

TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON INVERSA NA QUIMIEXCITAÇÃO DA REAÇÃO PERÓXI-OXALATO USANDO ATIVADORES FACILMENTE REDUTÍVEIS

Fernando Heering Bartoloni, Luiz Francisco Monteiro Leite Ciscato, Felipe Alberto Augusto e Wilhelm Josef Baader*
Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo - SP, Brasil

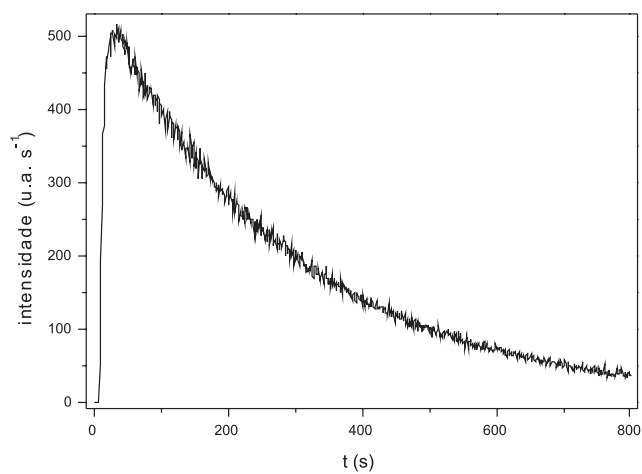


Figura 1S. Exemplo de perfil temporal de intensidade de emissão vs. tempo, obtido em um ensaio peróxi-oxalato padrão. $[TCPO] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, $[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[ANT] = 4,92 \text{ mmol L}^{-1}$

