energia. Além disso, as cinéticas não mostraram boa repetibilidade. Então, no sentido

de deixar as cinéticas mais rápidas, na presença de  $\text{bmimSbF}_6$  utilizou-se a concentração de IMI igual à  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .



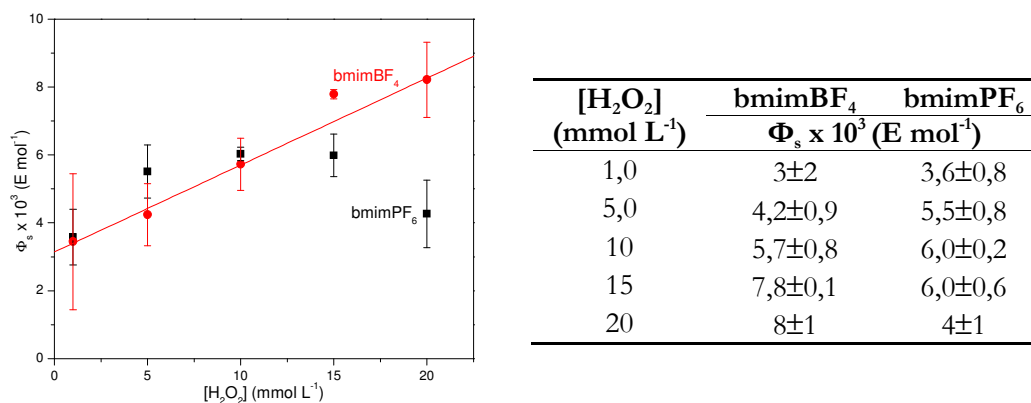
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
1,0	$0,039 \pm 0,001$
5,0	$0,026 \pm 0,004$
10	$0,038 \pm 0,007$
15	$0,041 \pm 0,006$
25	$0,036 \pm 0,004$

**Figura 21:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na reação com TCPO.  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 - 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . DME/ $\text{bmimSbF}_6$  20/80 (v/v).

No intervalo de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizado (de  $1,0$  à  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) não houve variação significativa nos valores de  $k_{\text{obs}}$  no meio com  $\text{bmimSbF}_6$  (**Figura 21**). Apesar da concentração de IMI nesse ensaio ser de  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e nos ensaios com  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$  ser de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , ainda assim os valores de  $k_{\text{obs}}$  em  $\text{bmimSbF}_6$  foram menores do que as constantes na presença dos outros dois líquidos iônicos, com exceção para a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , onde  $k_{\text{obs}}$  na presença de  $\text{bmimBF}_4$  foi menor (**Figura 20 e Figura 21**).

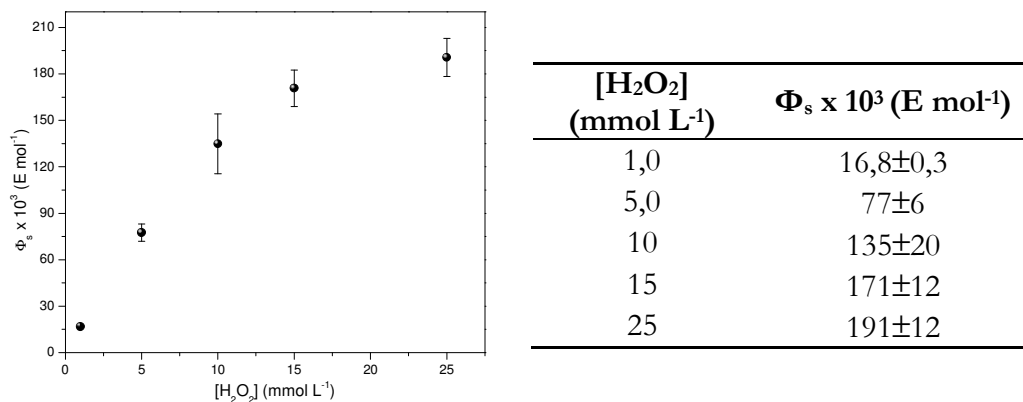
A partir das áreas das curvas cinéticas desses experimentos foram calculados os rendimentos quânticos de quimi-excitação ou singlete ( $\Phi_s$ , *vide Parte Experimental, pág. 90*), os quais foram relacionados com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (na faixa de  $1,0$  à  $25 \text{ mmol L}^{-1}$ ) da reação com TCPO, DPA e IMI na presença de  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  (**Figura 22**) e  $\text{bmimSbF}_6$  (**Figura 23**).

Apenas na presença de  $\text{bmimBF}_4$  observou-se uma dependência linear aparente entre  $\Phi_s$  e a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Já para o sistema contendo  $\text{bmimPF}_6$  não foi observada uma variação sistemática de  $\Phi_s$  com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na faixa de  $1,0$  à  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  (**Figura 22**). Os pontos de menor e de maior concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1,0$  e  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) apresentaram valores de  $\Phi_s$  semelhantes e menores dos que  $\Phi_s$  dos pontos intermediários, que também apresentaram valores semelhantes.



**Figura 22:** Dependência do rendimento quântico de quimi-excitação ( $\Phi_s$ ) com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  da reação com TCPO.  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 - 20 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . DME/líquido iônico 20/80 (v/v). Rendimentos quânticos calculados em relação a concentração de TCPO.

Notou-se que para as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 1,0; 5,0 e 10  $\text{mmol L}^{-1}$  os valores de  $\Phi_s$  em  $\text{bmimBF}_4$  e em  $\text{bmimPF}_6$  foram similares. Apenas nas duas concentrações mais altas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  houve uma diferença significativa os valores de  $\Phi_s$  e em ambos os casos, os valores de  $\Phi_s$  em  $\text{bmimBF}_4$  foram maiores do que em  $\text{bmimPF}_6$  (**Figura 22**).



**Figura 23:** Dependência do rendimento quântico de quimi-excitação ( $\Phi_s$ ) com a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  da reação com TCPO.  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,0 - 25 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . DME/ $\text{bmimSbF}_6$  20/80 (v/v). Rendimentos quânticos calculados em relação a concentração de TCPO.

Em meio de  $\text{bmimSbF}_6$  observou-se um aumento de 11 vezes do rendimento quântico com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio de 1,0 para 25  $\text{mmol L}^{-1}$ . Importante destacar aqui que o rendimento quântico é significativamente mais alto neste meio do que nos outros líquidos iônicos estudados, chegando até 20 % na concentração mais alta de peróxido. Nesse experimento utilizou-se a

concentração de IMI de 3,0 mmol L<sup>-1</sup>, diferentemente nos experimentos nos meios de bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub> onde a concentração de IMI foi de 1,0 mmol L<sup>-1</sup>. (**Figura 23**).

### 3.3.4. Rendimentos quânticos da reação peróxi-oxalato em meios de líquidos iônicos com diferentes ativadores

Foram realizados experimentos cinéticos de emissão de luz onde se variou a concentração de ativadores da reação com TCPO, IMI e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio de DME/líquido iônico (bmimBF<sub>4</sub>, bmimPF<sub>6</sub> ou bmimSbF<sub>6</sub>) 20/80 (v/v). Os ativadores utilizados foram: rubreno (RUB), perileno (PER), 2,5-difeniloxazol (PPO), 9,10-difenilantraceno (DPA), antraceno (ANT), 9,10-dicloroantraceno (DCLA), 9,10-dimetóxi-antraceno (DMOA) e 9-cloroantraceno (CLA). Apesar da maioria dos experimentos serem realizados com IMI na concentração de 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, na presença dos ativadores DCLA, DMOA e CLA no sistema com bmimSbF<sub>6</sub>, foi usado IMI na concentração de 3,0 mmol L<sup>-1</sup>.

As curvas cinéticas em diferentes concentrações de ativadores foram ajustadas fornecendo  $k_{obs}$ . Calculou-se os valores médios de  $k_{obs}$  para cada ativador nos sistemas com bmimBF<sub>4</sub>, bmimPF<sub>6</sub> e bmimSbF<sub>6</sub> (**Tabela 1**).

**Tabela 1:** Valores médios das constantes de decaimento ( $k_{obs}$ ) observadas para cada ativador nos líquidos iônicos bmimBF<sub>4</sub>, bmimPF<sub>6</sub> e bmimSbF<sub>6</sub>.

Ativador	bmimBF <sub>4</sub>	bmimPF <sub>6</sub>	bmimSbF <sub>6</sub>
	$k_{obs}$ (s <sup>-1</sup> )		
RUB	0,034±0,005	0,17±0,02	(0,5±0,1) x 10 <sup>-4</sup>
PER	0,036±0,003	0,17±0,01	(0,4±0,2) x 10 <sup>-4</sup>
PPO	0,037±0,004	0,17±0,02	(1,3±0,1) x 10 <sup>-4</sup>
DPA	0,039±0,003	0,15±0,02	(1,0±0,4) x 10 <sup>-4</sup>
ANT	0,038±0,005	0,17±0,01	(0,6±0,1) x 10 <sup>-4</sup>
DCLA	0,038±0,004	0,18±0,02	0,022±0,007 <sup>(a)</sup>
DMOA	0,029±0,003	0,17±0,01	0,03±0,01 <sup>(a)</sup>
CLA	0,032±0,006	0,18±0,02	0,03±0,01 <sup>(a)</sup>

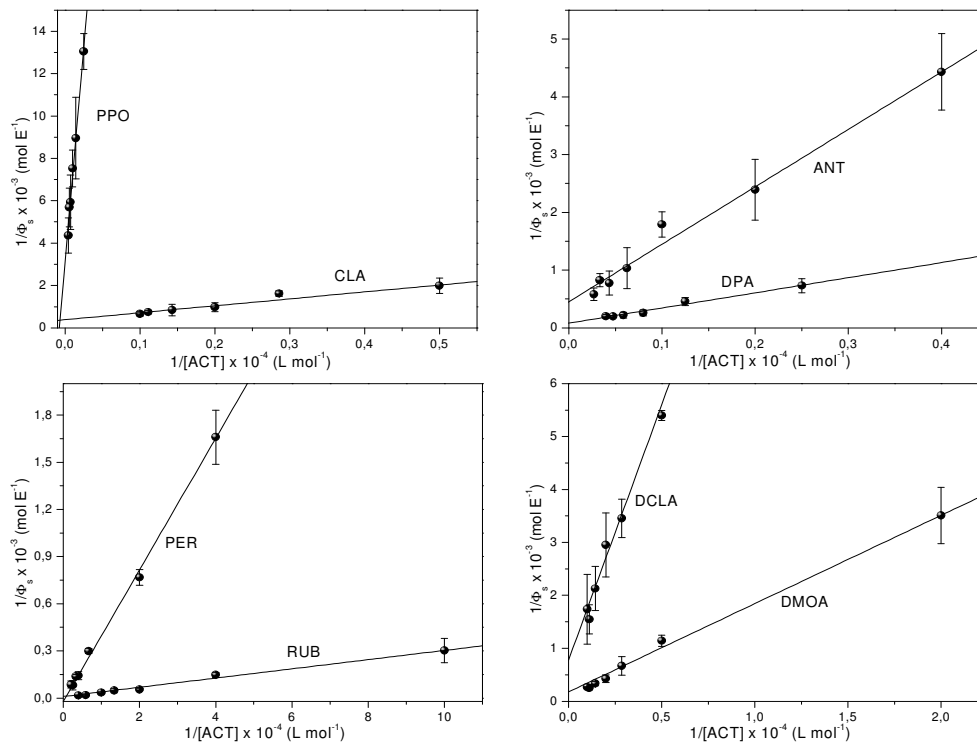
[TCPO] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5,0 mmol L<sup>-1</sup>; [IMI] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>; DME/líquido iônico 20/80 (v/v). <sup>(a)</sup>[IMI] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>

Para uma mesma concentração de IMI não foi verificada dependência de  $k_{obs}$  com a concentração dos ativadores nas presenças de bmimBF<sub>4</sub>, bmimPF<sub>6</sub> e

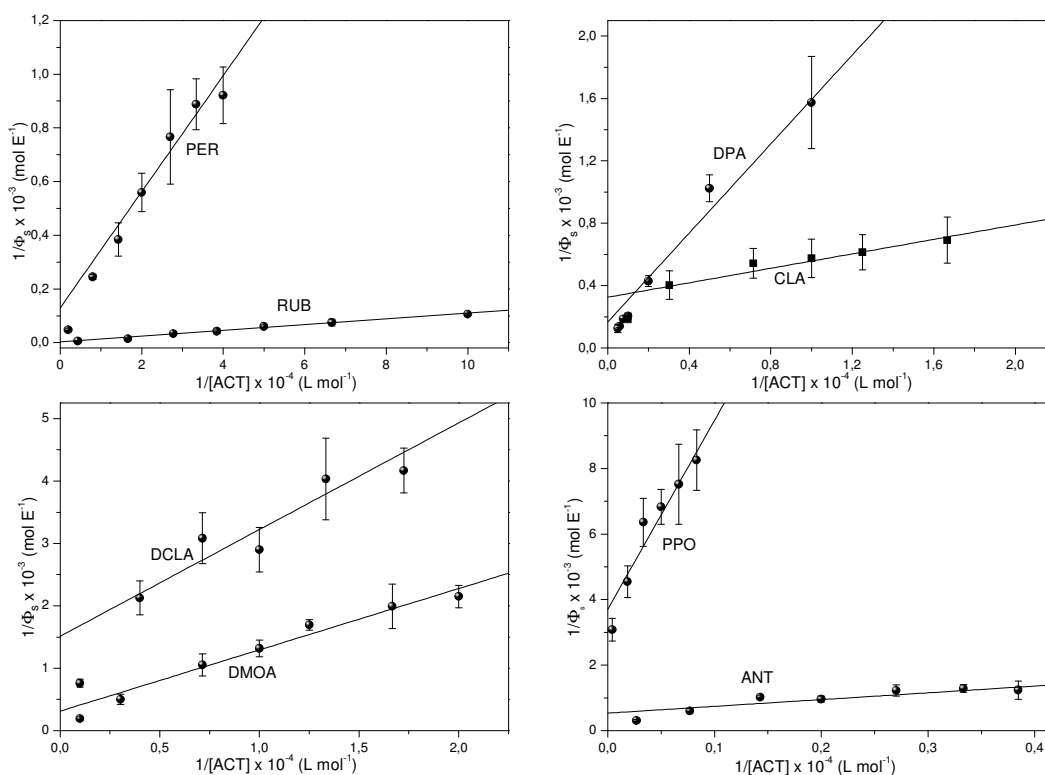
bmimSbF<sub>6</sub>, como também não houve variação significativa entre os valores de  $k_{obs}$  na presença dos diferentes ativadores para um mesmo líquido iônico (**Tabela 1**).

Na comparação entre os três meios e para a concentração de IMI de 1,0 mmol L<sup>-1</sup>, notou-se que  $k_{obs}$  apresentou valores maiores em bmimPF<sub>6</sub>, seguido em bmimBF<sub>4</sub> e em bmimSbF<sub>6</sub>. Enquanto que  $k_{obs}$  em bmimPF<sub>6</sub> apresentou valores cerca de 5 vezes maiores que em bmimBF<sub>4</sub>, este mostrou valores em torno de duas ordem de grandeza maiores do que em bmimSbF<sub>6</sub>. Mesmo na concentração de IMI de 3,0 mmol L<sup>-1</sup> os valores de  $k_{obs}$  na reação com bmimSbF<sub>6</sub> foram menores do que em bmimPF<sub>6</sub> e semelhantes aos valores em bmimBF<sub>4</sub>.

Também foram calculados os rendimentos quânticos de quimi-excitação ( $\Phi_s$ ) (*vide Parte Experimental, pág.92*) na reação de TCPO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, IMI em meio de DME/líquido iônico 20/80 (v/v). Os valores de  $\Phi_s$  foram relacionados com a concentração dos ativadores, através de uma relação de duplo recíproco, na presença de bmimBF<sub>4</sub> (**Figura 24**), bmimPF<sub>6</sub> (**Figura 25**) e bmimSbF<sub>6</sub>. Para este líquido iônico foram utilizadas as concentrações de IMI de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> (**Figura 26**) e 3,0 mmol L<sup>-1</sup> (**Figura 27**).



**Figura 24:** Correlação duplo recíproco de  $\Phi_s$  em função da concentração do ativador. [TCPO] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5,0 mmol L<sup>-1</sup>; [IMI] = 1,0 mmol L<sup>-1</sup>; DME/bmimBF<sub>4</sub> 20/80 (v/v).



**Figura 25:** Correlação duplo recíproco de  $\Phi_s$  em função da concentração do ativador.  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; DME/bmimPF<sub>6</sub> 20/80 (v/v).

