

Decomposição Quimiluminescente de Peróxidos com Fenolatos

Marcelo A. Oliveira* (PG), Wilhelm J. Baader (PQ)

Instituto de Química - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Bloco 12 Sup. São Paulo – SP, CEP: 05508-900.
maolivei@iq.usp.br

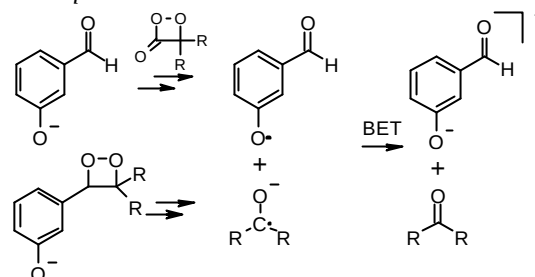
Palavras Chave: Quimiluminescência, 1,2-dioxetanonas, rendimentos quânticos.

Introdução

O mecanismo de geração de estados eletronicamente excitados em transformações quimiluminescentes mais estudado e aplicado é a Luminescência Induzida Quimicamente pela Troca de Elétron (CIEEL - *Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*). Este mecanismo envolve em um primeiro passo a transferência de um elétron de um doador adequado (ativador – ACT) para o anel peroxídico, a qual pode ocorrer de maneira inter ou intramolecular. O mecanismo CIEEL foi estudado intensamente com vários peróxidos usando-se hidrocarbonetos aromáticos policondensados como ativadores.¹ Porém, a eficiência do processo *intermolecular* parece questionável com base em resultados mais recentes.¹ Entretanto, o mecanismo CIEEL *intramolecular* foi postulado para a decomposição de 1,2-dioxetanonas com substituintes facilmente oxidáveis, que leva à formação eficiente de estados excitados singlete. Neste caso, todo o processo pode ocorrer de maneira intramolecular, o que deve contribuir para os altos rendimentos quânticos singlete (ϕ_s) observados. Contudo observações mais recentes sugerem que a retro-transferência de elétron (BET) na decomposição de certos dioxetanos deve ocorrer de maneira intermolecular.² Isto é algo surpreendente, já que a decomposição de peróxidos induzida via transferência intermolecular de elétron ocorre com baixos rendimentos quânticos singlete.¹

Resultados e Discussão

Atualmente nosso grupo de pesquisa está estudando a decomposição do peróxido de difenoíla (**1**), da dimetil-1,2-dioxetanona (**2**) e da *spiro*-adamantil-1,2-dioxetanona (**3**) utilizando-se fenolatos como ativadores, os quais são gerados *in situ* a partir dos correspondentes sililaril éteres (Esquema 1). A etapa da BET, determinante para a eficiência da formação de estados excitados e consequentemente ϕ_s , envolve as mesmas espécies que a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos, caso esta última ocorresse intermolecularmente. Assim, se a decomposição de 1,2-dioxetanos ocorre realmente por uma BET intermolecular deve-se obter valores próximos e altos de ϕ_s para ambos os sistemas (Esquema 1).



Esquema 1: BET intermolecular na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos e na decomposição de 1,2-dioxetanonas catalisada com fenolatos.

Os resultados demonstram que a decomposição de **1** a **3** é catalisada de maneira eficiente por fenolatos (Tabela 1, dados mostrados para **1**), entretanto os rendimentos ϕ_s obtidos são ao menos três ordens de grandeza menores que na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos.¹

Tabela 1: Constantes de velocidade (k_{cat}) da decomposição de **1**, catalisada por fenolatos.

Ativador	k_{cat} ($M^{-1}s^{-1}$)
<i>meta</i> -R ₃ SiO- ϕ -CO ₂ Me	15 $\pm$ 1
<i>meta</i> -R ₃ SiO- ϕ -CHO	49 $\pm$ 11
<i>para</i> -R ₃ SiO- ϕ -CHO	11 $\pm$ 5

Foram obtidos ainda os parâmetros de ativação da decomposição unimolecular e catalisada por rubreno de **3** (Tabela 2).

Tabela 2: Parâmetros de ativação para a decomposição de **3**.

	E_a	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
unimolecular	22,3	21,7	-1,09
catalisada	23,8	23,1	+3,5

* E_a , $\Delta H^\ddagger$ em kcal.mol⁻¹; $\Delta S^\ddagger$ em cal.mol⁻¹.K⁻¹

Conclusões

Os baixos ϕ_s obtidos da reação de **3** com fenolatos, apesar de que a interação ocorre de maneira rápida, indicam que na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos não deve ocorrer uma BET intermolecular. Os parâmetros de ativação obtidos para **3** mostram que este peróxido é considerávelmente mais estável do que análogos estudados anteriormente,¹ além disso, indicam que não ocorre interação eficiente entre **3** e rubreno.

Agradecimentos

Auxílio financeiro: Capes, Fapesp e ao CNPq.

¹ Baader, W.J., Stevani, C.V., Bastos, E.L., "Chemiluminescence of Organic Peroxides", em: *Organic Peroxides*, Cap. 17, 1 – 68; ed. Rappoport, Z., WILEY International, Amsterdam, 2006.

² Adam, W.; Bronstein, I.; Trofimov, A.V.; Vasil'ev, R. F. J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 958.