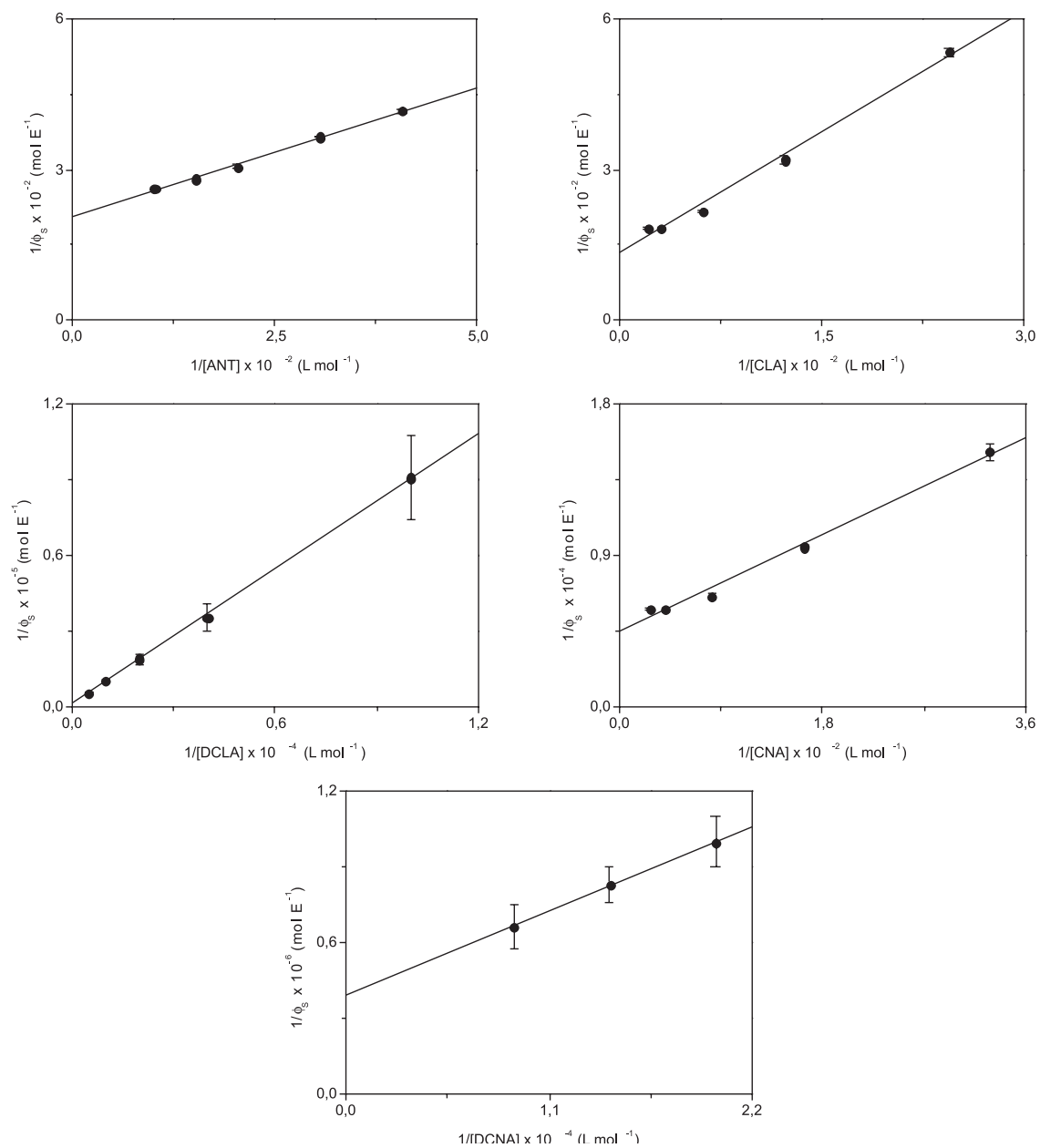


Figura 2S. Relação duplo-recíproca $1/\phi_s$ vs. $1/[ACT]$ para os ACT estudados. Para um ajuste linear $y = A + Bx$: $A = 205 \pm 5$, $B = 0,52 \pm 0,02$, $r = 0,994$ (ANT); $A = 130 \pm 10$, $B = 1,61 \pm 0,08$, $r = 0,989$ (CLA); $A = 1200 \pm 500$, $B = 8,9 \pm 0,1$, $r = 0,999$ (DCLA); $A = 4470 \pm 300$, $B = 32 \pm 2$, $r = 0,987$ (CNA); $A = 392000 \pm 12700$, $B = 30,5 \pm 0,8$, $r = 0,998$ (DCNA). Os ajustes lineares foram efetuados sem se considerar o desvio padrão exibido para as médias

Tabela 1S. Fatores de correção da calibração com padrão luminol (f_{lum}^*), para o espectrofluorímetro Varian Cay Eclipse

PMT (V)	Fenda (nm)	f_{lum}^* (E u.a. ⁻¹)	n_{lum} (mol)	ACT
800	10	$1,725 \times 10^{-15}$	$5,33 \times 10^{-11}$	ANT, CLA
875	20	$1,000 \times 10^{-16}$	$2,92 \times 10^{-10}$	DCLA
950	20	$1,706 \times 10^{-16}$	$4,45 \times 10^{-11}$	CNA
1000	20	$7,140 \times 10^{-17}$	$3,24 \times 10^{-12}$	DCNA

Tabela 2S. Parâmetros obtidos nos ajustes biexponenciais dos perfis cinéticos de emissão[§]