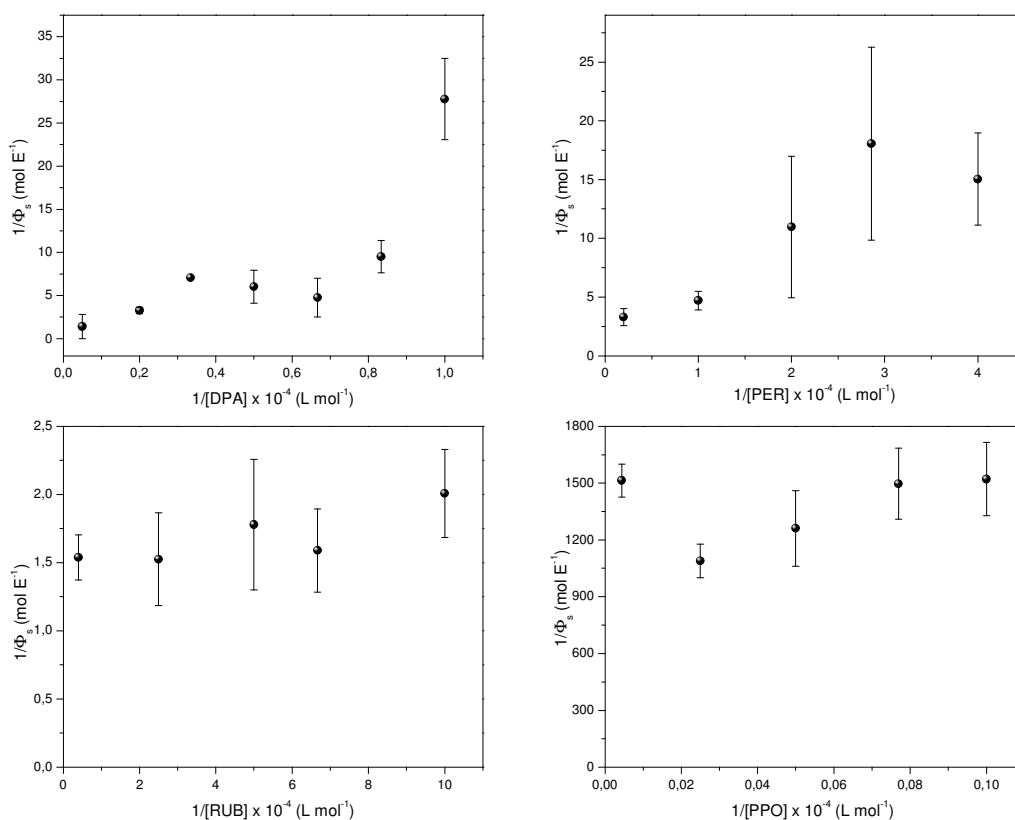
As relações de duplo recíproco entre o  $\Phi_s$  e a concentração dos ativadores na presença de bmimBF<sub>4</sub> (**Figura 24**) e bmimPF<sub>6</sub> (**Figura 25**) mostraram uma dependência linear. Na **Tabela 2** estão descritos os valores de intercepto, inclinação e também do coeficiente de correlação (R) correspondentes às regressões lineares traçadas na **Figura 24** e na **Figura 25**.

**Tabela 2:** Valores de intercepto e inclinação para a relação  $1/\Phi_s$  vs.  $1/[\text{ACT}]$  nos sistemas com bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub>.

Ativador	bmimBF <sub>4</sub>			bmimPF <sub>6</sub>		
	Intercepto $\times 10^{-2}$	Inclinação $\times$ $10^2$	R	Intercepto $\times 10^{-2}$	Inclinação $\times$ $10^2$	R
RUB	$0,11 \pm 0,07$	$0,293 \pm 0,009$	0,99	$0,03 \pm 0,03$	$0,107 \pm 0,005$	0,99
PER	$-0,2 \pm 0,2$	$4,19 \pm 0,06$	0,99	$1,3 \pm 0,8$	$2,2 \pm 0,3$	0,92
DMOA	$1,8 \pm 0,4$	$16,7 \pm 0,3$	0,99	$3 \pm 1$	$9,8 \pm 0,7$	0,97
DPA	$0,8 \pm 0,2$	$26 \pm 1$	0,98	$1,7 \pm 0,7$	$14,3 \pm 0,9$	0,97
ANT	$4,5 \pm 0,9$	$99 \pm 4$	0,99	$5 \pm 1$	$21 \pm 5$	0,75
PPO	$31 \pm 3$	$4000 \pm 200$	0,99	$37 \pm 5$	$577 \pm 84$	0,90
CLA	$4 \pm 1$	$33 \pm 3$	0,95	$3,2 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,4$	0,85
DCLA	$8 \pm 2$	$96 \pm 9$	0,96	$15 \pm 4$	$17 \pm 3$	0,82

Os valores de intercepto e inclinação das relações de duplo recíproco (**Tabela 2**) foram utilizados posteriormente para o cálculo do rendimento quântico singlete em concentrações infinitas de ativador e das constantes relativas à transferência de elétron para cada ativador (*vide Discussão* pág.70). Observou-se que na presença de  $\text{bmimBF}_4$  os valores de R foram maiores do que na presença de  $\text{bmimPF}_6$ .

Na presença de  $\text{bmimSbF}_6$  com IMI na concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  foram feitas as relações de duplo recíprocos para os ativadores DPA, PER, RUB e PPO (**Figura 26**).



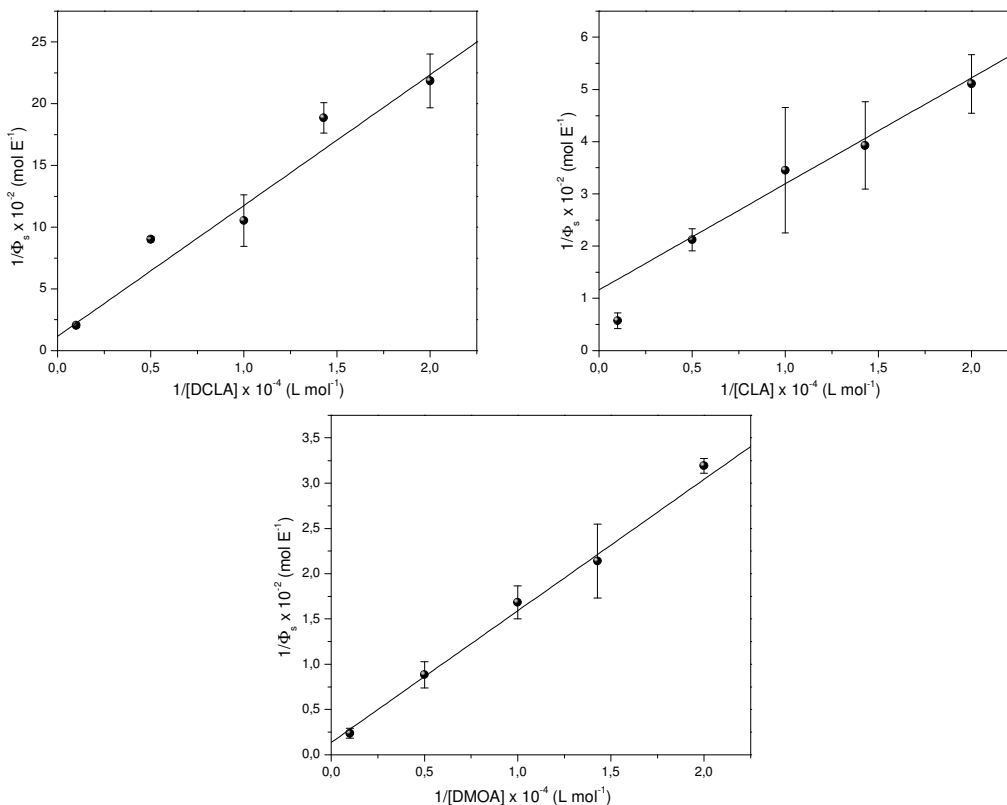
**Figura 26:** Correlação duplo recíproco de  $\Phi_s$  em função da concentração do ativador.  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; DME/ $\text{bmimSbF}_6$  20/80 (v/v).

Das relações de duplo recíproco não foi possível estabelecer uma dependência linear entre  $\Phi_s$  e a concentração de DPA, PER, RUB e PPO na reação em meio de  $\text{bmimSbF}_6$  com IMI na concentração de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (**Figura 26**). Na presença de RUB e PPO notou-se que  $1/\Phi_s$  não variou significativamente com a concentração dos ativadores. Da relação com DPA observou-se a mesma tendência, somente com a exclusão do ponto de maior valor de  $1/[\text{DPA}]$ , que corresponde ao ponto de menor



concentração desse ativador. Já, na presença de PER os erros das medidas foram muito altos, dificultando a observação de alguma tendência. Na concentração de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de IMI também foram feitos experimentos na presença do ativador ANT, entretanto, não foi possível ajustar tais curvas cinéticas.

Na presença de bmimSbF<sub>6</sub> com IMI na concentração de 3,0 mmol L<sup>-1</sup> foram feitas as relações de duplo recíprocos para os ativadores DCLA, CLA e DMOA (**Figura 27**).



**Figura 27:** Correlação duplo recíproco de  $\Phi_s$  em função da concentração do ativador. [TCPO] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5,0 mmol L<sup>-1</sup>; [IMI] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>; DME/bmimSbF<sub>6</sub> 20/80 (v/v).

Foi verificada uma dependência linear nas relações de duplo recíproco na presença de DCLA, CLA e DMOA em meio de bmimSbF<sub>6</sub> e na concentração de IMI de 3,0 mmol L<sup>-1</sup> (**Figura 27**). Das dependências lineares extraiu-se os valores de intercepto, inclinação e também o coeficiente de correlação, R (**Tabela 3**), os quais foram usados para os cálculos de demais parâmetros (*vide Discussão*, **pág.70**).

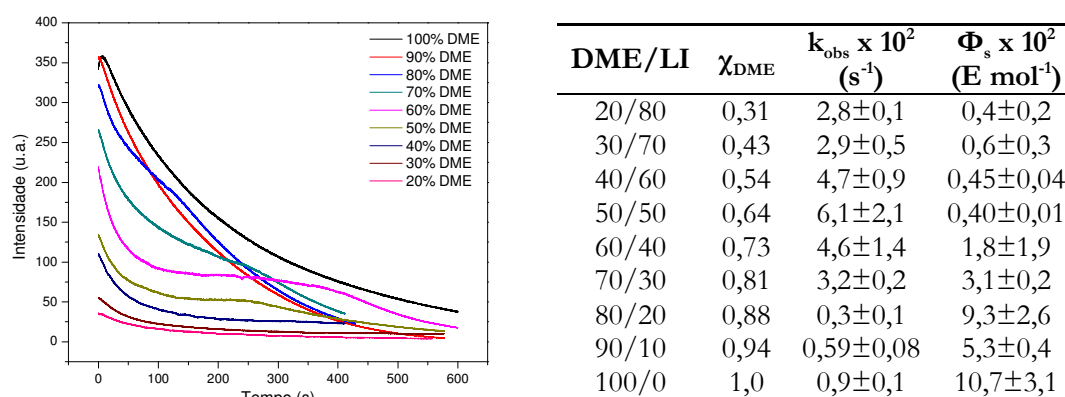
**Tabela 3:** Valores de intercepto e inclinação para a relação  $1/\Phi_s$  vs.  $1/[\text{ACT}]$  no sistema com  $\text{bmimSbF}_6$ 

Ativador	<b>bmimSbF<sub>6</sub></b>		
	Intercepto x 10 <sup>-2</sup>	Inclinação x 10 <sup>2</sup>	R
DCLA	1,2±2,5	11±2	0,91
CLA	1,2±0,4	2,0±0,3	0,92
DMOA	0,13±0,12	1,4±0,1	0,98

### 3.3.5. Cinéticas de emissão e rendimentos quânticos da reação peróxi-oxalato em diferentes proporções de DME/líquido iônico

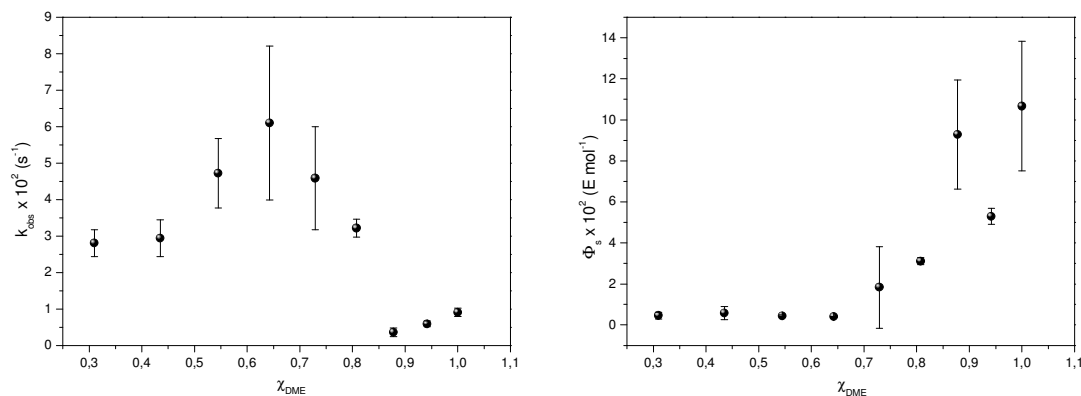
Foram realizados experimentos cinéticos de emissão de luz onde se variou a proporção DME/líquido iônico. Trabalhou-se com os mesmos líquidos iônicos utilizados anteriormente, ou seja,  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e  $\text{bmimSbF}_6$ . Esse estudo foi conduzido no sentido de verificar a influência que os líquidos iônicos exercem sobre a velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) e sobre o rendimento quântico singlete ( $\Phi_s$ ) da reação peróxi-oxalato.

O primeiro líquido iônico a ser utilizado nesse estudo foi o  $\text{bmimBF}_4$ . Na reação com TCPO, DPA,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e IMI variou-se a proporção de DME/líquido iônico na faixa de 100/0 à 20/80 (v/v), ou ainda, na forma de fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ) de 1,0 à 0,31. A partir dos ajustes e das áreas das curvas cinéticas obteve-se  $k_{\text{obs}}$  e  $\Phi_s$ , respectivamente (**Figura 28**).



**Figura 28:** Curvas cinéticas do sistema peróxi-oxalato no meio de  $\text{bmimBF}_4/\text{DME}$  em diversas proporções e valores das constantes de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) e rendimentos quânticos singlete ( $\Phi_s$ ) para cada proporção de DME/ $\text{bmimBF}_4$  e fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ).

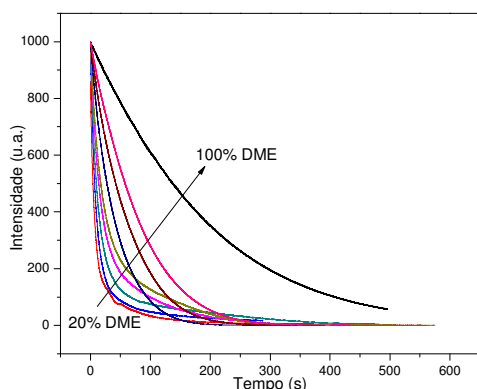
A partir dos dados da **Figura 28** os valores de  $k_{\text{obs}}$  e  $\Phi_s$  foram relacionados com a fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ) (**Figura 29**).



**Figura 29:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) e do rendimento quântico singlete ( $\Phi_s$ ) com fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ) em  $\text{bmimBF}_4$ .  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Da relação de  $k_{\text{obs}}$  com  $\chi_{\text{DME}}$  notou-se um aumento nos valores de  $k_{\text{obs}}$  com o aumento da proporção de DME até a fração molar de 0,64. Após essa fração houve uma diminuição nos valores de  $k_{\text{obs}}$ . Já, da dependência de  $\Phi_s$  com  $\chi_{\text{DME}}$  observou-se que os valores de  $\Phi_s$  permaneceram muito próximos até a fração molar 0,64. Após essa fração houve um aumento nos valores de  $\Phi_s$  com o aumento da fração molar (**Figura 29**).

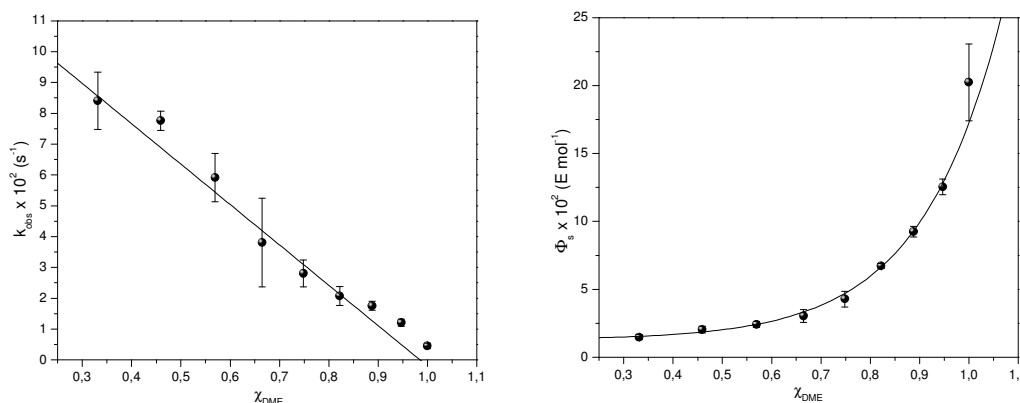
A mesma série de experimentos foi realizada, mas agora em meio de  $\text{bmimPF}_6$ . Igualmente ao caso anterior, utilizou-se TCPO, DPA,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e IMI e variou-se DME/líquido iônico na faixa de 100/0 à 20/80 (v/v), que corresponde de 1,0 à 0,33 de fração molar de DME. A partir das curvas cinéticas foram calculados  $k_{\text{obs}}$  e  $\Phi_s$  (**Figura 30**).



