

Ricardo Albertin, Marco A. G. Arribas, Erick L. Bastos, Sascha Röpke, Patricia N. Sakai, Adrey M. M. Sanches, Cassius V. Stevani, Ilka S. Umezu, Joana Yu e Wilhelm J. Baader
 Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 11/12/97; aceito em 19/5/98

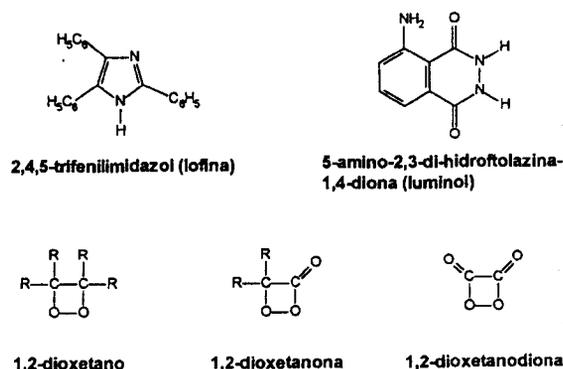
ORGANIC CHEMILUMINESCENCE: SOME CLASSROOM DEMONSTRATION EXPERIMENTS. The generation of "cold light", visible to the human eye, by chemical reactions has attracted the attention of the scientific community since the beginning of this century. Besides the academic interest in the elucidation of the mechanisms of excited state formations, many chemiluminescence reactions have found widespread analytical applications. Moreover, the phenomenon of chemiluminescence can also be used as a tool in undergraduate and college teaching. In this article, we describe several known chemiluminescence demonstrations, which are suitable for school teaching. The main objective of this work is to produce didactic material in Portuguese to stimulate Brazilian secondary and high school teachers to use these experiments in the classroom. The demonstrations include singlet oxygen emission, the luminol reaction, oscillating chemiluminescence and the peroxyoxalate reaction.

Keywords: chemiluminescence; demonstration experiments; chemical education.

INTRODUÇÃO

O fenômeno da emissão de luz visível por um organismo vivo ou por uma reação química é um evento tão peculiar que tem atraído o interesse de biólogos, bioquímicos e químicos durante vários séculos. O primeiro pesquisador a utilizar o termo "quimiluminescência" para descrever reações químicas que emitem luz visível foi E. Wiedemann, que, em 1888, propôs a seguinte definição: "Das bei chemischen Processen auftretende Leuchten würde Chemiluminescenz genannt" - ou seja, "a emissão de luz ocorrendo junto a processos químicos seria denominada quimiluminescência"¹. É difícil atribuir a uma única pessoa a descoberta da quimiluminescência (QL), entretanto podem-se identificar algumas observações e experimentos que levaram à definição da QL. Da Sibéria ao Novo México, da Europa à China, os primeiros escritos da civilização humana contêm referências e mitologia sobre animais luminosos, tais como vaga-lumes e pirilampos, além de referências a fenômenos como corpos brilhantes e florestas incandescentes. Os gregos foram os primeiros a relatar, por escrito, o fenômeno da "luz fria" (Aristóteles, 384 - 322 AC). Os pirilampos foram denominados por eles lamparinas, porque estes brilham no escuro como faíscas de fogo². Em 1669, o médico H. Brandt, que pretendia fazer fortuna com a alquimia, produziu, a partir da destilação exaustiva de urina com areia, um material que possuía a propriedade de brilhar no escuro. Esta primeira "reação química artificial" foi denominada de "phosphorus mirabilis", ou seja, maravilhoso portador de luz, e é hoje uma conhecida propriedade do fósforo quando exposto ao oxigênio do ar².

O primeiro composto sintético orgânico a apresentar uma reação quimiluminescente foi a lofina, ou 2,4,5-trifenilimidazol (esquema 1), preparada em 1887 por B. Radziszewski³. Este último relatou que "a lofina não emite luz quando aquecida", na ausência de oxigênio, mas a sua reação de auto-oxidação é acompanhada por QL. Esta observação permitiu a Wiedemann distinguir entre QL e incandescência. A primeira reação quimiluminescente bem caracterizada mecanisticamente foi a oxidação de luminol (esquema 1) com peróxido de hidrogênio (vulgarmente conhecido como "água oxigenada") em meio básico, descrita por H. O. Albrecht em 1928⁴.



Esquema 1. Alguns compostos orgânicos que mostram reações quimiluminescentes.

Entretanto, um grande avanço nos estudos mecanísticos da QL orgânica foi alcançado com a primeira síntese de um 1,2-dioxetano (1,2-dioxaciclobutano, esquema 1), o 3,3,4-trimetil-1,2-dioxetano, por Kopecky em 1967⁵. Logo depois foi relatada a síntese da primeira α -peróxi-lactona, ou 1,2-dioxetanona, por Adam e Liu, em 1972⁶. Este último tipo de peróxido cíclico com anel de quatro átomos foi postulado mesmo antes da sua primeira síntese, sendo posteriormente comprovado como o intermediário-chave na bioluminescência do vaga-lume, a qual envolve a oxidação do substrato luciferina, catalisada pela enzima luciferase⁷. Ambos os peróxidos cíclicos foram muito estudados nos anos setenta e oitenta como compostos-modelo para a geração de estados eletronicamente excitados em reações quimiluminescentes orgânicas e, também, para diversas transformações bioluminescentes⁸. Por outro lado, a 1,2-dioxetanodiona (esquema 1), o dímero do gás carbônico, é postulada como o intermediário chave na QL do sistema peróxi-oxalato, uma das reações quimiluminescentes mais eficientes conhecidas até agora, sendo empregada nos chamados "light-sticks"⁹.

Os mecanismos envolvidos na formação de estados eletronicamente excitados, na maioria das reações quimiluminescentes ainda não estão bem esclarecidos e continuam sendo objeto

de pesquisas recentes¹⁰. Além disso, várias reações quimiluminiscentes têm sido utilizadas para as mais diversas aplicações analíticas, desde a determinação de metais de transição em amostras ambientais, até como sondas em imuno-ensaios¹¹.

