

Estudos sobre a natureza da decomposição catalisada de peróxidos cíclicos: Eficiência de um sistema – modelo intermolecular

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, transferência de elétron, quimi-excitação, peróxidos cíclicos.

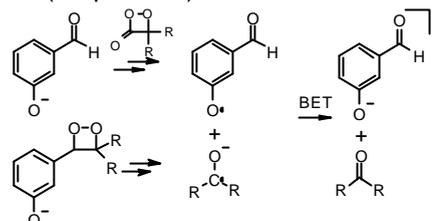
Introdução

O mecanismo geral de geração de estados eletronicamente excitados em transformações quimiluminescentes envolve uma transferência de elétron de um doador adequado para um peróxido cíclico e foi denominado de Luminescência Induzida Quimicamente pela Troca de Elétron (CIEEL - *Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*). A transferência inicial de elétron pode ocorrer de maneira *inter* ou *intramolecular*. O mecanismo CIEEL *intermolecular* foi estudado intensamente com vários peróxidos cíclicos usando-se hidrocarbonetos aromáticos policondensados como doadores de elétron (ativadores).¹ Porém, a eficiência do processo *intermolecular* parece questionável com base em resultados mais recentes que mostraram que estes processos ocorrem com rendimentos quânticos singlete (ϕ_s) baixos.¹ Por outro lado, a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos com substituintes facilmente oxidáveis, que leva à formação eficiente de estados excitados singlete (ϕ_s até 1,0) pode ocorrer pelo mecanismo CIEEL *intramolecular*. Neste caso, todo o processo pode ocorrer de maneira *intramolecular*, o que deve contribuir para os ϕ_s observados. Contudo observações mais recentes sugerem que a retro-transferência de elétron (BET) na decomposição induzida de certos 1,2-dioxetanos fenóxi-substituídos deve ocorrer de maneira *intermolecular*,² um fato surpreendente tendo em vista os baixos rendimentos de processos CIEEL *intermoleculares*.¹

Resultados e Discussão

Neste trabalho relatamos os resultados obtidos em estudos da 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. Sendo assim, o sistema estudado constitui um modelo *intermolecular*

para a decomposição *intramolecular* de 1,2-dioxetanos (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), entretanto os rendimentos ϕ_s obtidos são ao menos três ordens de grandeza menores ($\phi_s = 5,9 \cdot 10^{-4}$ E/mol para a decomposição de 3, catalisada com *meta*-H(O)C-C₆H₄-O⁻ 10 mM) que na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos que mostram rendimentos da até $\phi_s = 1,0$ E/mol.¹

Tabela 1: Constantes de velocidade (k_{cat}) da decomposição de 1 e 3, catalisada por fenolatos.

	1	3
ativador	k_{cat} (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_{cat} (M ⁻¹ s ⁻¹)
<i>meta</i> -MeO ₂ C-C ₆ H ₄ -O ⁻	15 ± 1	2,14 ± 0,07
<i>meta</i> -H(O)C-C ₆ H ₄ -O ⁻	49 ± 11	1,37 ± 0,10
<i>para</i> -H(O)C-C ₆ H ₄ -O ⁻	11 ± 5	0,41 ± 0,04

Os valores de k_{cat} obtidos para a decomposição catalisada de 3, são mais baixos que os observados para 1, explicado pelo impedimento estérico do grupo *spiro*adamantila em 3 que impede a sua interação com os fenolatos.

Conclusões

Os baixos ϕ_s obtidos da reação de 1 a 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.

Agradecimentos

Auxílio financeiro: Capes, Fapesp e ao CNPq.

¹ Baader, W.J.; Stevani, C.V.; Bastos, E.L.; "Chemiluminescence of Organic Peroxides"; Cap. 17, p. 1211 – 1278; em "Organic Peroxides"; ed. Rappoport, Z.; Wiley & Sons, Ltd; Chichester; 2006.

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