DME/LI	$\chi_{\text{DME}}$	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Phi_s \times 10^2$ ( $\text{E mol}^{-1}$ )
20/80	0,33	$8,4 \pm 0,9$	$1,5 \pm 0,2$
30/70	0,46	$7,8 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,2$
40/60	0,57	$5,9 \pm 0,8$	$2,4 \pm 0,2$
50/50	0,66	$3,8 \pm 1,4$	$3,0 \pm 0,5$
60/40	0,75	$2,8 \pm 0,4$	$4,3 \pm 0,6$
70/30	0,82	$2,1 \pm 0,3$	$6,7 \pm 0,2$
80/20	0,89	$1,7 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,4$
90/10	0,95	$1,2 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,6$
100/0	1,0	$0,45 \pm 0,08$	$20 \pm 3$

**Figura 30:** Curvas cinéticas do sistema peróxi-oxalato no meio de  $\text{bmimPF}_6/\text{DME}$  em diversas proporções e valores das constantes de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) e rendimentos quânticos singlete ( $\Phi_s$ ) para cada proporção de DME/ $\text{bmimPF}_6$  e fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ).

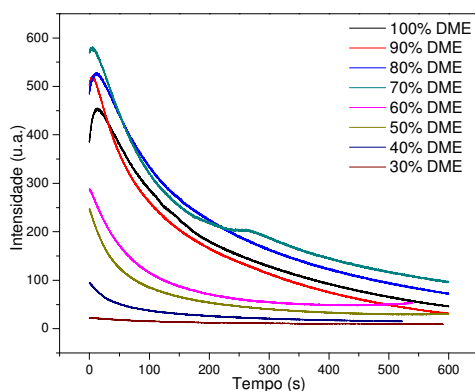
A partir dos dados apresentados na **Figura 30** foram estabelecidas as relações entre a fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ) e  $k_{\text{obs}}$  ou  $\Phi_s$  (**Figura 31**).



**Figura 31:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) e do rendimento quântico singlete ( $\Phi_s$ ) com fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ) em  $\text{bmimPF}_6$ .  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Na dependência entre  $k_{\text{obs}}$  e  $\chi_{\text{DME}}$  verificou-se uma regressão linear decrescente, onde os valores de  $k_{\text{obs}}$  diminuíram à medida que se aumentou a quantidade de DME no sistema. Já da relação entre  $\Phi_s$  e  $\chi_{\text{DME}}$  foi verificada uma dependência não linear, onde os valores de rendimentos quânticos aumentaram com o aumento da quantidade de DME (**Figura 31**).

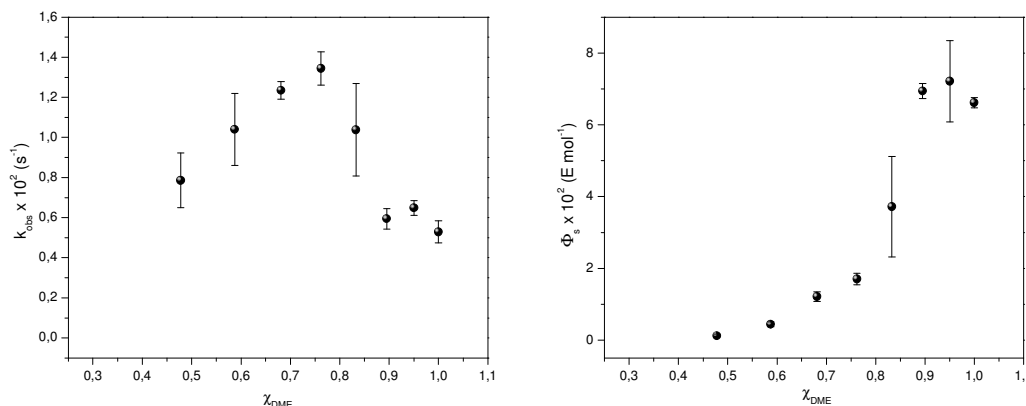
Por fim, utilizou-se  $\text{bmimSbF}_6$  na reação com TCPO, DPA,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e IMI, onde se variou a proporção de DME/ $\text{bmimSbF}_6$  na faixa de 100/0 à 20/0, que representa de 1,0 à 0,48 da fração molar de DME. Os valores de  $k_{\text{obs}}$  e  $\Phi_s$  foram obtidos a partir das curvas cinéticas (**Figura 32**).



DME/LI	$\chi_{\text{DME}}$	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Phi_s \times 10^2$ ( $\text{E mol}^{-1}$ )
30/70	0,48	$0,8 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,04$
40/60	0,59	$1,0 \pm 0,2$	$0,44 \pm 0,06$
50/50	0,68	$1,23 \pm 0,04$	$1,2 \pm 0,1$
60/40	0,76	$1,34 \pm 0,08$	$1,7 \pm 0,2$
70/30	0,83	$1,0 \pm 0,2$	$3,7 \pm 1,4$
80/20	0,89	$0,59 \pm 0,05$	$6,9 \pm 0,2$
90/10	0,95	$0,65 \pm 0,04$	$7,2 \pm 1,1$
100/0	1,0	$0,53 \pm 0,05$	$6,6 \pm 0,1$

**Figura 32:** Curvas cinéticas do sistema peróxi-oxalato no meio de  $\text{bmimSbF}_6/\text{DME}$  em diversas proporções e valores das constantes de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) e rendimentos quânticos singlete ( $\Phi_s$ ) para cada proporção de DME/ $\text{bmimSbF}_6$  e fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ).

Baseando-se nos dados da **Figura 32** foram feitas as correlações entre a fração molar de DME e  $k_{\text{obs}}$  ou  $\Phi_s$  (**Figura 33**).



**Figura 33:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) e do rendimento quântico singlete ( $\Phi_s$ ) com fração molar de DME ( $\chi_{\text{DME}}$ ) em  $\text{bmimSbF}_6$ .  $[\text{TCPO}] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{DPA}] = 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{IMI}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ .

Da relação de  $k_{\text{obs}}$  com  $\chi_{\text{DME}}$  notou-se um aumento nos valores de  $k_{\text{obs}}$  até a fração molar de DME de 0,76. Após este ponto, houve uma diminuição nos valores de  $k_{\text{obs}}$ . Já, na relação de  $\Phi_s$  com  $\chi_{\text{DME}}$ , observou-se um aumento de valores  $\Phi_s$  com o aumento de DME no meio, com exceção para o ponto em de  $\chi_{\text{DME}}$  igual à 1,0, que apresentou um valor de  $\Phi_s$  inferior aos pontos de  $\chi_{\text{DME}}$  de 0,95 e 0,89 (**Figura 33**).

### 3.3.6. Determinação da viscosidade em diferentes proporções de DME/líquido iônico

Foram determinadas as viscosidades em diversas proporções da mistura binária DME/líquido iônico ( $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e  $\text{bmimSbF}_6$ ). As viscosidades foram medidas por meio de um reômetro rotacional nas seguintes proporções de DME/líquido iônico: 0/100; 20/80; 50/50 e 75/25 (v/v) (**Tabela 4**). O valor da viscosidade de DME puro foi encontrado na literatura.<sup>81</sup> Para os líquidos iônicos puros foram descritos tanto os valores determinados para esse projeto como os encontrados na literatura.

**Tabela 4:** Viscosidades das misturas de DME/líquido iônico

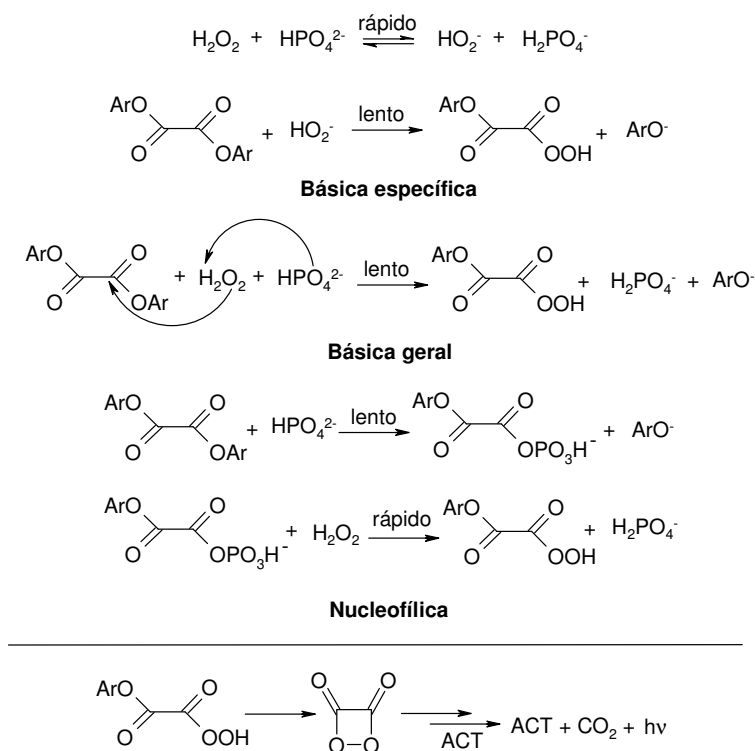
% DME (v/v)	bmimBF <sub>4</sub>	bmimPF <sub>6</sub>	bmimSbF <sub>6</sub>
	$\eta$ (cP)		
100	0,45±0,009 <sup>81</sup>	0,45±0,009	0,45±0,009
75	1,1±0,1	0,6±0,1	1,2±0,1
50	4,3±0,8	5±1	3,2±0,3
20	23,9±0,8	30,2±0,9	19,1±0,8
0	82±2; 99,20 <sup>82</sup>	201±2; 217,9 <sup>83</sup> ; 289,61 <sup>84</sup>	89,5±0,5; 133,65 <sup>84</sup>

Observando-se as misturas para um mesmo líquido iônico notou-se um decréscimo de viscosidade com a adição de DME. Para as viscosidades dos líquidos iônicos puros, observou-se uma discrepância entre as viscosidades determinadas para este projeto e as relatadas na literatura. Em todos os casos as viscosidades determinadas foram menores do que as relatadas. Para bmimBF<sub>4</sub> houve uma diminuição de 17% para bmimPF<sub>6</sub> de 7,8% e 30% e para bmimSbF<sub>6</sub> de 33%. Com a finalidade de comparar as viscosidades entre os líquidos iônicos foram utilizadas as viscosidades determinadas nesse estudo. Sendo assim, em um meio de líquido iônico puro observou-se que bmimPF<sub>6</sub> possui a maior viscosidade, seguido de bmimSbF<sub>6</sub> e de bmimBF<sub>4</sub>, sendo que estes apresentaram viscosidades semelhantes, até na proporção de 20% de DME. Foi observado para os três líquidos iônicos, que as viscosidades decrescem significativamente com a adição de DME, mesmo na menor quantidade (20%).

## 4. Discussão

### 4.1. Sistema peróxi-oxalato em meio de DME/tampão fosfato

Foi possível realizar cinéticas da reação peróxi-oxalato em meio 50% aquoso e também foi verificado que o tampão fosfato age como catalisador no lugar do imidazol. Dentre os três mecanismos prováveis de catálise encontram-se a catálise básica específica e básica geral, além da catálise nucleofílica. Os mecanismos de catálise aqui formulados são para a reação de peridrólise com o monodrogenofosfato como espécie cataliticamente ativa (**Esquema 12**).



**Esquema 12:** Possíveis mecanismos de catálise do fosfato para a reação de peridrólise de ésteres oxálicos.

Na catálise básica específica há a desprotonação do peróxido de hidrogênio em um passo rápido com posterior ataque do ânion hidroperóxido ao éster em um passo lento. Na catálise básica geral ocorre concomitantemente o ataque do peróxido de hidrogênio ao grupo carbonílico do éster e a abstração do próton do peróxido promovida pela espécie do fosfato. Já na catálise nucleofílica há o ataque

da espécie aniônica do fosfato ao éster no passo lento seguido do ataque do peróxido em um passo mais rápido (**Esquema 12**).

Caso a reação peróxi-oxalato em meio de tampão fosfato ocorresse via catálise básica geral ou nucleofílica esperar-se-ia uma dependência da constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) com a concentração do tampão, uma vez que o tampão participa do passo lento. Como os resultados apresentados não mostraram evidências de que haja uma variação de  $k_{obs}$  com a concentração do ânion monoidrogenofosfato, sugere-se que o fosfato atue como catalisador básico específico na reação.

Dos estudos cinéticos em meio de tampão fosfato de sódio também foram realizadas as dependências de  $k_{obs}$  com a concentração de  $H_2O_2$  na presença dos ésteres TCPO, BMePO e BNPO. Do intercepto dessa dependência obtém-se a constante de hidrólise ( $k_{hid}$ ) e do coeficiente angular a constante de peridrólise ( $k_{per}$ ) (**Tabela 5**).

**Tabela 5:** Comparação entre  $k_{hid}$  e  $k_{per}$  da reação de TCPO, BMePO ou BNPO em meio de tampão fosfato de sódio nos pH's 6, 7 e 8 com  $H_2O_2$ .

	TCPO		BMePO		BNPO	
	$k_{hid}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{per}$ ( $mol^{-1} L s^{-1}$ )	$k_{hid}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{per}$ ( $mol^{-1} L s^{-1}$ )	$k_{hid}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{per}$ ( $mol^{-1} L s^{-1}$ )
pH 6	$0,010 \pm 0,003$	$0,82 \pm 0,02$	$(-0,01 \pm 0,05)^{(1)}$	$5,2 \pm 0,3$	$0,67 \pm 0,08$	$89 \pm 18$
pH 7	$0,14 \pm 0,05$	$6,2 \pm 0,3$	$(-0,07 \pm 0,08)^{(1)}$	$15,3 \pm 0,8$	-	-
pH 8	$1,4 \pm 0,1$	$14,7 \pm 0,7$	$0,06 \pm 0,14$	$15,5 \pm 0,8$	-	-

<sup>(1)</sup> valor considerado zero dentro do erro experimental

Os valores de  $k_{hid}$  e  $k_{per}$  da reação com TCPO aumentaram duas ordens de grandeza do tampão pH 6 para pH 8. Esse incremento na velocidade poderia ser explicado considerando-se que a reação ocorre via catálise básica específica; logo em pH's mais altos a espécie catalisadora estaria presente em maior concentração e a velocidade da reação aumentaria. Já para  $k_{hid}$  da reação de BMePO não foi possível verificar uma tendência e apesar do  $k_{per}$  ter aumentado em uma ordem de grandeza do tampão pH 6 para pH 7, os valores permaneceram similares em pH's 7 e 8. Da reação de BNPO não foi possível obter resultados suficientes para uma comparação entre as constantes em diferentes pH's devido às rápidas cinéticas em pH's mais altos, o que leva à uma cinética com poucos pontos e de difícil ajuste.



No sentido de comparar as reações de peridrólise e hidrólise efetuou-se a relação entre as constantes ( $k_{per}$  e  $k_{hid}$ ) considerando-se a concentração de peróxido de hidrogênio de  $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ , pois essa foi a concentração mais utilizada nos experimentos ( $(k_{per}/k_{hid})[H_2O_2]$ , **Tabela 6**). É importante destacar que para os casos onde  $k_{hid}$  apresentou valores negativos (da reação de BMePO em meio de tampão pH's 6 e 7), utilizou-se o valor da constante acrescido do erro, ou seja, esses casos representam os valores máximos da relação entre as reações de peridrólise e hidrólise.

**Tabela 6:** Relação entre as reações de peridrólise e hidrólise da reação de TCPO, BMePO e BNPO em meio de tampão fosfato de sódio nos pH's 6, 7 e 8 com  $[H_2O_2] = 0,07 \text{ mol L}^{-1}$ .

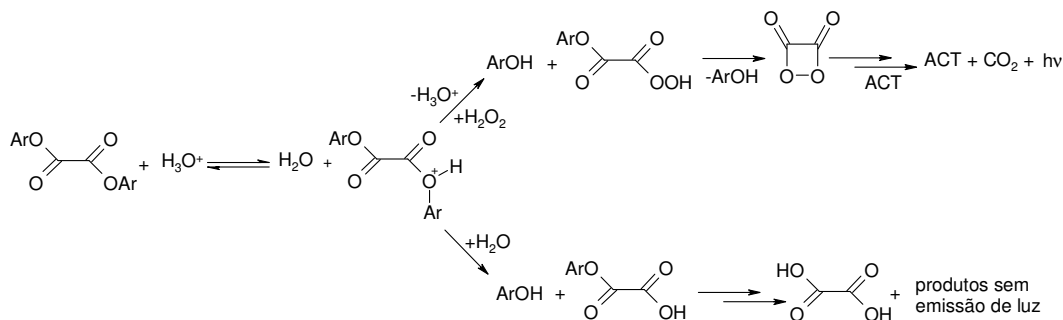
	TCPO	BMePO	BNPO
pH 6	5,8	$>(9,1)^{*a}$	9,3
pH 7	3,1	$>(107)^{*b}$	-
pH 8	0,7	18	-

\* foram utilizados os valores do limite superior do valor de  $k_{hid}$ ;  $^{*a}$ :  $k_{hid} = 0,04 \text{ s}^{-1}$  e  $^{*b}$ :  $k_{hid} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ .

A partir dos dados da **Tabela 6** verificou-se que para a reação com TCPO a reação de peridrólise é menos eficiente à medida que se aumenta o pH. Considerando-se que ocorre uma catalise básica específica, com o aumento do pH a reação fica mais rápida, sendo assim menos seletiva. No entanto, essa tendência não foi verificada na reação com BMePO, onde se verificou valores maiores da relação de reações de peridrólise e hidrólise dos meios em tampão pH 6 para pH 7. Isso indica que BMePO foi mais seletivo para a peridrólise. Apesar de BNPO ser o éster mais reativo, este apresentou um valor para a relação um pouco maior do que com TCPO. No entanto esse aumento não foi significativo e como se tem poucos resultados para esse éster não foi possível verificar uma tendência.

Os resultados com BMePO foram inesperados, pois apesar desse éster ser o menos reativo, este apresentou valores maiores de  $k_{per}$  do que as constantes da reação com TCPO (**Tabela 5**). Também surpreendeu o fato de  $k_{per}$  apresentar valores muito semelhantes nos meios de tampão pH's 7 e 8. Em vista desses resultados, pode-se sugerir que ocorra uma catálise ácida para as reações de peridrólise e hidrólise de BMePO (**Esquema 13**). Vale ressaltar que apesar desses

resultados serem surpreendentes, eles foram confirmados após os experimentos cinéticos com TCPO e BMePO serem refeitos no mesmo dia, com as mesmas soluções dos demais reagentes e também no mesmo equipamento.



**Esquema 13:** Reações de hidrólise e peridrólise via catálise ácida

Na catálise ácida ocorre inicialmente a protonação do éster oxálico com posterior ataque nucleofílico da água ou do peróxido de hidrogênio e a saída do grupo de partida fenólico, podendo portanto ocorrer a peridrólise ou a hidrólise. Caso ocorra a peridrólise haverá a formação do intermediário perácido com posterior ciclização, levando à 1,2-dioxetanodiona que, ao interagir com o ativador, leva à formação de estados eletronicamente excitados deste último e subsequente emissão de luz. Já a reação de hidrólise leva à formação do ácido oxálico, não havendo emissão de luz (**Esquema 13**). A catálise ácida deve ser mais eficiente para o BMePO, o qual é mais básico (estabilização do éster protonado pelo grupo *p*-metila, doador de elétron) que o TCPO, podendo portanto explicar a maior velocidade de reação de BMePO, principalmente em pH 6. Em pH 7 e 8 já há a contribuição da catálise básica tanto para TCPO quanto para BMePO, explicando assim o aumento da velocidade nestas condições.

Também se utilizou o tampão fosfato de tetrabutilamônio nos experimentos cinéticos da reação com TCPO. Com esse tampão foi possível realizar experimentos em um intervalo de concentração mais amplo (este tampão é mais miscível em solvente orgânico), podendo assim verificar uma possível tendência de aumento dos valores de  $k_{obs}$  com o aumento da concentração do ânion monoidrogenofosfato. Tal resultado indicaria a ocorrência de uma catalise básica geral. Realizou-se, primeiramente, a dependência de  $k_{obs}$  com a concentração de peróxido de hidrogênio, onde se obteve valores de  $k_{hid}$  e  $k_{per}$  (**Tabela 7**).

**Tabela 7:** Valores de  $k_{\text{hid}}$  e  $k_{\text{per}}$  para a reação de TCPO na presença do tampão fosfato de tetrabutylamônio e fosfato de sódio nos pH's 6, 7 e 8

	TCPO <sup>(1)</sup>		TCPO <sup>(2)</sup>	
	$k_{\text{hid}}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{per}}$ (mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{hid}}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_{\text{per}}$ (mol <sup>-1</sup> L s <sup>-1</sup> )
pH 6	(-0,05±0,03) <sup>(3)</sup>	2,5±0,2	0,010±0,003	0,82±0,02
pH 7	0,4±0,2	12±1	0,14±0,05	6,2±0,3
pH 8	2,6±0,5	31±3	1,4±0,1	14,7±0,7

<sup>(1)</sup> reação em meio de tampão fosfato de tetrabutylamônio

<sup>(2)</sup> reação em meio de tampão fosfato de sódio

<sup>(3)</sup> valor considerado zero dentro do erro experimental

Entre os valores  $k_{\text{hid}}$  e  $k_{\text{per}}$  em meio de fosfato de tetrabutylamônio verificou-se um incremento com o aumento do pH. Esse resultado confirma que as reações de hidrólise e peridrólise são mais eficientes em meio básico e, portanto uma catalise básica estaria envolvida. Na comparação entre os dois tampões verificou-se valores maiores em meio do fosfato de tetrabutylamônio, porém na mesma ordem de grandeza dos valores em fosfato de sódio. Essa diferença não é considerada significativa dado a dificuldade experimental e também dos ajustes matemáticos de curvas rápidas.

Atentando-se ao motivo principal do estudo, foi realizada a dependência de  $k_{\text{obs}}$  com a concentração do tampão fosfato de tetrabutylamônio (**Figura 15, pág. 44**). Dessa dependência não foi possível verificar uma variação significativa nos valores de  $k_{\text{obs}}$  com o aumento da concentração do tampão em pH's 6, 7 e 8. Nesse estudo também foi verificado valores maiores de  $k_{\text{obs}}$  com ao aumento do pH, indicando o envolvimento de uma catálise básica. Então, como não foi possível obter evidências de que  $k_{\text{obs}}$  varie significativamente com a concentração do tampão fosfato de tetrabutylamônio, mesmo em uma faixa de concentração mais ampla, esses resultados confirmam o envolvimento da catálise básica específica na reação da reação peróxi-oxalato com TCPO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e PPO em meio de tampão fosfato em pH's 6, 7 e 8.

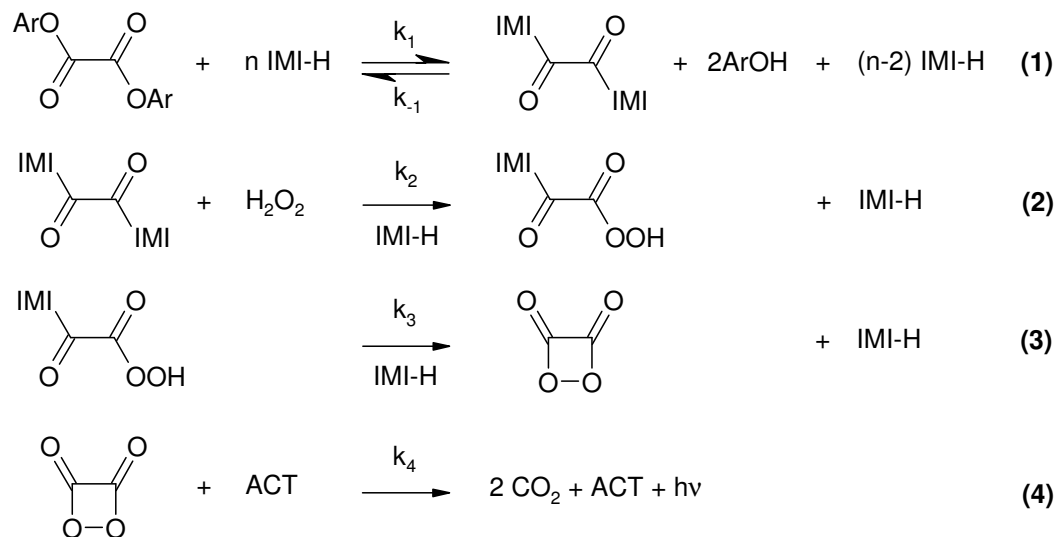
#### 4.2. Sistema peróxi-oxalato em meio de DME/líquidos iônicos

Líquidos iônicos se mostraram como um possível meio reacional para a reação peróxi-oxalato na presença de TCPO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, IMI e ACT, obtendo rendimento quântico de até 20% em bmimSbF<sub>6</sub>. Além disso, o mecanismo da

reação também foi estudado nesse meio, através da dependência de  $k_{\text{obs}}$  e rendimento quântico com as concentrações de imidazol, peróxido de hidrogênio e ativador.

#### 4.2.1. Dependência da constante de velocidade ( $k_{\text{obs}}$ ) com a $[\text{IMI}]$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{ACT}]$

Da dependência da concentração de imidazol com  $k_{\text{obs}}$  em meio de  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e  $\text{bmimSbF}_6$  (**Figura 17, pág. 47**) foi verificada uma relação linear. Em resultados anteriores do grupo<sup>12,13</sup> da reação de TCPO,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , IMI em acetato de etila foi relatado uma relação quadrática entre  $k_{\text{obs}}$  e a concentração de imidazol, a qual foi atribuída à catálise básica geral do imidazol sobre o ataque nucleofílico de outra molécula de imidazol à carbonila do TCPO, representando o primeiro passo da reação. No segundo passo ocorre o ataque do peróxido de hidrogênio formando o perácido, que na sequência cicliza formando o intermediário de alta energia (IAE). O IAE interage com o ativador levando-o ao estado excitado que ao decair para o estado fundamental emite luz (**Esquema 14**).



**Esquema 14:** Passos da reação peróxi-oxalato, onde um éster oxálico reage com peróxido de hidrogênio catalisado por imidazol e na presença de um ativador (ACT).

No entanto, no estudo realizado anteriormente foram utilizadas as concentrações de TCPO = 0,10 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 10 mmol L<sup>-1</sup> e imidazol na faixa de 0,20-20 mmol L<sup>-1</sup>.<sup>12</sup> Já nos estudos com líquidos iônicos utilizou-se TCPO = 3,0

mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5,0 mmol L<sup>-1</sup> e imidazol de 0,5 – 10 mmol L<sup>-1</sup>. Inicialmente, tais concentrações foram ajustadas de acordo com a sensibilidade do equipamento e também para um tempo de cinética em torno de 10 minutos. Então, a relação quadrática pode estar associada à ampla faixa de concentração de imidazol utilizada e também, ao fato desse estar em excesso em relação ao TCPO. Logo, apesar de não se excluir a hipótese do mecanismo da reação ocorrer da mesma maneira que em acetato de etila (**Esquema 14**), uma explicação, ainda que tentativa, para a dependência linear nesse estudo seria a participação de somente uma molécula de imidazol no passo lento. Esse caminho poderia ser facilitado pelo aumento de polaridade do sistema, pois assim estabilizaria melhor a molécula de imidazol, ou ainda, pela formação de pontes de hidrogênio entre o líquido iônico e imidazol.

Da dependência entre  $k_{obs}$  e a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meios de bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub> (**Figura 20, pág. 50**) notou-se um pequeno aumento de valores de  $k_{obs}$  na faixa de concentração entre 1,0 e 10 mmol L<sup>-1</sup> e após essa concentração  $k_{obs}$  não variou significativamente. No meio com bmimSbF<sub>6</sub> não foi verificada uma variação significativa de  $k_{obs}$  com a concentração de peróxido de hidrogênio (**Figura 21, pág. 51**). Na literatura é relatada a não dependência entre a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e  $k_{obs}$  para concentrações abaixo de 10 mmol L<sup>-1</sup> e dependência linear para concentrações acima deste valor, que é explicada mecanisticamente pelo ataque direto do peróxido de hidrogênio ao TCPO.<sup>13</sup> No entanto, no estudo citado a concentração de TCPO foi de 0,10 mmol L<sup>-1</sup>, o que representa um amplo excesso de peróxido de hidrogênio frente ao TCPO e conseqüentemente à uma cinética de pseudo-primeira ordem. Já, nos estudos com os líquidos iônicos, os experimentos não foram feitos com amplo excesso de peróxido de hidrogênio, pois a concentração de TCPO foi de 3,0 mmol L<sup>-1</sup>. Contudo, como não houve indícios de dependência linear entre  $k_{obs}$  e a concentração de peróxido de hidrogênio; logo o comportamento estaria de acordo com o mecanismo proposto, onde em baixas concentrações de peróxido de hidrogênio (em relação à concentração do TCPO) este não participa do passo lento da reação (**Esquema 14**).

Também foi verificado que  $k_{obs}$  não variou significativamente com a concentração dos ativadores nos meios com bmimBF<sub>4</sub>, bmimPF<sub>6</sub> e bmimSbF<sub>6</sub> para uma mesma concentração de imidazol (**Tabela 1, pág. 53**). Esse resultado está de

acordo com o mecanismo proposto para a reação, onde o envolvimento do ativador ocorre em uma etapa rápida e não é observada cineticamente. No entanto, esses resultados chamam a atenção para a grande diferença de velocidade no meio de  $\text{bmimSbF}_6$  para um sistema com  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  para  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de imidazol. Esse resultado foi surpreendente e não foi possível encontrar uma resposta satisfatória.

Foi verificado que  $k_{\text{obs}}$  apresentou valores maiores em meio de  $\text{bmimPF}_6$ , seguido de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimSbF}_6$ . Como se sabe que  $k_{\text{obs}}$  pode ser influenciada pela polaridade do meio tentou-se determinar a polaridade microscópica do sistema DME/líquido iônico utilizando-se a sonda solvatocrômica conhecida como corante de Reichardt e calcular o parâmetro de polaridade  $E_T(30)$ . No entanto, não foi possível obter resultado desse parâmetro, pois com a adição de líquido iônico houve o desaparecimento da banda de transferência de carga, impossibilitando o cálculo de  $E_T(30)$ . Além disso, como o estudo da reatividade dos líquidos iônicos não era o objetivo do trabalho, preferiu-se seguir os experimentos no sentido de obter as relações dos rendimentos quânticos com as concentrações dos ativadores nesses meios reacionais.

#### 4.2.2. Dependência dos rendimentos quânticos com [IMI], $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e [ACT]

Com o intuito de caracterizar o sistema em líquidos iônicos também foram relacionados os rendimentos quânticos com as concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio. E, a fim de investigar o passo de quimi-excitação nesse meio, os rendimentos também foram correlacionados com as concentrações dos ativadores.

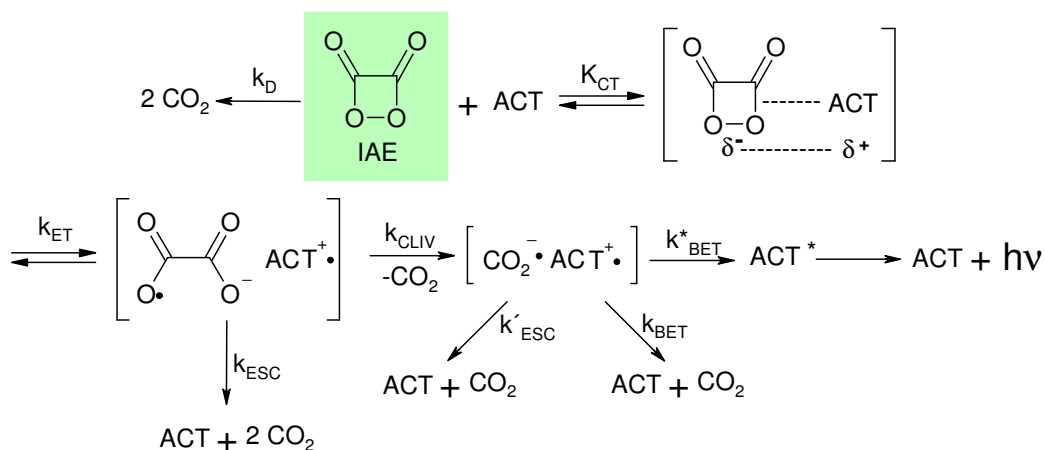
Não foi verificada uma variação significativa do rendimento quântico com a concentração de imidazol para concentrações acima de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de imidazol no meio de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$  (**Figura 18, pág. 48**). Já em meio de  $\text{bmimSbF}_6$  houve o decréscimo do rendimento quântico para concentrações de imidazol maiores que  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (**Figura 19, pág. 49**). Na literatura é relatado, da reação com TCPO, IMI,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e DPA em acetato de etila, um decréscimo do rendimento quântico com o aumento da concentração de imidazol, possivelmente devido à uma

interação do imidazol com o intermediário de alta energia (IAE) que leva à emissão de luz.<sup>12</sup> No entanto, como foi dito anteriormente, utilizou-se uma faixa pequena de concentração de imidazol e talvez por esse motivo não tenha sido possível observar uma tendência mais clara do rendimento quântico com a concentração de imidazol.

Na dependência entre o rendimento quântico e a concentração de peróxido de hidrogênio em meio de  $\text{bmimBF}_4$  foi verificado uma dependência linear crescente e no meio de  $\text{bmimPF}_6$  não se observou uma variação sistemática na faixa de 1,0 à 20  $\text{mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio (**Figura 22, pág. 52**). No meio em  $\text{bmimSbF}_6$  (aqui o rendimento não pode ser diretamente comparado nos meios em  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$ , porque a concentração de imidazol foi diferente) foi observado um aumento significativo do rendimento com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio, alcançando um rendimento de quase 20% na concentração mais alta do peróxido (**Figura 23, pág. 52**). Além disso, a concentração mais baixa utilizada de peróxido é menor do que a concentração do TCPO, sendo assim o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é o reagente limitante, fato que explica o rendimento muito mais baixo nesta condição. O aumento do rendimento quântico observado em meios de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimSbF}_6$  com o aumento da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  mesmo acima de 10  $\text{mmol L}^{-1}$  pode indicar a ocorrência de reações concorrentes nestes LI's que podem diminuir o rendimento quântico em baixas concentrações do peróxido.