Por outro lado, a observação do fenômeno da produção de luz "fria" através de reações químicas pode ser utilizada como uma ferramenta didática no ensino de química no segundo e terceiro grau, para estimular os alunos. Existe um grande número de artigos publicados no exterior, em revistas especializadas, que descrevem experimentos de quimiluminescência para demonstração em sala de aula. Reações quimiluminiscentes e a química de peróxidos cíclicos já são tratados em livros-texto modernos de Química Orgânica¹² e em diversos manuais de técnicas de laboratório orgânico¹³. Porém, muito pouco, se não nenhum, material didático foi publicado até agora em português. Assim, o objetivo deste artigo é o de divulgar alguns dos experimentos para demonstração de processos quimiluminiscentes para o público brasileiro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão descritos alguns experimentos de quimiluminescência que são adequados para demonstração em sala de aula. Os experimentos foram escolhidos segundo os seguintes critérios: (i) "espetacularidade" da demonstração, (ii) facilidade de execução, (iii) contribuição para a aprendizagem de química básica, (iv) aspectos de segurança, (v) disponibilidade dos reagentes. Este último item pode ser considerado o mais problemático e uma boa parte dos reagentes utilizados não são de fácil acesso no Brasil. Na Parte Experimental são indicados os fornecedores dos reagentes mais sofisticados. Além disso são citadas referências bibliográficas sobre a preparação dos reagentes, nos casos em que os procedimentos sintéticos são relativamente simples.

1. EMISSÃO VERMELHA DO OXIGÊNIO SINGLETE

Oxigênio molecular (O_2) no seu estado fundamental é paramagnético e a sua estrutura eletrônica é triplete, ou seja, ele possui dois elétrons não emparelhados e é chamado de oxigênio triplete (3O_2). Este fato pode ser facilmente deduzido construindo-se os orbitais moleculares (OM) desta espécie diatômica com a "combinação linear de orbitais atômicos - CLOA" e preenchendo-se os OM com o número de elétrons do oxigênio (fig. 1). Oxigênio molecular que possua todos os elétrons emparelhados é chamado de oxigênio singlete (1O_2), e corresponde a um estado excitado de oxigênio. Existem dois estados de energia relativamente baixa de oxigênio singlete, o 1O_2 ($^1\Delta_g$) e o 1O_2 ($^1\Sigma_g^+$) classificados segundo elementos de simetria (fig. 1). A transição do estado excitado (1O_2) para o estado fundamental pode ser acompanhada pela emissão de luz. Porém, pelas diferenças de energia entre os estados (fig. 1), a emissão de uma molécula de 1O_2 ($^1\Delta_g$) ou ($^1\Sigma_g^+$) ocorre na região do infravermelho. A emissão observada no visível do 1O_2 é atribuída a uma transição simultânea de um par de moléculas de 1O_2 ("emissão bimolecular de 1O_2 ") (esquema 2)¹⁴. É curioso mencionar que esta reação quimiluminiscente foi "descoberta" quatro vezes, ou seja, a sua "descoberta" foi relatada quatro vezes por autores diferentes entre 1913 e 1960¹⁵.

A emissão de 1O_2 pode ser observada quando um fluxo de cloro é borbulhado numa solução alcalina aquosa de peróxido de hidrogênio em sala escura (foto 1A)^{15,16}. O cloro gasoso pode ser obtido pela reação de permanganato de potássio ($KMnO_4$) com HCl (conc.). A solução alcalina de H_2O_2 pode ser mantida num frasco-lavador de gás, e deve-se utilizar um frasco com solução de hidróxido de sódio para absorver o excesso de cloro na saída do frasco-lavador. Além disso, recomenda-se fazer a reação em uma capela ou sob exaustão eficiente (vide Parte Experimental). A emissão vermelha é

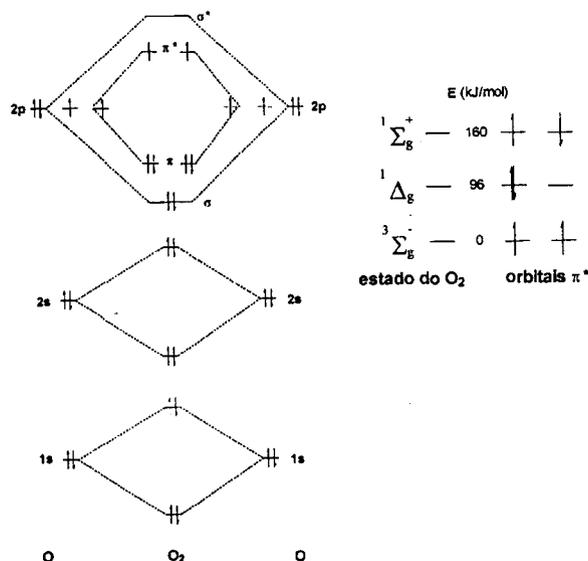
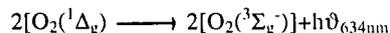
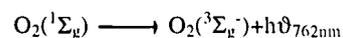
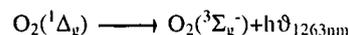


Figura 1. Combinação linear de orbitais atômicos e estados eletrônicos do oxigênio molecular.



Esquema 2. Transições radiativas do oxigênio singlete.

mais intensa nas bolhas, indicando que esta última ocorre na fase gasosa. Este fato não pode ser observado bem na fotografia devido à necessidade de um tempo de exposição relativamente longo (> 1 s). Quando se adiciona luminol (vide abaixo) à solução de H_2O_2 , antes do início da reação, observa-se, ao borbulhar o Cl_2 , uma emissão vermelha, ainda devido ao 1O_2 e uma emissão azul-violácea, causada pela oxidação do luminol por H_2O_2 e hipoclorito, formado a partir de Cl_2 , em meio alcalino (foto 1B). Pela adição de luminol e fluoresceína ao sistema, podem-se observar, no início do experimento, três cores distintas: vermelho da emissão de 1O_2 , azul da oxidação de luminol e verde da emissão da fluoresceína (foto 1C). A cor da emissão passa a ser inteiramente azul conforme a solução se torna homogênea (foto 1D)¹⁶.

