

Quimiluminescência do O,O-hidrogênio monoperóxi-oxalato de 3-clorofenila, um intermediário da reação peróxi-oxalato

André P. Lang (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.

a-lang@iq.usp.br

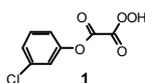
Palavras Chave: Quimiluminescência, peróxi-oxalato, cinética, .

Introdução

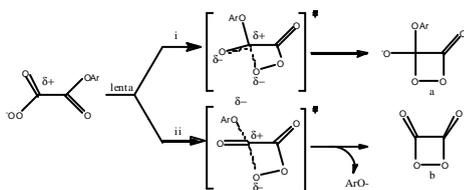
A alta eficiência e aplicabilidade do sistema quimiluminescente peróxi-oxalato¹, fazem deste um dos sistemas mais importantes, tanto do ponto de vista mecanístico quanto de aplicação (Figura 1). O estudo detalhado do comportamento de um intermediário chave na reação peróxi-oxalato foi fundamental para a obtenção de evidências sobre a estrutura do intermediário de alta energia, responsável pela etapa de quimi-excitação^{1,2}. Anteriormente foram estudados no nosso grupo de pesquisa, intermediários peracídico para-substituídos com substituintes doadores e aceptores de elétrons^{1,3,4}. O presente trabalho visa, completar o estudo de correlação estrutura-reatividade já iniciado, utilizando-se intermediários perácidos meta-substituídos, a fim de obter evidências concisas sobre a estrutura do intermediário de alta energia formado na reação.

Resultados e Discussão

Da dependência linear da constante de velocidade do decaimento de emissão com a concentração de imidazol para o O,O-hidrogênio monoperóxi-oxalato



de 3-clorofenila (1) foi obtida uma constante bimolecular da reação de $k_{\text{bim}} = 2,38 \pm 0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Correlacionando-se os valores de k_{bim} dos perácidos anteriormente estudados e de 1 com as parâmetros de substituinte de Hammett (σ^-) obteve-se o valor de $\rho^- = + 2,08 \pm 0,30$, confirma-se a existência de uma considerável densidade de carga negativa no estado de transição da etapa de ciclização onde ocorre a formação do intermediário de alta energia (Esquema 1).



Esquema 1: Possíveis caminhos para a formação do intermediário de alta energia na reação peróxi-oxalato.

As evidências obtidas permitem afirmar que dos possíveis caminhos para a ciclização, aquele que leva à formação da 1,2-dioxetanodiona como sendo o intermediário de alta energia é o mais coerente (Esquema 1, caminho ii).

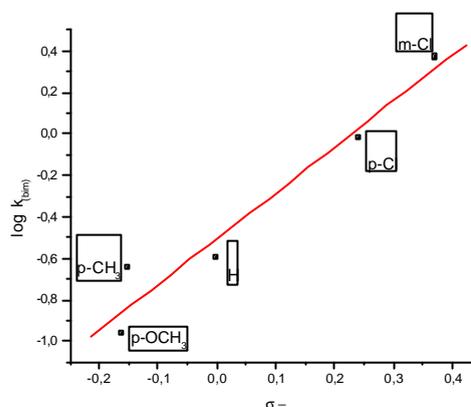


Figura1: Correlação de Hammett para os derivados substituídos do O,O-hidrogênio monoperóxi-oxalato de arila .

Conclusões

Os resultados obtidos permitiram obter fortes evidências para a ocorrência da 1,2-dioxetanodiona como intermediário de alta energia da reação peróxi-oxalato.

Agradecimentos

Ao CNPq e à Fapesp pelo apoio financeiro.

¹ Silva SM, Tese de Doutorado, “Estudo da etapa de quimiexcitação do sistema peróxi-oxalato”, Universidade de São Paulo, 2004.

² Silva S.M., Casallanovo F., Oyamaguchi K.H., Ciscato L.F.L.M., Stevani C.V., Baader W.J., *Luminescence*, **17**, 313, 2002.

³ Stevani, C. V. ; Campos, I. P. A. ; Baader, J. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.*, 1645, 1996.

⁴ Stevani, C.V., *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1997.