Na tentativa de explicar o comportamento dos rendimentos quânticos entre os líquidos iônicos é necessário considerar o mecanismo envolvido no passo de quimi-excitação, ou seja, o mecanismo CIEEL (“Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence”, ou seja, Luminescência Quimicamente Induzida por Intercâmbio de Elétron).<sup>15</sup> De acordo com esse mecanismo, ocorre primeiramente a formação de um complexo de encontro entre o IAE e o ativador dentro da gaiola de solvente. Depois ocorre a transferência de elétron do ativador para o IAE, formando um par de íons radicais, sendo esse o passo limitante do mecanismo. Em seguida ocorre a clivagem da ligação carbono-carbono do radical ânion peróxido gerando um novo radical ânion dentro da gaiola de solvente e um fragmento neutro. Na sequência ocorre a transferência de elétron do ânion radical para o cátion radical do ativador, (passo também chamado de retro-transferência de elétron), liberando energia suficiente para promover o ativador ao seu estado excitado singlete. Por fim

o ativador decai para o estado fundamental liberando a energia na forma de luz. Também é importante destacar que o IAE pode sofrer uma decomposição unimolecular (representado por  $k_D$ ) não levando o ativador ao estado excitado e como consequência esse caminho não leva a emissão de luz (**Esquema 15**). Para se obter a formação eficiente de estados eletronicamente excitados, tanto a etapa de transferência quanto a de retro-transferência de elétron (responsável pela formação de estados excitados) devem ocorrer dentro da gaiola de solvente. Caso haja o escape das espécies iônicas intermediárias da gaiola de solventes, estas não podem mais levar à formação de estados eletronicamente excitados, sendo desativados para formar produtos no estado fundamental.<sup>85</sup>



**Esquema 15:** Mecanismo CIEEL para 1,2-dioxetanodiona

Dos estudos de decomposição térmica do peróxido de difenoíla na presença de ativadores, onde o mecanismo CIEEL também está envolvido, determinou-se que a eficiência de geração de estados excitados do ativador aumenta com a viscosidade do meio. A explicação seria que, como a interação do IAE com ativador ocorre dentro da gaiola de solvente, com o aumento da viscosidade diminuiria a probabilidade de difusão dessas moléculas.<sup>86</sup> Nesse estudo também foi determinado o aumento dos rendimentos quânticos com a diminuição da constante dielétrica do solvente.<sup>86</sup> Em outro trabalho sobre o mecanismo CIEEL foi reportado que o solvente não deve ser muito polar para não prejudicar a formação do par iônico entre o ativador e o IAE que leva ao estado excitado. Também solventes próticos devem ser evitados pois podem formar pontes de hidrogênio complicando a interpretação dos resultados.<sup>87</sup>



Dessa forma, fica claro que a polaridade e a viscosidade do meio são fatores importantes a serem considerados no sistema. Então procurou-se determinar experimentalmente tais parâmetros para a mistura DME/líquido iônico. Para se determinar a polaridade microscópica utilizou-se o corante de Reichardt como sonda solvatocrômica em diversas proporções de mistura de DME/líquidos iônicos. Entretanto, como foi dito anteriormente, não foi possível determinar o parâmetro de polaridade  $E_T(30)$ , pois com a adição do líquido iônico houve o desaparecimento da banda de transferência de carga utilizada no cálculo. Contudo, foram encontrados na literatura valores das constantes dielétricas e também de  $E_T(30)$  para os líquidos iônicos puros. Foi possível determinar as viscosidades na proporção exata utilizada nos experimentos cinéticos (**Tabela 8**).

**Tabela 8:** Valores de constantes dielétricas ( $\epsilon$ ),  $E_T(30)$  e viscosidades ( $\eta$ ) para  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e  $\text{bmimSbF}_6$ .

LI	$\epsilon$	$E_T(30)^{88}$ kcal mol <sup>-1</sup>	$\eta^*$ (cP)
$\text{bmimBF}_4$	14,6 <sup>89</sup> ; 12,2±1,4 <sup>90</sup> ; 11,7 <sup>91</sup>	52,7	23,9±0,8
$\text{bmimPF}_6$	16,1 <sup>89</sup> ; 11,8±0,7 <sup>90</sup> ; 11,4 <sup>91</sup>	52,6	30,2±0,9
$\text{bmimSbF}_6$	-	52,5	19,9±0,8

\* valores de viscosidades relativos à mistura DME/líquido iônico (20/80 v/v)

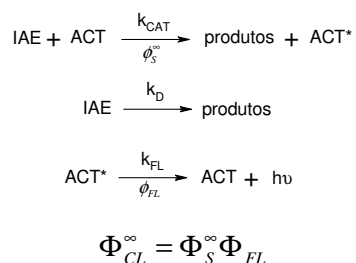
Dentre os valores de constante dielétrica observa-se valores distintos, porém similares entre  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$ , entretanto, os valores de  $E_T(30)$  se mostraram muito similares para os três LI's. Portanto, para as diferenças de rendimentos quânticos entre os líquidos iônicos determinados nesse trabalho, aparentemente a polaridade não teve um papel decisivo.

Para verificar o efeito da viscosidade foram determinados os valores na proporção exata utilizada na reação, ou seja, DME/líquido iônico (20/80 v/v). A viscosidade foi maior no sistema com  $\text{bmimPF}_6$ , seguido de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimSbF}_6$ . Como o meio do líquido iônico menos viscoso ( $\text{bmimSbF}_6$ ) apresentou os maiores rendimentos quânticos, enquanto que os meios  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$  apresentaram rendimentos na mesma ordem de grandeza e menores do que os rendimentos em  $\text{bmimSbF}_6$ , esses resultados levam a crer que a viscosidade do meio também não teve uma influência determinante nos valores de rendimentos quânticos. Não foi

realizado um estudo mais aprofundado sobre essa diferença de rendimentos quânticos entre os líquidos iônicos, pois como foi dito anteriormente, o estudo da reatividade dos líquidos iônicos não foi o ponto central desse trabalho.

Como principal objetivo determinou-se as dependências lineares das relações de duplo-recíproco entre os rendimentos quânticos singlete e a concentração de ativadores PPO, CLA, ANT, DPA, PER, RUB, DCLA e DMOA nos meios de bmimBF<sub>4</sub> (**Figura 24, pág. 54**), bmimPF<sub>6</sub> (**Figura 25, pág. 55**) e com a concentração de DCLA, CLA e DMOA no meio bmimSbF<sub>6</sub> (**Figura 27, pág. 57**). Para os demais ativadores nesse último meio, onde foi utilizada a concentração de imidazol de 1,0 mmol L<sup>-1</sup> não foi verificada uma variação significativa do rendimento quântico com a concentração dos ativadores (**Figura 26, pág. 56**).

Baseando-se no **Esquema 16** e a partir das correlações de duplo-recíproco é possível calcular um valor relativo para a constante de interação entre o ACT e o IAE.



**Esquema 16:** Esquema simplificado da interação do ativador com o intermediário de alta energia (IAE) que leva à emissão de luz.

Como os tempos de meia vida de ACT\* e IAE são muito curtos, é possível fazer a aproximação do estado estacionário para essas espécies da qual se deduz a **Equação 2**.<sup>85</sup>

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

### Equação 2

Utilizando-se a **Equação 2** e a partir do intercepto da relação de duplo-recíproco é possível determinar o rendimento quântico de quimi-excitação na concentração infinita de ativador ( $\Phi_S^\infty$ , rendimento em uma condição hipotética na

qual todo o IAE presente reage com o ativador) e a partir do coeficiente angular é possível determinar a relação  $k_{CAT}/k_D$ , onde  $k_{CAT}$  é a constante de velocidade que se refere à etapa de transferência de elétron do ativador para o IAE e  $k_D$  refere-se à decomposição unimolecular de IAE e é independente da natureza e da concentração do ativador. Então essa aproximação permite obter constantes relativas ( $k_{CAT}/k_D$ ) da interação entre o IAE e o ativador.<sup>85</sup>

Sabe-se que a etapa limitante do mecanismo CIEEL é a transferência de elétron do ativador para o IAE; logo a constante de velocidade para esse processo ( $k_{CAT}$ ) deve depender do potencial de oxidação do ativador, do potencial de redução do IAE e também de forças de atração coulombicas entre os íons de cargas opostas (**Equação 3**).<sup>86,92</sup>

$$k_{CAT} = A \exp \left[ \frac{-\alpha}{RT} \left( E_{ox} - E_{red} - \frac{e^2}{\epsilon R_0} \right) \right]$$

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

### Equação 3

Onde:  $B = \frac{e^2}{R_0 \epsilon RT} + \frac{E_{red}}{RT}$ ,  $e$  = 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 do ativador;  $E_{red}$  = potencial de redução do IAE;  $\alpha$  = coeficiente de transferência de elétron.

O coeficiente de transferência de elétron ( $\alpha$ ) obtido a partir da **Equação 3** está relacionado à transferência de elétron no estado de transição. E como a clivagem peroxídica ocorre simultaneamente à transferência de elétron, então  $\alpha$  também representa a extensão da ligação oxigênio-oxigênio no estado de transição.<sup>92</sup>

Em estudos anteriores realizados por nosso grupo onde se utilizou TCPO em acetato de etila na presença de uma série de ativadores, foi observado uma correlação linear entre  $E_{p/2}$  e  $\ln(k_{cat}/k_D)$  excluindo-se os pontos referentes aos ativadores DMOA e 9,10-dicianoantraceno (DCNA). Essa relação é esperada, pois segundo o mecanismo CIEEL ocorre uma transferência de elétron no passo lento entre o IAE e o ativador. Nesse estudo também se calculou  $\alpha = 0,08 \pm 0,01$ . O valor

pequeno de  $\alpha$  foi explicado pela ocorrência de um estado de transição precoce na etapa de transferência de elétron com a ligação oxigênio-oxigênio pouco clivada.<sup>85</sup>

No sentido de se determinar  $\alpha$ , foram determinados os parâmetros quimiluminescentes ( $\Phi_S^\infty$  e  $k_{CAT}/k_D$ ) em meio de bmimBF<sub>4</sub>, bmimPF<sub>6</sub> e bmimSbF<sub>6</sub> (Tabela 9). Os valores de  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  em meios de bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub> foram relacionados com o potencial de oxidação de meio-pico dos ativadores ( $E_{p/2}$ ) (Figura 34). Os potenciais de oxidação de meio pico foram determinados experimentalmente por nosso grupo<sup>93</sup>, pois os valores reportados na literatura são discrepantes à medida que foram determinados em diferentes condições.

**Tabela 9:** Parâmetros de quimiluminescência ( $\Phi_S^\infty$  e  $k_{CAT}/k_D$ ) para a reação peróxido-oxalato em meio de bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub>, e bmimSbF<sub>6</sub> com vários ativadores e seus potenciais de oxidação de meio pico ( $E_{p/2}$ )

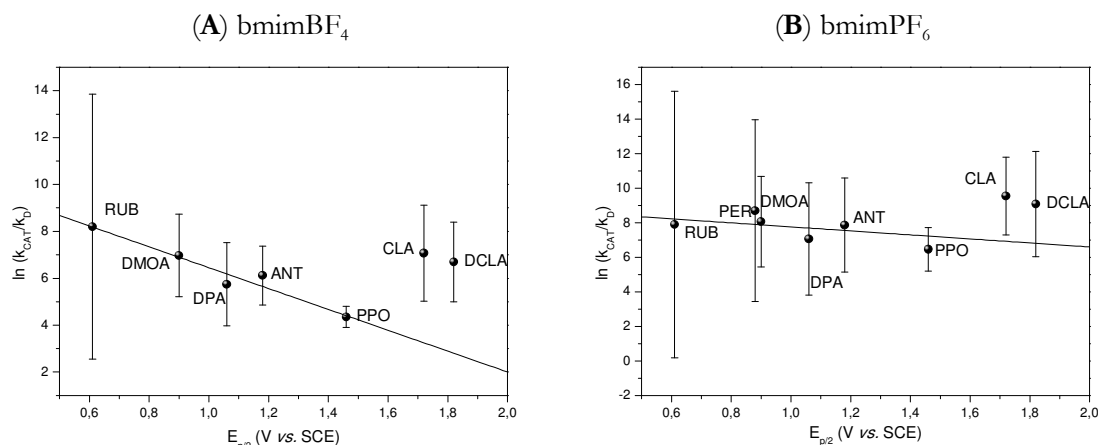
ACT	bmimBF <sub>4</sub>				bmimPF <sub>6</sub>		bmimSbF <sub>6</sub> <sup>(c)</sup>	
	$E_{p/2}^{(a)}$ (V vs. SCE)	$\Phi_{FL}$	$\Phi_S^\infty \times 10^2$ (E mol <sup>-1</sup> )	$k_{CAT}/k_D \times 10^{-3}$ (L mol <sup>-1</sup> )	$\Phi_S^\infty \times 10^2$ (E mol <sup>-1</sup> )	$k_{CAT}/k_D \times 10^{-3}$ (L mol <sup>-1</sup> )	$\Phi_S^\infty \times 10^2$ (E mol <sup>-1</sup> )	$k_{CAT}/k_D \times 10^{-3}$ (L mol <sup>-1</sup> )
RUB	0,61	0,98	9±7	4±2	35±34	3±3	-	-
PER	0,88	0,87	-(b)	-(b)	0,8±0,4	6±4	-	-
DMOA	0,9	0,41	0,6±0,1	1,1±0,3	0,3±0,1	3±1	7,3±6,3	0,9±0,8
DPA	1,06	0,95	1,2±0,4	0,3±0,1	0,6±0,3	1,2±0,5	-	-
ANT	1,18	0,27	0,22±0,05	0,45±0,09	0,19±0,05	2,6±0,9	-	-
PPO	1,46	0,7	0,032±0,003	0,078±0,008	0,027±0,004	0,6±0,1	-	-
CLA	1,72	0,11	0,25±0,07	1,2±0,3	0,31±0,04	14±3	0,8±0,3	5,7±2,1
DCLA	1,82	0,58	0,13±0,03	8±2	0,07±0,02	9±3	0,8±1,8	1,1±2,4

<sup>(a)</sup> potencial de oxidação determinado em acetonitrila, SCE: eletrodo de calomelano saturado; <sup>(b)</sup> não foi possível obter valores de  $\Phi_S^\infty$  e  $k_{CAT}/k_D$  porque o intercepto da relação de duplo recíproco para esse ativador apresentou valor negativo; <sup>(c)</sup> nesse meio foi usada concentração de imidazol de 3,0 mmol L<sup>-1</sup>, diferentemente dos demais casos onde se usou 1,0 mmol L<sup>-1</sup>.

No meio de bmimSbF<sub>6</sub> foram obtidos resultados de duplo recíproco apenas para os ativadores DMOA, CLA e DCLA. Além desses resultados serem insuficientes para verificar uma tendência nos valores dos rendimentos quânticos, esses ativadores são pouco utilizados no sistema peróxido-oxalato, e representam exceções à tendência esperada de  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  com  $E_{p/2}$ .<sup>94</sup> Por esse motivo os resultados desse meio não foram considerados.

Foi verificada uma dependência linear entre  $\ln(k_{CAT}/k_D)$  e  $E_{p/2}$  tanto em meio de bmimBF<sub>4</sub> quanto em meio de bmimPF<sub>6</sub> ao se excluir os pontos referentes aos ativadores menos usuais CLA e DCLA (Figura 34). Nos dois casos os erros das

medidas foram muito grandes e isso representa uma dificuldade intrínseca à esse método, devido à propagação de erros que ocorre ao se utilizar os coeficientes angular e linear para calcular  $\ln(k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}})$ .



**Figura 34:** Correlação do parâmetro de quimiluminescência  $k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}}$  com os potenciais de oxidação de meio-pico ( $E_{p/2}$ ) dos ativadores para a reação peróxi-oxalato em meio de (A)  $\text{bmimBF}_4$  e (B)  $\text{bmimPF}_6$ .

A partir da dependência linear calculou-se o valor de  $\alpha = 0,11 \pm 0,01$  para a reação em meio de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\alpha = 0,03 \pm 0,03$  em meio  $\text{bmimPF}_6$ . Valores baixos de  $\alpha$  indicam uma baixa densidade de carga no estado de transição e uma ruptura pouco desenvolvida da ligação O-O. No entanto, mais importante que informações sobre o estado de transição, esses resultados comprovam que ocorre uma transferência de carga na etapa lenta e logo o mecanismo CIEEL deve estar envolvido no passo de quimi-excitação da reação peróxi-oxalato em meio de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$ .