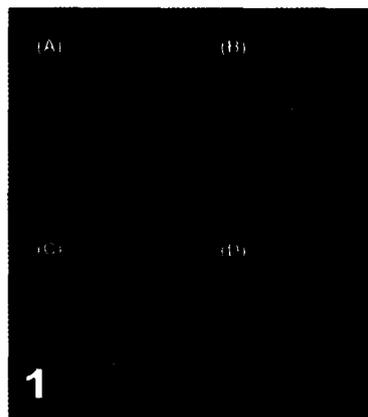
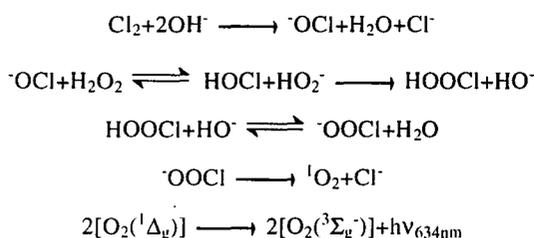


Foto 1. Emissão de quimiluminescência de oxigênio singlete. A: Emissão vermelha de 1O_2 bimolecular; B: Emissão de 1O_2 bimolecular e da co-oxidação de luminol; C: Emissão do sistema 1O_2 bimolecular / luminol / fluoresceína, antes da homogeneização; D: com C após homogeneização.

O experimento da emissão de oxigênio singlete é adequado para apresentação em sala de aula devido aos seguintes fatos: (i) pode ser utilizado no curso de química geral, no contexto da introdução da CLOA; (ii) os reagentes usados são relativamente simples e acessíveis, ao menos para o experimento de emissão direta; (iii) o experimento é simples de ser executado e "sempre dá certo"; (iv) a coloração vermelha da emissão obtida é muito "bonita" e pode ser vista facilmente em sala parcialmente escura. Problemas que limitam a apresentação desta demonstração são: (i) aparelhagem utilizada "relativamente" complexa, porém esta também pode ser montada com vidraria sem esmeril; (ii) utilização de cloro, muito irritante e tóxico, necessita bastante cuidado e uma exaustão eficiente.

MECANISMO DA FORMAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE

As equações químicas envolvidas na formação de $^1\text{O}_2$ a partir de cloro e H_2O_2 em meio alcalino são mostradas no esquema 3. O intermediário chave é o HO-OCl, formado a partir da reação entre o hidroperóxi-ânion e o hipoclorito, formalmente uma substituição nucleofílica no cloro do hipoclorito (do ponto de vista de um químico orgânico). A forma desprotonada deste composto (Cl-O-O $^-$) dá origem, em um único passo, a oxigênio e ao íon cloreto. Como tanto Cl-O-O $^-$ quanto Cl $^-$ possuem estados fundamentais singlete, o oxigênio também deve ser formado no seu estado singlete; isso devido a regra de conservação de spin da mecânica quântica¹⁷.



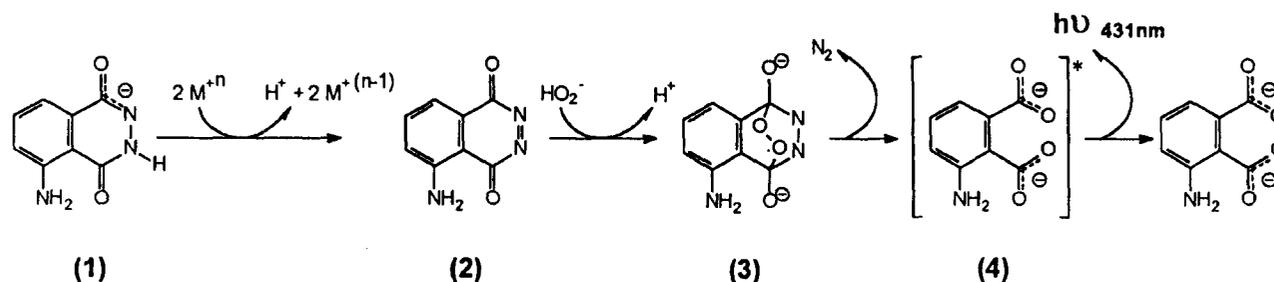
Esquema 3. Mecanismo da formação de oxigênio singlete a partir de cloro e peróxido de hidrogênio.

2. QUIMILUMINESCÊNCIA NA OXIDAÇÃO DE LUMINOL

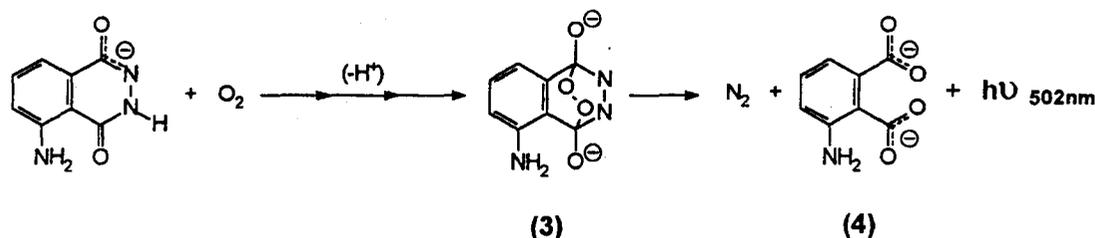
A reação quimiluminescente mais utilizada em aplicações analíticas desde os anos 60 é a da oxidação de 5-amino-2,3-dihidroftalazina-1,4-diona (luminol). Apesar de um grande número de estudos mecanísticos terem sido feitos, o mecanismo da reação ainda não foi completamente esclarecido¹⁸. Além do luminol, são necessárias para a ocorrência de quimiluminescência um reagente oxidante (H_2O_2 , O_2 , HOCl) e normalmente um catalisador (metais de transição por exemplo). A reação mostra-se mais eficiente em meio básico, podendo ser feita em solventes próticos (normalmente água) ou dipolares apróticos (como, por exemplo, dimetilsulfóxido). Porém, o mecanismo da reação é diferente nos dois tipos de solvente. A reação de luminol com peróxido de hidrogênio em água necessita de um catalisador redox; uma grande variedade de metais de transição podendo ser usada para este fim. Este catalisador oxida a base correspondente do luminol **1** em dois passos de um elétron para a diazoquinona **2** a qual sofre ataque pelo ânion de peróxido de hidrogênio, formando o endo-peróxido **3**. Este último perde nitrogênio (uma molécula muito estável) e forma o diânion do ácido 3-aminofáltico no estado excitado **4**, o qual decai para o estado fundamental, acompanhado pela emissão de fluorescência do 3-aminofáltato a 431 nm (esquema 4)¹⁸.