[ACT] (mmol L ⁻¹)	$l \times 10^{13}$ (E s ⁻¹) ^a	$k_1 \times 10^3$ (s ⁻¹) ^b	$k_2 \times 10^4$ (s ⁻¹) ^b
Antraceno (ANT)			
9,84	$10,42 \pm 0,02$	$3,25 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,02$
6,56	$9,92 \pm 0,02$	$3,30 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,03$
4,92	$9,64 \pm 0,02$	$3,50 \pm 0,01$	$1,30 \pm 0,03$
3,28	$8,45 \pm 0,02$	$3,64 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,02$
2,46	$8,48 \pm 0,02$	$4,18 \pm 0,01$	$1,50 \pm 0,03$
9-Cloroantraceno (CLA)			
49,0	$15,23 \pm 0,03$	$3,53 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$
32,6	$16,75 \pm 0,05$	$3,90 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,01$
16,3	$14,35 \pm 0,03$	$3,95 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,01$
8,20	$9,94 \pm 0,02$	$4,06 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,02$
4,10	$6,09 \pm 0,02$	$4,11 \pm 0,01$	$1,29 \pm 0,02$
9,10-Dicloroantraceno (DCLA)			
2,00	$1,025 \pm 0,004$	$3,85 \pm 0,02$	$0,64 \pm 0,01$
1,00	$0,568 \pm 0,002$	$3,97 \pm 0,02$	$0,62 \pm 0,01$
0,50	$0,314 \pm 0,002$	$4,07 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,01$
0,25	$0,168 \pm 0,001$	$4,02 \pm 0,03$	$0,75 \pm 0,02$
0,10	$0,073 \pm 0,001$	$4,17 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,03$
9-Cianoantraceno (CNA)			
36,6	$1,774 \pm 0,005$	$4,41 \pm 0,02$	$1,90 \pm 0,07$
24,4	$1,865 \pm 0,005$	$4,60 \pm 0,02$	$1,49 \pm 0,05$
12,2	$1,588 \pm 0,005$	$4,45 \pm 0,02$	$1,76 \pm 0,06$
6,10	$1,148 \pm 0,003$	$4,68 \pm 0,02$	$2,18 \pm 0,05$
3,05	$0,776 \pm 0,003$	$5,08 \pm 0,03$	$1,70 \pm 0,08$
9,10-Dicianoantraceno (DCNA)			
0,11	$0,0100 \pm 0,0006$	$3,40 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,02$
0,07	$0,0097 \pm 0,0004$	$4,00 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,01$
0,05	$0,0085 \pm 0,0007$	$4,10 \pm 0,03$	$1,20 \pm 0,04$

[§]Em 3,0 mL de EtOAc anidro, [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹ e [ACT] descrita acima. ^a l foi calculado multiplicando-se a intensidade obtida no ajuste biexponencial, em u.a. s⁻¹, pelo fator de correção da calibração com luminol (f_{lum}^* , Tabela 1S). ^bTendo em vista o perfil cinético de emissão (Figura 1S), k_1 corresponde à constante de velocidade de decaimento de emissão, enquanto que k_2 corresponde à constante de velocidade de aumento de emissão.

Tabela 3S. Rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (ϕ_s), para os perfis cinéticos ajustados da Tabela 2S

[ACT] (mmol L ⁻¹)	$\phi_s \times 10^4$ (E mol ⁻¹)
Antraceno (ANT)	
9,84	$83,0 \pm 0,2$
6,56	$35,6 \pm 0,2$
4,92	$32,7 \pm 0,5$
3,28	$27,4 \pm 0,1$
2,46	$24,0 \pm 0,2$
9-Cloroantraceno (CLA)	
49,0	$54,5 \pm 0,3$
32,6	$54,4 \pm 0,5$
16,3	$45,9 \pm 0,3$
8,20	$31,3 \pm 0,7$
4,10	$18,7 \pm 0,3$
9,10-Dicloroantraceno (DCLA)	
2,00	$1,74 \pm 0,01$
1,00	$0,94 \pm 0,01$
0,50	$0,52 \pm 0,06$
0,25	$0,28 \pm 0,04$
0,10	$0,11 \pm 0,02$
9-Cianoantraceno (CNA)	
36,6	$1,71 \pm 0,01$
24,4	$1,72 \pm 0,04$
12,2	$1,52 \pm 0,04$
6,10	$1,05 \pm 0,02$
3,05	$0,66 \pm 0,02$
9,10-Dicianoantraceno (DCNA)	
0,11	$0,015 \pm 0,002$
0,07	$0,012 \pm 0,001$
0,05	$0,010 \pm 0,001$