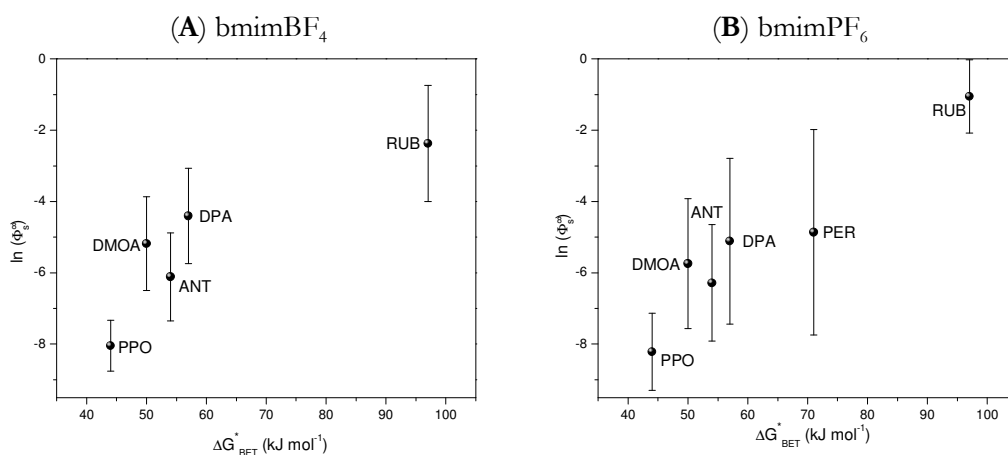
Até o momento foram feitas considerações apenas sobre o passo onde ocorre a primeira transferência de elétron do ativador para o IAE, e que consequentemente depende do potencial de oxidação do ativador. No entanto, o rendimento quântico é dependente da eficiência do passo de retro-transferência do elétron do radical ânion dióxido de carbono para o radical cátion do ativador. Nessa etapa, além de ser possível formar o estado excitado do ativador (**Esquema 15, pág. 72**,  $k_{\text{BET}}^*$ ), levando à emissão de luz, também pode haver a formação dos produtos no estado fundamental (**Esquema 15, pág. 72**,  $k_{\text{BET}}$ ) ou ainda ocorrer a difusão das espécies radicalares da gaiola de solvente (**Esquema 15, pág. 72**,  $k'_{\text{ESC}}$ ).

A eficiência de formação de estados excitados no passo de retro-transferência deve depender da energia liberada nesse processo ( $\Delta G^*_{\text{BET}}$ ). Essa energia foi calculada anteriormente para a reação peróxi-oxalato em acetato de etila (Tabela 10) e foi verificado uma correlação entre o rendimento quântico singlete infinito e  $\Delta G^*_{\text{BET}}$ .<sup>85</sup> Diante disso, pode-se concluir que o processo de retro-transferência de elétron é mais eficiente para a formação dos estados excitados para ativadores que possuem maior  $\Delta G^*_{\text{BET}}$ .

**Tabela 10:** Energias livres referentes ao passo de retro-transferência de elétron entre o ânion radical do dióxido de carbono e o radical cátion do ativador.<sup>85</sup>

ACT	$\Delta G^*_{\text{BET}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$E_s$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^*_{\text{BET}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
RUB	-318	221	-97
PER	-344	273	-71
DMOA	-346	296	-50
DPA	-362	305	-57
ANT	-373	319	-54
PPO	-400	356	-44

Os rendimentos quânticos singlete infinito determinados para a reação de TCPO, IMI, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ACT em meio de bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub> foram correlacionados com  $\Delta G^*_{\text{BET}}$  (Figura 35).



**Figura 35:** Correlação de rendimento quântico singlete infinito ( $\Phi_s^\infty$ ) com a variação de energia livre para a retro-transferência de elétron o qual leva ao ativador ao estado excitado ( $\Delta G^*_{\text{BET}}$ ) em meio de (A) bmimBF<sub>4</sub> e (B) bmimPF<sub>6</sub>.

Apesar dos erros significativos, foi verificado que há um aumento do rendimento quântico com o aumento de  $\Delta G^*_{\text{BET}}$  (Figura 35). Dessa forma, pode-se

---

sugerir que ocorre a retro-transferência de elétron com formação do ativador no estado excitado, então provavelmente o mecanismo CIEEL está envolvido no passo de quimi-excitação da reação peróxi-oxalato com TCPO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, IMI e ACT em meio de bmimBF<sub>4</sub> e bmimPF<sub>6</sub>.

## 5. Conclusão

Foi possível realizar a reação peróxi-oxalato em meio 50% aquoso utilizando o tampão fosfato (pH 6, 7 e 8) como catalisador em substituição ao comumente utilizado imidazol. Também foi possível obter evidências que o fosfato age como catalisador básico específico nas reações na presença do éster TCPO. Embora surpreendente, os resultados indicam a possibilidade do fosfato agir como catalisador ácido na reação com BMePO.

Foi possível realizar também a reação peróxi-oxalato em meio de líquidos iônicos, com os sais  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e  $\text{bmimSbF}_6$ . Em meio de  $\text{bmimSbF}_6$  foi possível obter rendimentos quânticos significativamente altos de até 20%. Obtiveram-se também evidências de que o mecanismo CIEEL esteja envolvido no passo de quimi-excitação da reação peróxi-oxalato em meio de  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$ .



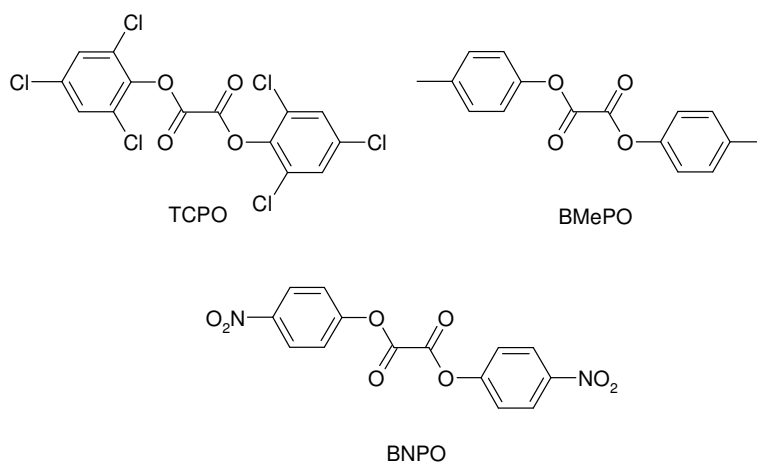
## 6. Parte Experimental

### 6.1. Solventes e Reagentes

1,2-dimetóxietano (DME, Aldrich, 99,5%) foi destilado (82-84°C) duas vezes em coluna Vigreux de 15 cm. Na segunda destilação foram adicionados fios de sódio metálico e benzofenona como indicador.

Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO, Sigma, 98%, **Esquema 17**) foi recristalizado de clorofórmio/hexano (14/5). Primeiramente dissolveu-se o TCPO a quente em clorofórmio, aguardou-se uma diminuição da temperatura de cerca de 10°C e adicionou-se hexano gota a gota até a solução turvar. Aqueceu-se novamente somente até a dissolução total. Após a cristalização à temperatura ambiente e filtração à vácuo o sólido foi seco na bomba de vácuo (1 mmHg, temperatura ambiente) por 8 horas. TCPO possui cristais na forma de agulhas e o rendimento da recristalização é cerca de 90%.

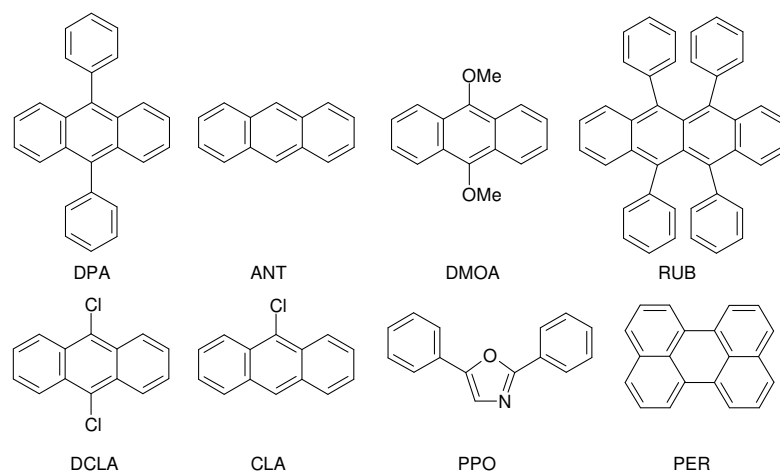
Oxalato de bis(4-nitrofenila) (BNPO, **Esquema 17**) e oxalato de bis(4-metilfenila) (BMePO, **Esquema 17**) foram sintetizados por alunos do curso de Química Orgânica Experimental e as purezas foram conferidas por cromatografia em camada delgada, análise elementar e espectroscopia no infravermelho.



**Esquema 17:** Estrutura do ésteres oxálicos utilizados

TCP (2,4,6-triclorofenol) foi purificado em cromatografia de coluna em sílica, eluído com mistura de solventes hexano:acetato de etila 5:1 (p.f. 67-68°C).

Os ativadores (**Esquema 18**) 2,5-difeniloxazol (PPO, Janssen Chimica, 99%), rubreno (RUB), perileno (PER), antraceno (ANT), 9,10-difenilantraceno (DPA), 9,10-dimetóxi-antraceno (DMOA), 9,10-dicloroantraceno (DCLA) e 9-cloroantraceno (CLA) (todos Aldrich, 99%) e também tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimBF<sub>4</sub>, Aldrich, 97%), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimPF<sub>6</sub>, Aldrich, 97%), hexafluoroantimonato de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimSbF<sub>6</sub>, Aldrich, 97%), imidazol (IMI, Sigma, 99%), monohidrogenofosfato de sódio (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Fischer Scientific), diidrogenofosfato de sódio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, Fischer Scientific), hidróxido de tetrabutilamônio (TBAH, Fluka, 40%), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Synth, 85%), fenolftaleína (Synth), azul de bromotimol (Synth) e vermelho de metila (Synth) foram utilizados sem purificação prévia.



**Esquema 18:** Estrutura dos ativadores

Uma solução 60% de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Solvay Peróxidos do Brasil Ltda) foi utilizada para o preparo das soluções estoques.

### 6.2. Soluções estoques

As soluções estoques de TCPO, TCP, ativadores, BNPO, BMePO e imidazol foram preparadas em DME. As concentrações finais utilizadas para cada um desses compostos estão especificadas na parte **6.4 Instrumentação**, de acordo com o tipo de ensaio que foi realizado.

### 6.2.1. Peróxido de hidrogênio e determinação da concentração

A solução estoque de cerca de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio anidro em 1,2-dimetóxietano foi preparada pela diluição de  $500 \mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aquoso (60%) em  $10 \text{ mL}$  de 1,2-dimetóxietano e a solução foi seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro por 12 horas à  $4^\circ\text{C}$ . Após a filtração, a concentração exata da solução foi determinada espectrofotometricamente.<sup>95</sup> Em uma cubeta de quartzo, caminho óptico  $1 \text{ cm}$ , adicionaram-se  $3,0 \text{ mL}$  de solução tampão ácido acético/acetato de sódio ( $\text{pH} = 3,8$ ) com iodeto de potássio ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ),  $6 \mu\text{L}$  de solução da enzima HRP (peroxidase tipo VI-A de raiz forte) e  $6 \mu\text{L}$  da solução de peróxido de hidrogênio previamente diluída cem vezes em água. A partir do valor da absorbância em  $353 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 2,55 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) efetuou-se o cálculo da concentração. O ensaio foi feito, no mínimo, em triplicata. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro UV-vísivel Varian Cary 50 Bio.

### 6.2.2. Tampões

Foram preparadas soluções tampão onde se utilizou os sais monoidrogenofosfato de sódio e diidrogenofosfato de sódio em  $\text{pH}$ 's 5, 6, 7, 8, e 9 e também soluções tampão com hidróxido de tetrabutilamônio e ácido fosfórico em  $\text{pH}$ 's 6, 7 e 8. As soluções dos constituintes dos tampões foram preparadas previamente em concentrações idênticas às desejadas para as soluções tampão. Depois, tais soluções foram misturadas sob agitação magnética e o  $\text{pH}$  desejado foi ajustado pela mistura das duas soluções, verificando-se os valores de  $\text{pH}$  em um  $\text{pHmetro}$  (Metrohm 827 previamente calibrado com soluções padrão de  $\text{pH}$ 's 4,0; 7,0 e 10,0, Synth). As soluções tampão foram preparadas no dia anterior dos experimentos e mantidas sob refrigeração.

### 6.2.3. Sondas

Para a solução do indicador universal foram utilizados três indicadores: azul de bromotimol ( $0,80 \text{ mmol L}^{-1}$ ), vermelho de metila ( $0,45 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e fenolftaleína ( $3,14 \text{ mmol L}^{-1}$ ) dissolvidos em etanol. Na solução final foram adicionadas gotas de hidróxido de sódio ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ) até obtenção da tonalidade verde.<sup>76</sup> Também

foram utilizados os indicadores em soluções separadas nas mesmas concentrações utilizadas na solução do indicador universal.

### 6.3. Síntese do líquido iônico *bmimBF<sub>4</sub>*

#### 6.3.1. Purificação dos reagentes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese foram previamente tratados como descrito a seguir:

- **Acetonitrila:** primeiramente destilado (79-81°C) em uma coluna Vigreux de 20 cm e depois destilado em uma coluna de Vigreux revestida de filme de prata de 1,5 metros de altura. Uma terceira destilação foi feita, após refluxo de 30 minutos com CaH<sub>2</sub>, na coluna de Vigreux de 20 cm. O solvente anidro foi armazenado sob peneira molecular 3 Å.

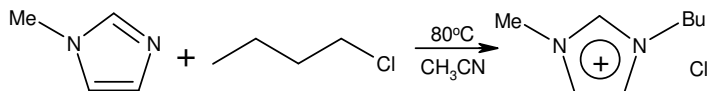
- **Acetato de etila:** inicialmente destilado (72-74°C) em uma coluna Vigreux de 20 cm e a segunda destilação na coluna Vigreux de 1,5 metros. A terceira destilação, na coluna menor, foi prosseguida após refluxo de 30 minutos com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O solvente foi armazenado sob peneira molecular 4 Å.

- **Clorobutano:** destilado (74-77°C) na coluna Vigreux de 20 cm.

- **1-metilimidazol:** destilado em uma coluna Vigreux de 5 cm e sob pressão reduzida (62-64°C, 1 mmHg).

- **Tetrafluoroborato de sódio (NaBF<sub>4</sub>):** recristalizado com metanol seco, seguido de filtração à quente. Após a filtração, o sólido foi seco na bomba de vácuo (1 mmHg, temperatura ambiente) por 8 horas. Para tratar 1 L de metanol, adicionaram-se 5 g de raspas de magnésio e 0,5 g de iodo à apenas 100 ml do solvente. A mistura foi aquecida até desaparecimento da coloração e o magnésio reagir completamente. Nesse momento adicionou-se o restante do metanol (900 mL) que foi refluxado por 2 horas e depois destilado.

#### 6.3.2. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio



Esquema 19: Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio.

Em um balão de três bocas equipado com um termômetro, agitação mecânica e condensador de refluxo sob aquecimento de banho de óleo e atmosfera de argônio foram adicionados 51,7 g (0,63 mol) de 1-metilimidazol, 30 ml de acetonitrila e 72,2 g (0,78 mol) de clorobutano. A temperatura foi levada à 75-80°C (medida com o termômetro em contato com a solução), onde se observou um leve refluxo. A reação foi mantida nessas condições por 48 h.

Após esse período, a solução foi resfriada à temperatura ambiente. O material volátil foi removido no rotaevaporador (50 mmHg, temperatura ambiente) resultando em um óleo amarelo claro. Em um balão de três bocas equipado com agitador mecânico, termômetro, funil de adição e sob atmosfera inerte, o óleo amarelo claro, dissolvido em cerca de 60 ml de acetonitrila, foi adicionado gota a gota à 350 ml de acetato de etila seco. Observou-se imediatamente a formação de um precipitado cristalino, que corresponde ao sal de imidazólio. Após a adição completa, a solução foi resfriada à -20°C e mantida nesta temperatura por 2 horas. O sólido formado foi lavado uma vez com acetato de etila e uma vez com hexano, e o excesso de solvente foi retirado no rotaevaporador (50 mmHg, temperatura ambiente). O sólido branco resultante foi seco sob pressão reduzida (1 mmHg, 50°C) por dois dias.

Rendimento: 74,8 g (68%).

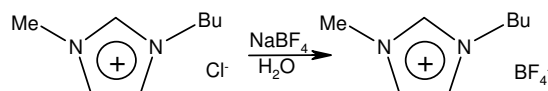
RMN de  $^1\text{H}$  ( Bruker, 300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)

$\delta$ : 0.97 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ ), 1.38 (m, 2H), 1.91(m, 2H), 4.13 (s, 3H), 4.33 (t, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ ), 7.27 (s, 1H), 7,35 (s, 1H), 10,78 (s, 1H).

RMN de  $^{13}\text{C}$  (Bruker, 75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS)

$\delta$ : 13.3, 19.4, 32.1, 36.5, 49.8, 121.7, 123.4, 138.1.