A reação quimiluminescente do luminol em dimetilsulfóxido, entretanto, não necessita nem de um catalisador redox, nem de peróxido de hidrogênio, mas somente de uma base forte (como, por exemplo, o *tert*-butóxido de potássio) e de oxigênio. O oxidante nestas condições deve ser o próprio oxigênio. A diazoquinona **2** é também considerada como um intermediário, o qual sofre ataque por O_2 ou pelo ânion superóxido, levando ao endo-peróxido **3**, cuja clivagem leva finalmente à emissão de quimiluminescência, neste caso a 502 nm, o máximo de emissão de fluorescência do 3-aminofáltato neste solvente (esquema 5)¹⁸.

O experimento de demonstração com luminol em meio aquoso pode ser executado com grande facilidade, misturando-se volumes iguais da solução A, contendo luminol e o catalisador redox (Cu^{2+}) em pH = 9, e da solução B, contendo H_2O_2 diluída em água (*vide* Parte Experimental)¹⁹. Uma forte emissão é observada, em uma sala pouco iluminada, a qual dura vários



Esquema 4. Mecanismo esquemático da oxidação de luminol por peróxido de hidrogênio em meio aquoso, catalisada por metais de transição (M^{n+}).



Esquema 5. Reação quimiluminescente de luminol em dimetilsulfóxido.

minutos. A fim de se obter um efeito visual mais espetacular, pode-se misturar as soluções dentro de uma espiral de vidro que flui até um bécquer, o que resulta em emissão azul ao longo da espiral (foto 2).

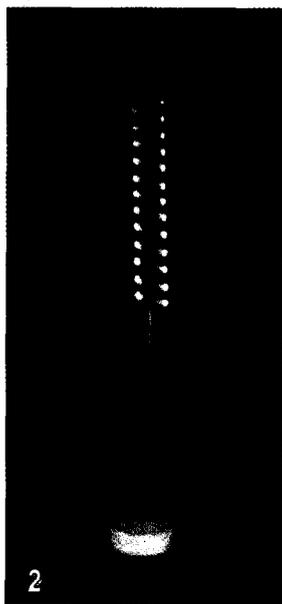


Foto 2. Emissão de quimiluminescência de luminol em meio aquoso.

A demonstração da quimiluminescência do luminol em DMSO é ainda mais simples a ser executada. À solução de luminol em DMSO adiciona-se KOH aquoso. Ao agitar o frasco, para aerar a mistura, observa-se uma forte emissão azul, levemente esverdeada. A adição de fluoresceína à mistura de reação resulta em uma emissão de coloração amarela-esverdeada, devido a emissão de fluorescência da fluoresceína. Neste caso ocorre uma transferência de energia do aminofalato excitado para a fluoresceína, gerando o estado excitado desta última, o qual decai para o estado fundamental, acompanhado pela emissão de fluorescência¹⁹.

Os experimentos acima descritos são facilmente executáveis e envolvem reagentes não muito tóxicos e de fácil acesso, com exceção do próprio luminol. Porém, este pode ser sintetizado com uma certa facilidade^{1,3b,20}.

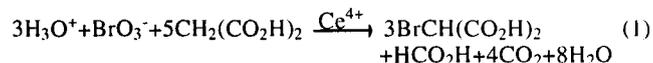
3. REAÇÕES QUIMILUMINESCENTES OSCILANTES

A maioria das reações químicas ocorrem com uma mudança contínua das concentrações dos reagentes e dos produtos. No entanto, há uma classe de reações onde as concentrações dos reagentes, intermediários e produtos variam periodicamente (de maneira "oscilante") com o tempo, as chamadas reações oscilantes. Processos deste tipo não são comuns em reações químicas, mas são freqüentemente encontrados em sistemas bioquímicos. Praticamente todas as transformações bioquímicas envolvem, de uma ou outra maneira, processos químicos não contínuos, os quais controlam, por exemplo, o ritmo cardíaco. Infelizmente, não podemos neste artigo, aprofundar mais este assunto e o leitor deve-se referir a livros de Físico-Química para uma introdução geral às reações oscilantes. A seguir serão descritos dois experimentos de demonstração que podem ser utilizados para ilustrar reações oscilantes na sala de aula. Não será discutida aqui a teoria destas reações nem os mecanismos envolvidos.

A reação oscilante de Orban²¹ é baseada na reação entre H₂O₂ e KSCN, catalisada pelo par redox Cu²⁺ / Cu⁺. Na presença de luminol, o qual reage com H₂O₂ sob catálise por íons complexos [Cu²⁺ / Cu⁺] com NH₃, cuja concentração mostra oscilação neste

sistema, obtém-se uma emissão de quimiluminescência que oscila com o tempo²². Misturando-se a solução D à mistura das soluções A, B e C num frasco erlenmeyer ou um bécquer (*vide* Parte Experimental), observa-se uma emissão azul forte que diminui em intensidade após alguns segundos. Ao aquecer a solução sob agitação a 50 - 60°C (banho de água), a emissão fraca aumenta em intensidade por alguns segundos e diminui novamente. O processo pode se repetir algumas vezes (tipicamente 5 a 6 vezes) com intervalos escuros de cerca de 30 segundos e tempos de emissão de alguns segundos. A adição de rodamina B ou fluoresceína leva a emissões de coloração violeta ou amarela, respectivamente.

A reação oscilante mais estudada e conhecida é a reação de Belousov-Zhabotinskii²³, a qual envolve a oxidação de ácido malônico por bromato de potássio em meio ácido, catalisada por íons de cério (IV). O mecanismo desta reação é complexo e não será tratado aqui, entretanto, a equação total do processo é mostrada na eq. 1.



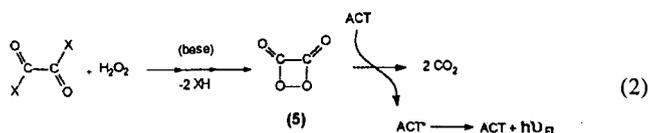
O percurso desta reação pode ser observado através da emissão de quimiluminescência quando é adicionado o cloreto de tris(bipiridil)rutênio (III) {[Ru(bipy)₃]Cl₃}, o qual sofre reações redox com o cério (IV) e o bromato, cujas concentrações mostram oscilações no sistema. Estas reações redox levam à emissão de quimiluminescência do [Ru(bipy)₃]Cl₃²⁴. Ao se juntar a solução do [Ru(bipy)₃]Cl₃ à solução dos outros reagentes (*vide* Parte Experimental), observa-se uma emissão fraca de coloração laranja-avermelhada por aproximadamente 5 segundos. Após uma fase escura de cerca de 1 minuto, a solução volta a brilhar, desta vez mais fortemente por alguns segundos. O ciclo se repete mais algumas vezes. Deve-se destacar aqui que a intensidade de emissão, neste caso, é bem mais fraca do que aquela observada nos experimentos descritos acima, somente podendo ser visualizada em uma sala absolutamente escura, e após um tempo suficiente para a adaptação dos olhos ao escuro.

Estes experimentos com reações quimiluminescentes oscilantes podem ser muito bem utilizados para acompanhar, de maneira ilustrativa, o ensino deste tipo de cinética química. Porém, os procedimentos experimentais e os reagentes utilizados são mais sofisticados, a execução dos experimentos requer mais cuidados (concentrações exatas, pureza dos reagentes) para o sucesso das demonstrações, além disso, os efeitos (intensidade de emissão) são menos espetaculares do que os dos exemplos anteriores, requerendo salas absolutamente escuras.

4. QUIMILUMINESCÊNCIA DA REAÇÃO PERÓXI-OXALATO

O sistema quimiluminescente peróxi-oxalato, ou seja, a reação de cloreto de oxalila ou de aril ésteres do ácido oxálico, substituídos com grupos que atraem elétrons, com peróxido de hidrogênio, e em presença dos chamados ativadores (tipicamente compostos aromáticos policondensados com baixos potenciais de oxidação e altos rendimentos quânticos de fluorescência) é a reação quimiluminescente mais eficiente conhecida. Este sistema constitui o princípio químico dos chamados "lightsticks" (American Cyanamide, Aldrich) e de muitos enfeites "brilhantes". Além disso, muitos ensaios analíticos já foram desenvolvidos com base nesta reação, cujo mecanismo ainda não está completamente esclarecido, apesar de diversos estudos cinéticos recentes²⁵. Este sistema consiste, de maneira bem resumida, na reação do éster oxálico ou do cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio, formando, em vários passos, um peróxido cíclico, o qual deve ser a 1,2-dioxetanodiona (5) (eq. 2). Este peróxido, uma molécula com alto conteúdo energético, interage com o ativador (ACT) e tal interação leva, numa seqüência de eventos conhecida como o mecanismo CIEEL

("Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence", ou seja, Luminescência Quimicamente Iniciada por Intercâmbio de Elétron), à formação do ACT no seu estado eletronicamente excitado, o qual emite luz de fluorescência e volta ao estado fundamental (eq. 2).



4.1 Demonstração com Ésteres Oxálicos

O éster oxálico utilizado nos experimentos é o oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila), que é disponível comercialmente, mas também pode ser preparado com certa facilidade²⁶. A reação é executada em ftalato de dietila (ou um outro éster do ácido ftálico) como solvente, pois é sabido que solventes viscosos aumentam a eficiência da quimiluminescência. Esta reação é catalisada por base, imidazol tem sido utilizado como catalisador, além disso, usa-se peróxido de hidrogênio anidro para evitar a hidrólise do éster oxálico (para a preparação e precauções com respeito a H₂O₂ anidro, *vide* Parte Experimental). Misturando-se as soluções A, B, C e D (*vide* Parte Experimental) nesta seqüência, numa sala meio escura, observa-se emissão intensa em diferentes cores, dependendo do ACT usado (tabela 1, foto 3 e foto 4).

A demonstração da quimiluminescência do peróxi-oxalato é a mais impressionante de todas, em termos de intensidade de emissão, além disso, a coloração da emissão pode ser escolhida livremente, dependendo da cor de emissão de fluorescência do ACT. Praticamente qualquer composto com alto rendimento quântico de fluorescência pode ser utilizado. A relação entre a intensidade de emissão e a duração desta, a qual é evidentemente recíproca, pode ser escolhida pela variação das concentrações de imidazol e do peróxido de hidrogênio. Aumentando-se estas concentrações obtém-se uma emissão intensa de curta duração, diminuindo-se as mesmas, obtém-se uma emissão mais fraca e de duração prolongada.

Uma variação desta demonstração, que não necessita da disponibilidade de um ACT, pode ser feita utilizando-se a clorofila, presente em chás verdes comerciais, como ativador. Neste caso utilizam-se os mesmos reagentes e condições acima, sem a solução do ACT. Porém, é aconselhável usar acetato de etila como solvente. Na mistura reacional (soluções A, C e D) mergulha-se um saquinho de chá (de preferência chá de hortelã). No escuro pode-se observar, inicialmente em volta do saquinho, a emissão vermelha, devido à fluorescência da clorofila extraída do chá²⁷. O efeito visual obtido é similar, porém menos intenso, que o proporcionado com a clorofila pura como ACT.

Tabela 1. Emissão da reação peróxi-oxalato com vários ativadores^a.

| ativador | cor da emissão | intensidade | duração |
|--|----------------|-------------|--------------------|
| 9,10-difenilantraceno (DPA) | azul | alta | média |
| 1,3-difenilisobenzofurano (DFB) | verde | alta | curta ^c |
| 9,10-bis(difeniletinil)antraceno (BFA) | verde | alta | longa |
| rubreno (RUB) | amarela | muito alta | curta ^c |
| clorofila (CHL) | vermelha | alta | curta ^c |
| DPA + DFB | azul celeste | muito alta | média ^b |
| mistura ^d | branca | muito alto | longa |

^a com éster oxálico (procedimento 4.1) ou com cloreto de oxalila (procedimento 4.2); ^b o DFB é destruído rapidamente e observa-se a emissão do DPA; ^c destruição do ativador; ^d mistura equimolar de todos os ativadores.

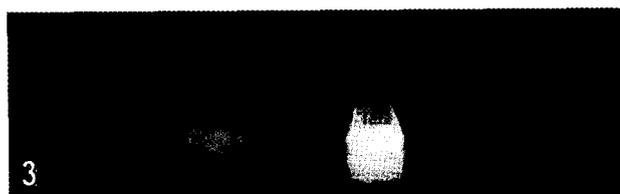


Foto 3. Emissão da reação peróxi-oxalato com clorofila (vermelho), 9,10-bis(feniletinil)antraceno (verde), rubreno (amarelo) e 9,10-difenilantraceno (azul) como ativadores.

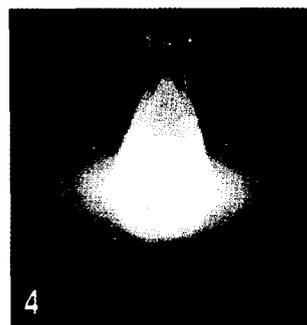


Foto 4. Emissão da reação peróxi-oxalato com uma mistura dos ativadores.