### 6.3.3. Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio



**Esquema 20:** Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio.

O procedimento da troca iônica foi feito em um erlenmeyer de 125 mL com agitação magnética e termômetro. Foram dissolvidos 20 g (0,11 mol) do sal bmimCl (obtido anteriormente) em 30 ml de água, cuja solução adquiriu cor verde amarelado. Depois da dissolução completa, adicionaram-se 16,5 g (0,15 mol) de NaBF<sub>4</sub> sólido durante 10-15 minutos. Neste processo, a solução esfriou até cerca de 14°C. Quando a solução voltou a temperatura ambiente, o composto bmimBF<sub>4</sub> foi extraído da solução aquosa com 2x20 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A fase orgânica foi separada e seca com MgSO<sub>4</sub> por 3 horas. A mistura foi filtrada em funil de Büchner e o MgSO<sub>4</sub> foi lavado com 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. O solvente foi retirado no rotaevaporador (20 mmHg) com aquecimento até no máximo 50°C. O produto obtido foi seco à vácuo (1 mm Hg, temperatura ambiente) até peso constante. O composto formado é um líquido viscoso amarelo claro.

Rendimento: 17,9 g (72 %).

RMN de <sup>1</sup>H ( Bruker, 300 MHz, acetona-d<sub>6</sub>)

δ: 0.86 (t, 3H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3), 1.30 (m, 2H), 1.84(m, 2H), 3.94 (s, 3H), 4.23 (t, 2H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3), 7.56 (s, 1H), 7.62 (s, 1H), 8.74 (s, 1H).

RMN de <sup>13</sup>C (Bruker, 75 MHz, acetona-d<sub>6</sub>)

δ: 13.4, 19.6, 32.2, 36.1, 49.7, 122.9, 124.1, 137.2

O rendimento total da reação foi de 49%.

## ***6.4.Instrumentação***

### **6.4.1.Ensaio de absorção de luz**

O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro UV-vísivel Varian Cary 50 Bio, acoplado a um acessório que contém espaço para 18 cubetas. Os ensaios foram realizados em cubeta de quartzo de absorção com caminho óptico 1 cm. O volume final de cada ensaio foi de 3,0 mL. A temperatura foi mantida em 25,0 ± 0,5°C. A lavagem das cubetas foi feita com detergente e água, passando acetona no final e secando com pistola de ar quente.

As soluções estoque de peróxido de hidrogênio e as soluções de tampão fosfato de sódio (30 mmol L<sup>-1</sup>) foram preparadas no dia anterior e armazenadas sob

refrigeração. No dia do experimento foi realizado o ensaio para determinação exata da concentração de peróxido de hidrogênio e a verificação dos valores de pH das soluções tampão, caso necessário, a acidez das soluções foi ajustada. A solução estoque do indicador universal (azul de bromotimol: 0,80 mmol L<sup>-1</sup>, vermelho de metila: 0,45 mmol L<sup>-1</sup> e fenolftaleína: 3,14 mmol L<sup>-1</sup>) foi preparada e estocada em frasco âmbar por até 1 mês. As demais soluções foram preparadas no dia do experimento. Os solventes utilizados foram recém tratados. Todos os ensaios foram realizados, no mínimo, em triplicata.

#### 6.4.1.1. Medidas no sistema binário DME/tampão

Nesse sistema foram feitos três séries de experimentos:

(i) variação da relação entre DME/tampão fosfato de sódio nos valores de pH de 5, 6, 7, 8 e 9, na presença do indicador universal (onde estão presente os três indicadores) – em uma cubeta de absorção foi adicionado DME, tampão e por fim 100 µL da solução estoque do indicador universal, sendo a concentração final dos indicadores azul de bromotimol 0,027 mmol L<sup>-1</sup>, vermelho de metila 0,015 mmol L<sup>-1</sup> e fenolftaleína 0,105 mmol L<sup>-1</sup>. Foram utilizadas as proporções entre DME/Tampão v/v de 100/0; 75/25; 50/50; 25/75 e 0/100;

(ii) utilização dos indicadores em soluções separadas (azul de bromotimol, vermelho de metila e fenolftaleína) em tampões com valores de pH de 7, 8 e 9 – para os ensaios com azul de bromotimol e vermelho de metila não foi usado DME, apenas foi adicionado à cubeta a solução tampão (pH 7, 8 ou 9) e 100 µL da solução estoque do indicador. Já nos ensaios com fenolftaleína foi usado o tampão pH 9 com DME em diferentes proporções: DME/Tampão v/v 0/100; 5/95; 10/90; 15/85; 20/80; 25/75; 50/50, com adição de 100 µL da solução estoque de fenolftaleína. As concentrações finais dos indicadores foram as mesmas utilizadas anteriormente;

(iii) verificação dos espectros de TCPO e TCP na presença das soluções tampão e DME – foi adicionado à cubeta DME e tampão nos valores de pH de 6, 7 ou 8, nas proporções de DME/tampão v/v 100/0; 50/50 ou 25/75. Também foram adicionados 60 µL da solução estoque de TCPO (concentração final de 0,10

mmol L<sup>-1</sup>) ou 120 µL da solução estoque de TCP (concentração final de 0,20 mmol L<sup>-1</sup>).

#### 6.4.2. Ensaio cinéticos de emissão de luz

Para as medidas de emissão de luz foram usados os equipamentos: espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse (fotomultiplicadora Hamamatsu R 928) e luminômetro (Berthold Sirius). No luminômetro efetuou-se experimentos cinéticos com BMePO, devido à maior sensibilidade do equipamento. No espectrofluorímetro Varian com acessório de leitor de cubeta foram realizados os experimentos na presença de tampão com TCPO e BNPO e no espectrofluorímetro com acessório de microplaca foram feitos os ensaios em líquidos iônicos. As medidas foram efetuadas com a grade de difração em ordem zero, ou seja, foram observados fótons de todos os comprimentos de onda.

Todas as soluções foram preparadas no dia do experimento, com exceção das soluções de peróxido de hidrogênio (a concentração de peróxido desta solução foi determinada no dia do ensaio) e soluções tampão que foram preparadas na véspera. O solvente orgânico DME foi utilizado para o preparo de todas as soluções.

##### 6.4.2.1. Ensaio cinéticos em meio de tampão com TCPO e BNPO

Para estes ensaios utilizou-se o espectrofluorímetro acoplado a um leitor de cubeta com agitação magnética. A temperatura foi mantida em  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Em uma cubeta de fluorescência (caminho óptico 1 cm) contendo 1,50 mL de solução tampão foram adicionados 210 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50 µL de PPO e o volume é completado para 2,94 mL com DME. A reação é iniciada com a adição de 60 µL de solução estoque de TCPO ou BNPO na ausência de luz.

Na presença de TCPO foram realizados experimentos onde se variou as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35-210 mmol L<sup>-1</sup>), do tampão fosfato de sódio (pH 6: 10-45 mmol L<sup>-1</sup>, pH 7: 5-25 mmol L<sup>-1</sup> e pH 8: 2,5-25 mmol L<sup>-1</sup>) e TBAP pH's 6, 7 e 8 (0,0125-0,10 mol L<sup>-1</sup>). O estudo da variação de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] foi feito na presença do tampão fosfato de sódio (15 mmol L<sup>-1</sup>) e de TBAP (0,10 mol L<sup>-1</sup>). Nos estudos onde



se variou a concentração de tampão fosfato de sódio a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de  $140 \text{ mmol L}^{-1}$  e quando se variou a concentração de TBAP a concentração  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de  $70 \text{ mmol L}^{-1}$ . Em todos os ensaios as concentrações finais de TCPO ( $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e PPO ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) permaneceram constantes.

Ainda na presença de TCPO ( $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) realizou-se o experimento de variação da força iônica ( $0,0021$ - $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença do tampão fosfato de sódio pH 8 ( $0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ), PPO ( $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $70 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na proporção de 1:2 (água/DME). Para o ajuste da força iônica adicionou-se NaCl à solução tampão. Os cálculos foram feitos com o auxílio do programa BufCalc 3.1.

Na presença de BNPO ( $0,05 \text{ mmol L}^{-1}$ ) variou-se a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3,36$ - $70 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na presença do tampão fosfato de sódio pH 6 ( $15 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e PPO ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Todos os ensaios cinéticos foram iniciados com a adição da solução estoque do éster (TCPO ou BNPO) onde se observa uma rápida subida da intensidade de emissão de luz seguida por decaimento mais lento. A cinética da reação foi acompanhada por 1 minuto, o que equivale a mais do que três tempos de meia vida. Para a maioria dos experimentos foram feitos três ensaios para cada concentração, com exceção para os experimentos onde se utilizou TBAP e no estudo da variação de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , na presença de TCPO e tampão de fosfato de sódio, onde cada ensaio foi realizado oito vezes.

A lavagem das cubetas foi feita com detergente e água e por último acetona para facilitar a secagem com a pistola de ar quente.

#### **6.4.2.2. Ensaio cinéticos em meio de tampão com BMePO**

Para os ensaios com BMePO (éster menos reativo que TCPO e BNPO) foi utilizado o luminômetro, um equipamento mais sensível que o espectrofluorímetro.

Em um tubo de vidro contendo  $500 \mu\text{L}$  da solução tampão fosfato de sódio foram adicionados  $70 \mu\text{L}$  da solução estoque de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $30 \mu\text{L}$  da solução estoque de PPO; a reação foi iniciada com a adição de  $50 \mu\text{L}$  da solução estoque de BMePO.

Com BMePO ( $0,20 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e PPO ( $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ) realizou-se o estudo da variação da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $35$ - $210 \text{ mmol L}^{-1}$ ) na presença de tampão fosfato de sódio ( $15 \text{ mmol L}^{-1}$ ) nos pH's 6, 7 e 8. Também foi realizado o estudo da

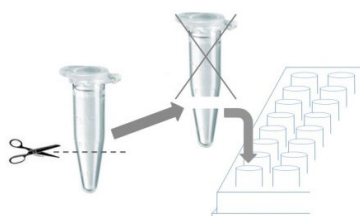
variação da concentração do tampão fosfato de sódio (pH 6: 10-45 mmol L<sup>-1</sup>; pH 7: 5-35 mmol L<sup>-1</sup> e pH 8: 2,5-25 mmol L<sup>-1</sup>), nesse caso a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] foi mantida constante em 70 mmol L<sup>-1</sup>.

No início das curvas cinéticas observou-se um rápido aumento da intensidade de emissão, seguido por um decaimento mais lento. A cinética da reação foi acompanhada por 1 minuto, o que equivale a mais do que três tempos de meia vida. Todos os ensaios foram realizados, no mínimo, em triplicata.

A lavagem dos tubos foi feita com detergente e água, e por último acetona, para facilitar a secagem com pistola de ar quente.

#### 6.4.2.3. Ensaios cinéticos em meio de líquidos iônicos

Para os ensaios em meio de líquidos iônicos utilizou-se o espectrofluorímetro acoplado com leitor de microplaca. Foi utilizada uma microplaca de poliestireno com 96 poços. No entanto, como o DME danificava a placa, os ensaios foram efetuados na parte inferior recortada de um tubo eppendorf inserido sempre no mesmo poço (**Figura 36**).



**Figura 36:** Procedimento para adaptação da microplaca para o uso com DME

O ensaio foi feito adicionando-se 2,5 µL de solução estoque de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 µL de solução estoque de imidazol, 5 µL de solução estoque do ativador e 80 µL do líquido iônico (bmimBF<sub>4</sub>, bmimPF<sub>6</sub> ou bmimSbF<sub>6</sub>). A reação foi iniciada com a adição de 7,5 µL de solução estoque de TCPO e após cerca de 10 segundos o equipamento inicia a leitura. As concentrações finais das soluções foram: TCPO: 3,0 mmol L<sup>-1</sup>; IMI: 1,0 mmol L<sup>-1</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 5,0 mmol L<sup>-1</sup>; DPA: 2,0 mmol L<sup>-1</sup>, com exceção dos ensaios onde foram variadas as concentrações desses compostos (**Tabela 11**).

**Tabela 11:** Intervalos de concentrações utilizados nos ensaios

Composto	Intervalo de concentração (mmol L <sup>-1</sup> )
IMI	0,5-10
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,0-20
RUB	0,01-0,25
PER	0,025-0,50
PPO	4-22,7
DPA	2,5-10
ANT	0,25-3,7
DCLA	0,05-1,0
DMOA	0,05-1,0
CLA	0,05-1,0

As cinéticas com  $\text{bmimBF}_4$  e  $\text{bmimPF}_6$  foram acompanhadas por 10 minutos, com exceção para os ensaios com  $\text{bmimSbF}_6$ , quando [IMI] foi de 1 mmol L<sup>-1</sup> onde os ensaios foram acompanhados por 24 horas. Todas as cinéticas foram acompanhadas por no mínimo três tempos de meia-vida. Os ensaios foram feitos, no mínimo, em triplicata.

### ***6.5. Medidas da viscosidade dos líquidos iônicos***

Foi utilizado o reômetro Brookfield DV III Ultra com spindle 52 para as medidas de viscosidade. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente nas proporções de líquido iônico/DME 100/0; 75/25; 50/50 e 20/80 (v/v). Foram utilizados os líquidos iônicos  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e  $\text{bmimSbF}_6$ .

### ***6.6. Calibração da intensidade de emissão***

A calibração foi feita conforme descrito na literatura<sup>96</sup>. Para isso, foram preparadas duas soluções de luminol em DMSO - previamente destilado de  $\text{CaH}_2$  à pressão reduzida (15 mmHg, 81 - 83°C) e armazenado sob peneira molecular. As concentrações das soluções de luminol foram determinadas espectrofotometricamente (0,50 e 0,026 mmol L<sup>-1</sup>). A solução saturada de *t*-butóxido de potássio em *t*-butanol – previamente destilado (82 - 84°C) à pressão ambiente de  $\text{CaH}_2$  e armazenado sob peneira molecular 3Å – foi preparada adicionando cerca de 2,5 mg do sal em 2 mL do solvente. A solução foi sonicada por cerca de 20 minutos até a completa dissolução.

Na parte inferior de um tubo eppendorf inserido em um poço da microplaca (**Figura 36**) foram adicionados 90  $\mu\text{L}$  de uma das soluções de luminol cuja escolha depende da condição a ser calibrada da fotomultiplicadora. A reação foi iniciada com a adição de 10  $\mu\text{L}$  da solução de *t*-butóxido de potássio. O ensaio foi acompanhado por 10 minutos.

A partir das áreas abaixo das curvas cinéticas de calibração calculou-se o fator de correção da fotomultiplicadora ( $f_{CF}$ , **Equação 4**), parâmetro usado na transformação de unidades arbitrárias de intensidade de luz, fornecidas pelo equipamento, em Einstein (E).

$$f_{CF} = \frac{\Phi_{\text{luminol}} n}{\int ldt}$$

**Equação 4**

Onde:  $\Phi_{\text{luminol}}$ : rendimento quântico do luminol ( $0,0114 \pm 0,0006 \text{ E mol}^{-1}$ );  
 $n$ : número de mols do luminol e  $\int ldt$ : área abaixo da curva cinética.

Para o cálculo de  $\int ldt$  foi utilizado o programa OriginPro 8.0 (OriginLab, Northampton, MA).

Os fatores de correção foram calculados para cada condição utilizada nos experimentos (**Tabela 12**).

**Tabela 12:** Fator de correção da fotomultiplicadora ( $f_{CF}$ ) para cada condição

Condição da Fotomultiplicadora	$f_{CF} \times 10^{14}$ (E/u.a.)
500V; 5nm	68
500V; 10nm	23
600V; 10nm	5,6
700V; 10nm	1,8
800V; 10nm	0,76
900V; 10nm	0,17
1000; 10nm	0,12

### 6.7. Cálculo de rendimento quântico singlete

O rendimento quântico singlete foi calculado a partir da **Equação 5**.

$$\Phi_s = \frac{\int ldt \times f_{CF} \times f_{SF}}{n \times \Phi_F}$$

**Equação 5**

Onde:  $\int ldt$ : área da curva de emissão para cada experimento;  $f_{CF}$ : fator de correção da fotomultiplicadora, calculada a partir da calibração de intensidade de

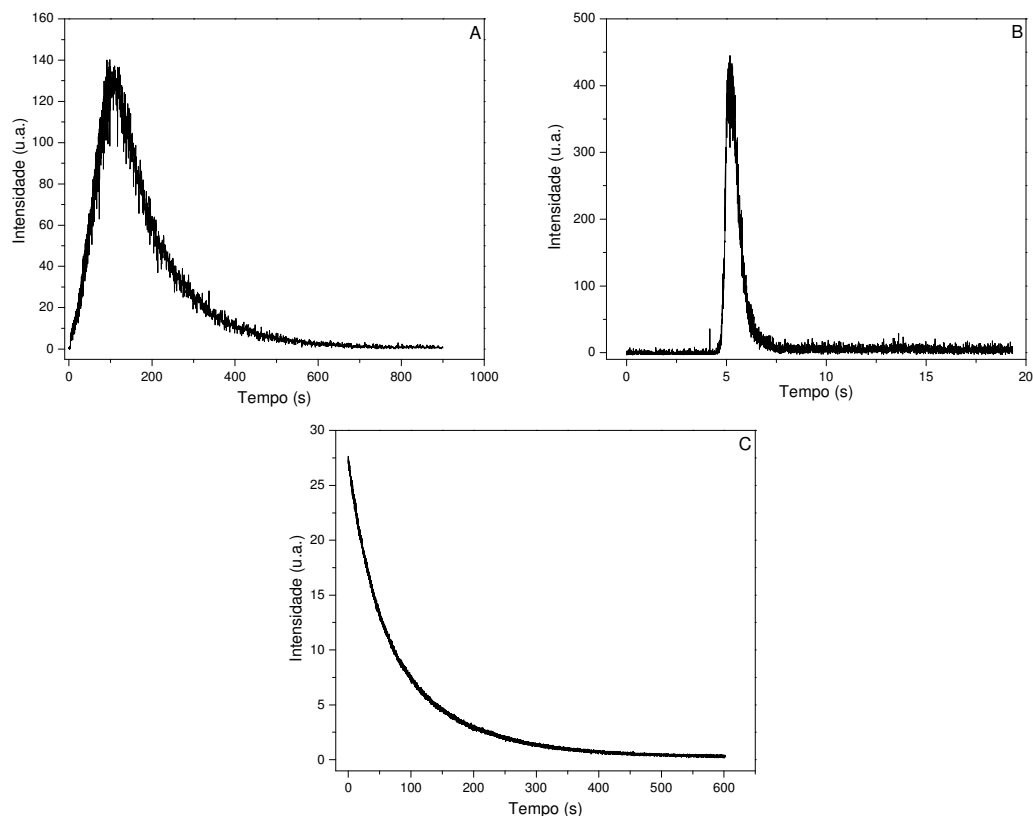
emissão;  $f_{SF}$ : fator de sensibilidade da fotomultiplicadora;  $n$ : número de mols de TCPO e  $\Phi_F$ : rendimento quântico de fluorescência do ativador. O fator de sensibilidade da fotomultiplicadora ( $f_{SF}$ ) é a razão da resposta espectral da fotomultiplicadora (fornecido pelo fabricante) em 431 nm (máximo de comprimento de onda de emissão do luminol, padrão secundário) pela resposta espectral no comprimento de onda máximo de emissão do ativador em questão (**Tabela 13**).