4.2 Quimiluminescência de Cloreto de Oxalila com Peróxido de Hidrogênio

A emissão da reação de cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio em presença de ativadores foi descrita por Chandross²⁸ em 1963 e deu início aos estudos sobre o sistema peróxi-oxalato. Esta reação pode ser utilizada também para demonstração²⁹; neste caso não há necessidade de um éster oxálico específico, cloreto de oxalila, de acesso mais fácil, é utilizado. Além disso, pode-se usar H₂O₂ aquoso, o que evita a preparação do peróxido de hidrogênio anidro. A uma solução do ACT (*vide* tabela 1) em diclorometano adiciona-se H₂O₂ aquoso (3%) e Al₂O₃ (neutro para cromatografia), seguida por uma solução de cloreto de oxalila em CH₂Cl₂ (*vide* Parte Experimental). Cada gota adicionada da última solução causa imediatamente uma emissão forte, facilmente visível, na coloração da emissão do ACT. Ao se usar uma solução de H₂O₂ 30%, a intensidade da emissão será aumentada, mas a duração será menor.

4.3 Disponibilidade dos Reagentes e Precauções

O maior problema destas demonstrações da reação peróxi-oxalato é a disponibilidade dos ACT. Por isso, os experimentos com clorofila, quer isolada de folhas verdes, quer utilizando-se saquinhos de chá, podem ser boas alternativas. Entretanto,

deve-se lembrar novamente que qualquer composto disponível com alto rendimento de fluorescência pode exercer o papel de ativador. Por exemplo, os corantes fluoresceína, rodamina 6G e outras rodaminas podem ser utilizados. O experimento com os ésteres oxálicos necessita destes ésteres como reagentes²⁶ e do uso de soluções de peróxido de hidrogênio anidras (recomendado para evitar a hidrólise do éster). Estas soluções podem ser obtidas com uma certa facilidade a partir de H₂O₂ 30% (*vide* Parte Experimental). Por outro lado, a demonstração com cloreto de oxalila, na presença de Al₂O₃, dispensa o uso de soluções anidras de H₂O₂. Porém, cloreto de oxalila é extremamente corrosivo. Por outro lado, suas soluções diluídas em CH₂Cl₂ podem ser manuseadas fora da capela.

Todos os hidrocarbonetos aromáticos policondensados, utilizados como ACTs, são potencialmente carcinogênicos e, portanto, deve-se ter cuidado ao manusear estes reagentes. As soluções utilizadas nas demonstrações deste item devem ser descartadas em recipientes para resíduos de solventes destinados à incineração. A preparação das soluções de peróxido de hidrogênio anidro requer muito cuidado (*vide* Parte Experimental).

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes Especiais

Os reagentes específicos oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila), cloreto de oxalila, ftalato de dietila, fluoresceína, imidazol, luminol (5-amino-2,3-dihidroftalazinadiona), rodamina B, rubreno (5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno), 1,3-difenil-isobenzofurano, 9,10-bis(feniletinil) antraceno e 9,10-difenil-antraceno podem ser obtidos da Sigma-Aldrich Química Brasil Ltda. O oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) pode ser sintetizado a partir de cloreto de oxalila e 2,4,6-triclorofenol²⁶. O luminol pode ser preparado a partir de anidrido ftálico em três etapas^{13b,20}.

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

1. OXIGÊNIO SINGLETE

1.1 Soluções

- Solução A: dissolvem-se 100 g de NaOH em 500 mL de água.
- Solução B: misturam-se 20 mL da solução A com 30 mL de H₂O₂ 30%.
- Solução C: dissolvem-se 0,030 g de luminol (ou de fluoresceína) em 50 mL de água.

1.2 Aparelhagem

Para este experimento utiliza-se uma aparelhagem como a mostrada na figura 2, que consiste em um balão de três bocas de 500 mL equipado com um funil de adição de 250 mL. A uma das bocas adapta-se uma mangueira cuja outra extremidade é conectada à entrada de um contador de bolhas. A saída deste último é conectada, por uma mangueira, a um frasco lavador que contém a solução A.

1.3 Procedimento

Inserem-se a solução B no contador de bolhas, com o auxílio de uma seringa com agulha, até que se preencha 2/3 do volume do contador de bolhas. Completa-se o frasco lavador a 2/3 do volume com a solução A.

Adicionam-se 30 g de KMnO₄ ao balão de 3 bocas bem como a barra de agitação magnética. Conectam-se todas as mangueiras de borracha da aparelhagem, verificando-se se as conexões efetuadas estão bem vedadas (se necessário utiliza-se fita de teflon).

Após certificar-se que a torneira do funil de adição está

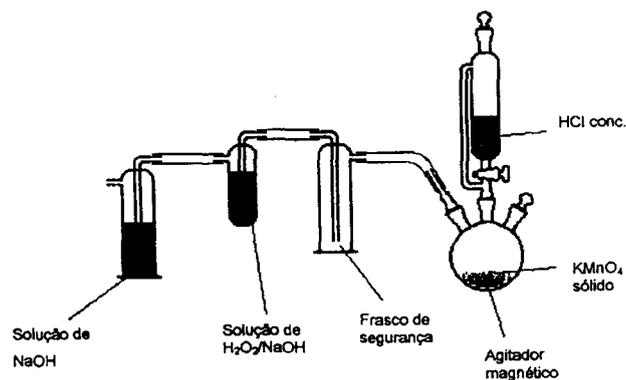


Figura 2. Apresentação esquemática da aparelhagem para a reação de cloro em meio básico com peróxido de hidrogênio.

fechada, coloca-se neste cerca de 50 mL de HCl concentrado (tomando-se todas as precauções no manuseio do ácido). Abre-se cuidadosamente a torneira do funil de adição de modo que algumas gotas do ácido clorídrico caiam sobre o permanganato de potássio contido no balão. Regula-se a vazão do ácido para cerca de uma gota a cada 2 segundos. Após o fluxo do ácido ter se estabilizado, confirmar-se o borbulhamento do gás cloro no contador de bolhas, apagam-se as luzes da sala para que se possa observar a emissão do oxigênio singlete. Para interromper a reação fecha-se a torneira do funil de adição.

Caso se adicione um pouco da solução C à solução B contida no contador de bolhas, observar-se-á a emissão de luz azul (do luminol) ou verde (da fluoresceína).

2. OXIDAÇÃO DO LUMINOL

2.1 Luminol com Peróxido de Hidrogênio em Meio Aquoso

2.1.1 Soluções

- Solução A: dissolvem-se 2,0 g de Na₂CO₃, 0,10 g de luminol, 12 g de NaHCO₃, 0,25 g de (NH₄)₂CO₃.H₂O e 0,20 g de CuSO₄.5H₂O em 500 mL de água contidos em um béquer de 1 L.
- Solução B: diluem-se 25 mL de H₂O₂ 3% em 500 mL de água.

2.1.2 Procedimento

Misturando-se quantidades iguais das soluções A e B, em uma sala escura, observa-se a emissão de luz devida à oxidação do luminol. A fim de se obter um melhor efeito visual, sugere-se a seguinte montagem: adapta-se um funil à uma espiral de vidro [esta pode ser obtida a partir de um condensador em espiral ou, alternativamente, pode se usar o próprio condensador em espiral (condensador de Graham) ou uma mangueira de Tygon], fixam-se ambos em um suporte e coloca-se um béquer na extremidade inferior da espiral. Despejando-se, concomitantemente, as soluções A e B no funil, observa-se a emissão de luz a partir da solução formada quando esta escoar através da espiral.

2.2 Luminol com Oxigênio em Dimetilsulfóxido

2.2.1 Soluções

- Solução A: dissolvem-se 3,4 g de KOH em 20 mL de água.

2.2.2 Procedimento

Colocam-se 100 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) dentro de um erlenmeyer de 250 mL e adicionam-se 0,05 g de luminol

e 10 mL da solução A. Tampa-se o erlenmeyer e agita-se a solução até a completa dissolução do luminol. Para iniciar a reação agita-se o frasco aberto para aerar a mistura.

3. REAÇÕES QUIMILUMINESCENTES OSCILANTES

3.1 Reação Oscilante com Luminol

3.1.1 Soluções

- Solução A: diluem-se 10 mL de H_2O_2 30% em água completando-se o volume para 50 mL
- Solução B: dissolvem-se 0,73 g de KSCN (cuidado, tóxico!) em 50 mL de água.
- Solução C: dissolvem-se 5,0 mg de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ em 50 mL de água.
- Solução D: dissolvem-se 0,20 g de NaOH e 0,035 g de luminol em 50 mL de água.

3.1.2 Procedimento

Em um erlenmeyer colocam-se 5 mL de cada uma das soluções A, B e C. Em uma sala escura adicionam-se à solução contida no erlenmeyer 5 mL da solução D. Observa-se a emissão de luz azul, que diminui com o tempo. Aquecendo-se a solução sob agitação magnética à 50 a 60°C num banho de água, a oscilação inicia-se após um período de indução.

3.2 Reação de Belousov-Zhabotinskii Quimiluminescente

3.2.1 Soluções

- Solução A: dissolvem-se 0,50 g de ácido malônico, 0,23 g de $NH_4CeSO_4 \cdot 2H_2O$ e 0,25 g de $KBrO_3$ em 50 mL de H_2SO_4 0,05 M imediatamente antes do início do experimento.
- Solução B: dissolvem-se 0,10 g de $[Ru(bipy)_3]Cl_3$ em 1,0 mL de água.

3.2.2 Procedimento

A 50 mL da solução A adiciona-se em uma sala escura 6 a 10 gotas da solução B. Observa-se uma fraca emissão de luz por cerca de 5 segundos. Após aproximadamente 1 min, a solução volta a brilhar. Este ciclo repete-se por mais algumas vezes.

4. QUIMILUMINESCÊNCIA DA REAÇÃO PERÓXI-OXALATO

4.1 Peróxi-Oxalato com Ésteres Oxálicos

4.1.1 Soluções

- Solução A-1: dissolvem-se 3,0 mg de 9,10-difenilantraceno em 10 mL de ftalato de dietila.
- Solução A-2: dissolvem-se 5,0 mg de rubreno em 10 mL de ftalato de dietila.
- Solução A-3: dissolvem-se 2,0 mg de 1,3-difenilisobenzofurano em 10 mL de ftalato de dietila.
- Solução A-4: dissolvem-se 4,0 mg de 9,10-bis(fenil)antraceno em 10 mL de ftalato de dietila.
- Solução A-5: dissolvem-se 0,50 mg de clorofila em 10 mL de ftalato de dietila
- Solução B: dissolvem-se 0,22 g de bis(2,4,6-triclorofenil)oxalato em 50 mL de ftalato de dietila contidos em um erlenmeyer de 100 mL. Tampa-se o erlenmeyer e deixa-se a solução em um sonificador por cerca de 1 hora. A solução obtida não é muito estável, não sendo recomendado que seja guardada por muito tempo.
- Solução C: dissolvem-se 7,0 mg de imidazol em 10 mL de ftalato de dietila.

Solução D: extraem-se cerca de 30 mL do peróxido de hidrogênio 30% com 3 porções de 15 mL de éter etílico. Seca-se a fase etérea sob sulfato de magnésio (pernoite na geladeira). Filtra-se a solução e adicionam-se 5 mL da mesma a 50 mL de ftalato de dietila. Evapora-se, então, o éter desta última solução sob pressão reduzida e banho de gelo. Obtém-se, desta forma, uma solução anidra de H_2O_2 (cerca de 0,5 M) em ftalato de dietila.

Precauções: *Sempre usar luvas, óculos e avental. Soluções concentradas (acima de 3%) de peróxido de hidrogênio são corrosivos, devendo-se evitar o contato com a pele. H_2O_2 em concentrações acima de 30% é potencialmente explosivo e não se deve utilizar estas soluções. Soluções anidras de H_2O_2 também são potencialmente explosivas e devem ser utilizadas em concentrações inferiores a 1,0 M. Em hipótese alguma deve-se concentrar as soluções etéreas de H_2O_2 por evaporação.*

4.1.2 Procedimento

Em um tubo de ensaio, rotulado como "1", adiciona-se 1 mL da solução A-1 e 5 mL da solução B. Repete-se este procedimento para as soluções A-2, A-3 e A-4, rotulando-se os tubos de ensaio como "2", "3" e "4", respectivamente. Em um outro tubo de ensaio, rotulado como "0", coloca-se 0,5 mL da solução C e 2,0 mL da solução D. Coloca-se, em uma sala escura, 0,5 mL da solução do tubo "0" em cada um dos tubos de ensaio rotulados de "1" a "4", agitam-se os tubos e observa-se a luminescência.