**Tabela 13:** Fator de sensibilidade da fotomultiplicadora ( $f_{SF}$ ) e o comprimento de onda máximo de emissão para cada ativador.

Ativador	$\lambda_{\text{ems}}$ (nm)	$f_{SF}$
RUB	586	2,13
PER	461	1,12
DPA	426	1,0
ANT	400	0,91
PPO	367,5	0,88
DCLA	377,5	0,87
CLA	379	0,87
DMOA	377,8	0,87

### ***6.8.Determinação da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão ( $k_{obs}$ )***

As curvas cinéticas de emissão geralmente possuem uma rápida subida seguido de um decaimento mais lento (**Figura 37A**). Os ajustes matemáticos foram feitos apenas para o decaimento porque nos experimentos efetuados em tampão fosfato (**Figura 37B**) ocorreu uma subida muito rápida da intensidade de emissão, e não foi possível obter um número de pontos suficiente para efetuar o ajuste nessa região. Já no caso dos estudos em líquidos iônicos o equipamento começa a aquisição alguns segundos depois do início da reação, portanto só se observou o decaimento da intensidade de emissão (**Figura 37C**).



**Figura 37:** Exemplos de curvas cinéticas da variação da intensidade de emissão da reação peróxi-oxalato em diferentes meios: **(A)** em 1,2-dimetóxietano; **(B)** em 1,2-dimetóxietano/tampão fosfato de sódio pH 6 (50/50) e **(C)** em 1,2-dimetóxietano/bmimBF<sub>4</sub> (20/80).

### 6.8.1. Curvas cinéticas dos ensaios em soluções tampão

Nos experimentos na presença de soluções tampão fosfato, os decaimentos das curvas cinéticas foram ajustadas com uma equação monoexponencial (**Equação 6**).

$$y = y_0 + Ae^{-x/t}$$

**Equação 6**

A constante  $k_{\text{obs}}$  (inverso de  $t$ ) foi relacionada com a concentração de peróxido de hidrogênio ou do ânion monoidrogenofosfato.

### 6.8.2. Curvas cinéticas dos ensaios em líquidos iônicos

Para os ensaios em  $\text{bmimBF}_4$ ,  $\text{bmimPF}_6$  e  $\text{bmimSbF}_6$  (quando  $[\text{IMI}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$ ), o decaimento das curvas cinéticas foi ajustado segundo uma equação biexponencial (**Equação 7**).

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} + A_2 e^{-x/t_2}$$

**Equação 7**

No entanto, para os ensaios com  $\text{bmimSbF}_6$  ( $[\text{IMI}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) tanto a subida quanto o decaimento de emissão das curvas cinéticas foram ajustados conforme a **Equação 8**.

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} - A_2 e^{-x/t_2}$$

**Equação 8**

Para os ensaios em líquidos iônicos  $k_{\text{obs}}$  (inverso de  $t_1$ ) foi relacionado com a concentração de imidazol, peróxido de hidrogênio e ativadores.

Todos os ajustes foram determinados com o auxílio do programa OriginPro 8.0 (OriginLab, Northampton, MA).

## 7.Referências Bibliográficas

- (1)Wiedemann, E. *Annalen der Physik und Chemie* **1888**, *34*, 446-463.
- (2)Campbell, A. K. *Chemiluminescence. Principles and Applications in Biology and Medicine*, 1988.
- (3)Radziszewski, B. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1877**, *10*, 70-75.
- (4)IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught e A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997) XML versão on-line corrigida: <http://goldbook.iupac.org> (2006) criada por M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; Última atualização: 07/09/2009. Acesso em 23/08/2010.
- (5)Baader, W. J.; Stevani, C. V.; Bastos, E. L. *Chemiluminescence of organic peroxides*, 2006; Vol. 2.
- (6)Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 6th Edition*, 2007.
- (7)Schuster, G. B.; Schmidt, S. P. *Advances in Physical Organic Chemistry* **1982**, *18*, 187-238.
- (8)Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, 1978.
- (9)Gundermann, K.-D.; McCapra, F. *Reactivity and Structure: Concepts in Organic Chemistry, Vol. 23: Chemiluminescence in Organic Chemistry*, 1987.
- (10)Chandross, E. A. *Tetrahedron Letters* **1963**, *1963*, 761-5.
- (11)Rauhut, M. M. *Accounts Chem. Res.* **1969**, *2*, 80-7.
- (12)Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1996**, 989-995.
- (13)Silva, S. M.; Casallanovo, F., Jr.; Oyamaguchi, K. H.; Ciscato, L. F. L. M.; Stevani, C. V.; Baader, W. J. *Luminescence* **2002**, *17*, 313-320.
- (14)Hohman, J. R.; Givens, R. S.; Carlson, R. G.; Orosz, G. *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 8273-8276.
- (15)Schuster, G. B. *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 366-73.
- (16)Catalani, L. H.; Wilson, T. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 2633-9.
- (17)Catherall, C. L. R.; Palmer, T. F.; Cundall, R. B. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1984**, *80*, 837-49.
- (18)Alvarez, F. J.; Parekh, N. J.; Matuszewski, B.; Givens, R. S.; Higuchi, T.; Schowen, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 6435-7.
- (19)Orlovic, M.; Schowen, R. L.; Givens, R. S.; Alvarez, F.; Matuszewski, B.; Parekh, N. *Journal of Organic Chemistry* **1989**, *54*, 3606-10.
- (20)Hadd, A. G.; Seeber, A.; Birks, J. W. *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 2675-2683.



- (21) Lee, J. H.; Rock, J. C.; Schlautman, M. A.; Carraway, E. R. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2002**, 1653-1657.
- (22) Chokshi, H. P.; Barbush, M.; Carlson, R. G.; Givens, R. S.; Kuwana, T.; Schowen, R. L. *Biomedical Chromatography* **1990**, *4*, 96-9.
- (23) Stevani, C. V.; de Arruda, I. P.; Baader, W. J. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1996**, 1645-1654.
- (24) Silva, S. M. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2004.
- (25) Lang, A. P. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2008.
- (26) Bos, R.; Barnett, N. W.; Dyson, G. A.; Lim, K. F.; Russell, R. A.; Watson, S. P. *Analytica Chimica Acta* **2004**, *502*, 141-147.
- (27) Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J. *Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 8974-8979.
- (28) Rauhut, M. M.; (American Cyanamid Co., USA). Application: US, 1976, p 3 pp.
- (29) Rauhut, M. M.; (American Cyanamid Co.). Application: US, 1971, p 6 pp.
- (30) Rauhut, M. M.; Kennerly, G. W.; (American Cyanamid Co.). Application: US, 1970, p 9 pp.
- (31) Rauhut, M. M.; Semsel, A. M.; (American Cyanamid Co.). Application: US, 1974, p 6 pp.
- (32) Gerber, R. L.; (United States Dept. of the Navy). Application: US, 1971, p 3 pp.
- (33) Heller, C. A.; Richter, H. P.; Marcus, R. J.; (United States Dept. of the Navy, USA). Application: US, 1978, p 4 pp.
- (34) Gilliam, C. W.; Hall, T. N.; (United States Dept. of Navy, USA): Application: US, 1972, p 3 pp.
- (35) Richter, H. P.; Tedrick, R. E.; (United States Dept. of Navy, USA): Application: US, 1974, p 5 pp.
- (36) Dubrow, B.; Guth, E. D.; (TRW, Inc.): Application: US, 1973, p 8 pp.
- (37) Pedersen, A. D.; Nielsen, V.; Feilberg, A.; Hanse, P. L.; Pommer, K. *Survey of fluorescent substances in consumer products*; Danish Technological Institute, 2003.
- (38) Tsunoda, M.; Imai, K. *Analytica Chimica Acta* **2005**, *541*, 13-23.
- (39) Gamiz-Gracia, L.; Garcia-Campana, A. M.; Huertas-Perez, J. F.; Lara, F. J. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *640*, 7-28.
- (40) Emteborg, M.; Irgum, K.; Gooijer, C.; Brinkman, U. A. T. *Analytica Chimica Acta* **1997**, *357*, 111-118.
- (41) Williams, D. C.; Huff, G. F.; Seitz, W. R. *Analytical chemistry* **1976**, *48*, 1003-6.

- (42) Stigbrand, M.; Ponten, E.; Irgum, K. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 1766-70.
- (43) Poole, C. F. *The essence of chromatography*; Elsevier Science, 2003.
- (44) Liu, M.; Lin, Z.; Lin, J.-M. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *670*, 1-10.
- (45) Ahmed, S.; Kishikawa, N.; Nakashima, K.; Kuroda, N. *Analytica Chimica Acta* **2007**, *591*, 148-154.
- (46) Atkins, P.; Jones, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*, 3a ed., 2006.
- (47) Horspool, W.; Lenci, F. *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*; 2 ed., 2004.
- (48) Walden, P. *Bulletin de l'Academie Imperiale des Sciences de St.-Petersbourg* **1914**, 405-22.
- (49) Consorti, C. S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. *Quimica Nova* **2001**, *24*, 830-837.
- (50) Wasserscheid, P.; Welton, T. **2002**.
- (51) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 123-150.
- (52) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. *Applied Catalysis, A: General* **2010**, *373*, 1-56.
- (53) Earle, M. J.; Esperanca, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. *Nature (London, United Kingdom)* **2006**, *439*, 831-834.
- (54) Coleman, D.; Gathergood, N. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 600-637.
- (55) Krossing, I.; Slattery, J. M.; Daguene, C.; Dyson, P. J.; Oleinikova, A.; Weingaertner, H. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13427-13434.
- (56) Kamavaram, V.; Mantha, D.; Reddy, R. G. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 3286-3295.
- (57) Boxall, D. L.; Osteryoung, R. A. J. *Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, E185-E188.
- (58) Hapiot, P.; Lagrost, C. *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2008**, *108*, 2238-2264.
- (59) Martino, W.; Fernandez de la Mora, J.; Yoshida, Y.; Saito, G.; Wilkes, J. *Green Chemistry* **2006**, *8*, 398.
- (60) Padua, A. A. H.; Costa Gomes, M. F.; Canongia Lopes, J. N. A. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 1087-1096.
- (61) Bini, R.; Bortolini, O.; Chiappe, C.; Pieraccini, D.; Siciliano, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 598-604.
- (62) Chiappe, C.; Malvaldi, M.; Pomelli, C. S. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1330-1339.
- (63) Khodaei, M. M.; Bahrami, K.; Shahbazi, F. *Chemistry Letters* **2008**, *37*, 844-845.

- (64)Pavlinac, J.; Zupan, M.; Laali, K. K.; Stavber, S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5625-5662.
- (65)Adam, C. G.; Fortunato, G. G.; Mancini, P. M. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2009**, *22*, 460-465.
- (66)Hallett, J. P.; Liotta, C. L.; Ranieri, G.; Welton, T. *Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 1864-1868.
- (67)Lu, D.; Shomali, N.; Shen, A. *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*, 1214-1217.
- (68)Wagner, M.; Kvarnstroem, C.; Ivaska, A. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 2527-2535.
- (69)de los Rios, A. P.; Hernandez-Fernandez, F. J.; Lozano, L. J.; Sanchez, S.; Moreno, J. I.; Godinez, C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 605-608.
- (70)Pandey, S. *Analytica Chimica Acta* **2006**, *556*, 38-45.
- (71)Sun, P.; Armstrong, D. W. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *661*, 1-16.
- (72)Earle, M. J.; Katdare, S. P.; Seddon, K. R. *Organic Letters* **2004**, *6*, 707-710.
- (73)Yuasa, J.; Yamada, S.; Fukuzumi, S. *Chemistry--A European Journal* **2008**, *14*, 1866-1874.
- (74)Choi, D. S.; Kim, D. H.; Shin, U. S.; Deshmukh, R. R.; Lee, S.-g.; Song, C. E. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2007**, 3467-3469.
- (75)Giernoth, R. *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, *49*, 2834-2839.
- (76)*CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 79th ed.; Lide, D. R., Ed., 1998-1999.
- (77)*Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental for Organic Chemicals*; 2nd ed.; Mackay, D.; Shiu, W. Y.; Ma, K.-C.; Lee, S. C., Eds., 2006.
- (78)El Seoud, O. A.; Ruasse, M.-F.; Rodrigues, W. A. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2002**, 1053-1058.
- (79)Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F. *Organic Syntheses* **2003**, *79*, 236-243.
- (80)Creary, X.; Willis, E. D.; Moura-Letts, G.; Curran, D. P. *Organic Syntheses* **2005**, *82*, 166-169.
- (81)Zheng, P.; Meng, X.; Wu, J.; Liu, Z. *International Journal of Thermophysics* **2008**, *29*, 1244-1256.
- (82)Rilo, E.; Vila, J.; Pico, J.; Garcia-Garabal, S.; Segade, L.; Varela, L. M.; Cabeza, O. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 639-644.
- (83)Zhu, J.; Chen, J.; Li, C.; Fei, W. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 812-816.
- (84)Shirota, H.; Nishikawa, K.; Ishida, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 9831-9839.
- (85)Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J. *European Journal of Organic Chemistry* **2000**, 4037-4046.

- (86)Koo, J.-Y.; Schuster, G. B. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 4496-503.
- (87)Adam, W.; Bronstein, I.; Trofimov, A. V.; Vasil'ev, R. F. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 958-961.
- (88)Reichardt, C. *Green Chemistry* **2005**, *7*, 339-351.
- (89)Hunger, J.; Stoppa, A.; Schroedle, S.; Hefter, G.; Buchner, R. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 723-733.
- (90)Stoppa, A.; Hunger, J.; Buchner, R.; Hefter, G.; Thoman, A.; Helm, H. *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 4854-4858.
- (91)Weingaertner, H. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie (Muenchen, Germany)* **2006**, *220*, 1395-1405.
- (92)Scandola, F.; Balzani, V.; Schuster, G. B. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 2519-23.
- (93)Stevani, C. V. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1997.
- (94)Bartoloni, F. H.; Ciscato, L. F. L. M.; Baader, W. J. *Quimica Nova* **2010**, no prelo.
- (95)Cotton, M. L.; Dunford, H. B. *Canadian Journal of Chemistry* **1973**, *51*, 582-7.
- (96)Lee, J.; Wesley, A. S.; Ferguson, J. F., III; Seliger, H. H. *Biolumin. Prog., Proc. Conf.* **1966**, 35-43.

---

## Súmula Curricular

### Dados pessoais

Nome: Mônica Melchiorretto de Medeiros Peixoto

Local e data de nascimento: São Paulo/SP - 26/08/1981

### Educação

Bacharelado e Licenciatura em Química - Universidade Presbiteriana Mackenzie (2001-2004)

### Produção Científica

Peixoto, M. M. M., Bastos, E. L., Baader, W. J. *Peroxyoxalate chemiluminescence in ionic liquids*. 61st Southeastern Regional Meeting of the American Chemical Society, San Juan/Porto Rico, 2009.

Peixoto, M. M. M., Pinotti, B. C., Baader, W. J. *Estudo mecanístico do sistema peróxi-oxalato na presença de tampão fosfato de sódio*. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza/CE, 2009.

Peixoto, M. M. M., Bartoloni, F. H., Baader, W. J. *Constante bimolecular da catálise com imidazol e rendimentos quânticos do sistema peróxi-oxalato em 1,2-dimetóxietano*. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia/SP, 2007.

Eckert, C. R., Peixoto, M. M. M., Romoff, P., Baader, W. J. *Atividade Anti-Radicalar de Flavonóides Determinada por Quimiluminescência de Luminol Induzida por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Hemina*. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas/SP, 2005.