Para observar-se a emissão de clorofila, extraída de chás verdes, utiliza-se a solução A sem ativador e as soluções B até D, em acetato de etila como solvente. Mergulhando-se um saquinho de chá de hortelã na mistura das soluções A - D, a emissão vermelha da clorofila é observada claramente em uma sala escura.

4.2 Peróxi-Oxalato com Cloreto de Oxalila

4.2.1 Soluções

- Solução A: 3,0 mL de cloreto de oxalila em 50 mL de CH_2Cl_2 ;
- Solução B: 4,0 mL de H_2O_2 (3%) e cerca de 50 mg de um corante ativador (*vide* 4.1) em 25 mL de CH_2Cl_2 .

4.2.2 Procedimento

Em um erlenmeyer de 125 mL, contendo cerca de 0,30 g de Al_2O_3 , e 25 mL da solução B, adiciona-se 2,0 mL da solução A. A quimiluminescência na coloração da emissão do corante ativador pode ser observada em uma sala semi-escura.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, ao PADCT, à CAPES e à FAPESP pelo apoio financeiro. À Prof.^a Daisy de Brito Resende e ao Prof. Ivan P. de Arruda Campos pela revisão do manuscrito.

REFERÊNCIAS

1. Wiedemann, E.; *Ann. Physik & Chemie* **1888**, *34*, 446.
2. Campbell, A. K.; *"Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine"*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, England, 1988.
3. Radziszewski, B.; *Ber. Chem. Ges.* **1877**, *10*, 70.
4. Albrecht, H. O.; *Z. Phys. Chem.* **1928**, *136*, 321.
5. Kopecky, K. R.; Mumford, C.; *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 709.
6. Adam, W.; Liu, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2894.
7. (a) White, E. H.; Wörther, H.; Seliger, H. H.; McElroy, W. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2015; (b) White, E. H.; Miano, J. D.; Umbreit, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 198; (c) Shimomura, O.; Goto, T.; Johnson, F. H.;

- Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, *74*, 2799; (d) McCapra, F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 946.
8. (a) Adam, W.; Cilento, G.; "Chemical and Biological Generation of Excited States", Academic Press, New York, 1982; (b) Wilson, T.; *Int. Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. Two* **1976**, *9*, 265.
 9. Rauhut, M. M.; *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 80.
 10. Wilson, T.; *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 601.
 11. Hastings, J. W.; Kricka, L. J.; Stanley, P. E.; eds., "Bioluminescence and Chemiluminescence: Molecular Reporting with Photons", John Wiley & Sons, Chichester, 1997.
 12. (a) Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; "Organic Chemistry", 2ª edição, W.H. Freeman & Company, New York, 1994; (b) Solomons, T.W.G.; "Organic Chemistry", 5ª edição, J. Wiley & Sons, New York, 1992.
 13. (a) Bell Jr.; C. E.; Clark, A. K.; Taber, D. F.; Rodig, O. R.; "Organic Chemistry Laboratory", Saunders College Publ., Orlando, 1997, (b) Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Engel R. G.; "Organic Laboratory Techniques", Saunders College Publ., Orlando, 1995.
 14. (a) Khan, A. U.; Kasha, M.; *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2105. (b) Khan, A. U.; Kasha, M.; *Chem. Phys.* **1964**, *40*, 605; (c) Khan, A. U., Kasha, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3293.
 15. Adam, W.; Baader, W. J.; *Chem. unserer Zeit* **1982**, *16*, 169.
 16. (a) Shakhshiri, B. Z.; Williams, L. G.; *J. Chem. Educ.* **1976**, *53*, 358; (b) Brandl, H.; *Praxis (Chemie)* **1993**, *42*, 35.
 17. Turro, N. J.; "Modern Molecular Photochemistry", The Benjamin/Cummings Publ. Co., Menlo Park, 1978.
 18. Gundermann, K. D.; McCapra, F.; "Chemiluminescence in Organic Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, 1987.
 19. Huntress, E. H.; Stanley, L. N.; Parker, A. S.; *J. Chem. Educ.* **1934**, *11*, 142.
 20. (a) Culhane, P. J.; Woodward, G. E.; *Organic Synthesis Coll. Vol. 1* **1941**, 408; (b) Redemann, C. T.; Redemann, C. E.; *Organic Synthesis Coll. Vol. 3* **1955**, 656; (c) Redemann, C. T.; Redemann, C. E.; *Organic Synthesis Coll. Vol. 3* **1955**, 69.
 21. Orban, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6893.
 22. (a) Brandl, H.; Albrecht, S.; Zimmermann, T.; em ref 11, p. 196; (b) Brandl, H.; Albrecht, S.; Haufe, M.; *Chem. unserer Zeit* **1993**, *27*, 303.
 23. (a) Belousov, B. P.; "Sbornik Referat. Radiats. Med. (1958)", Medgiz, Moscow, 1959, p. 145, (b) Zhabotinskii, A. M.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1964**, *157*, 392; (c) Degn, H.J.; *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 302.
 24. (a) Bolletta, F.; Balzani, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4250, (b) Brandl, H.; *Praxis (Chemie)* **1984**, *33*, 47, (c) Brandl, H.; *Praxis (Chemie)* **1988**, *37*, 32.
 25. (a) Catherall, C. L. R.; Palmer, T. F.; Cundall, R. B.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 823, 837; (b) Alvarez, F. J.; Parekh, N. J.; Matuszewski, B.; Givens, R. S.; Higuchi, T.; Schowen, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6435; (c) Orlovic, M.; Schowen, R. L.; Givens, R. S.; Alvarez, F.; Matuszewski, B.; Parekh, N.; *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3606; (d) Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 989.
 26. Mohan, A. G.; Turro, N. J.; *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 528.
 27. (a) Brandl, H.; *Chem. unserer Zeit* **1986**, *20*, 63; (b) Brandl, H.; *Praxis (Chemie)* **1988**, *37*, 42.
 28. Chandross, E. A.; *Tetrahedron Lett.* **1963**, *12*, 761.
 29. Bramwell, F. B.; Goodman, S.; Chandross, E. A.; Kaplan, M.; *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 111.