

Síntese e estudo da decomposição quimiluminescente de um peróxido orgânico cíclico inédito: *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona.

Fernando Heering Bartoloni* (PG), Felipe Alberto Augusto (IC), Wilhelm Josef Baader (PQ).

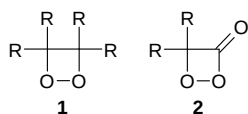
E-mail: heering@iq.usp.br

Instituto de Química da Universidade de São Paulo - Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco 12 Superior, Sala 1257, Cidade Universitária, SP, Brasil, CEP 05508-900.

Palavras Chave: quimiluminescência, α -peróxi-lactona, peróxido orgânico cíclico, CIEEL, transferência de elétron.

Introdução

O estudo da decomposição quimiluminescente de 1,2-dioxetanos (**1**) e 1,2-dioxetanonas (**2**) tem sido importante para a elucidação dos mecanismos de formação de estados eletrônicos excitados em diversos processos quimi/bioluminescentes.¹

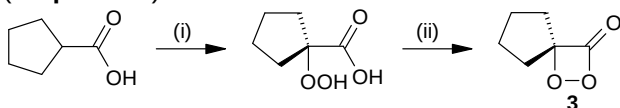


Os mecanismos de quimi-excitação, envolvendo peróxidos cíclicos de alta energia, podem ser agrupados em duas classes principais: (i) decomposição unimolecular de **1** levando à formação de resíduos carbonílicos em estados excitados e (ii) decomposição catalisada de **2** por certos reagentes (ativadores, ACT), de baixo potencial de oxidação e altos rendimentos de fluorescência, pelo processo CIEEL (*Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*).²

Entretanto, a eficiência do processo de decomposição de **2**, que constitui um modelo da bioluminescência do vagalume, foi questionada devido à re-determinação dos rendimentos quânticos de alguns de seus derivados.¹ Logo, de forma a aumentar as informações a respeito das propriedades quimiluminescentes de peróxidos cíclicos de alta energia, reportamos aqui a síntese e os estudos cinéticos preliminares de uma nova 1,2-dioxetanona, a *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**3**).

Resultados e Discussão

A síntese de **3** foi alcançada pela ciclização do seu respectivo hidroperóxido ácido na presença de DCC. Para a preparação de tal precursor efetuou-se uma α -litiação/oxidação do ácido ciclopentil carboxílico (**Esquema 1**).³



Esquema 1. Síntese da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona **3**: (i) **1**. THF LDA -40°C, **2**. ³O₂ -76°C, **3**. H₃O⁺ -20°C, cristalizado em pentano a -20°C, rendimento de 86%, R_f = 0,4 (SiO₂, Hex/EtOAc = 1:1) e 0 (SiO₂, CH₂Cl₂); (ii) CH₂Cl₂ DCC (ciclohexilcarbodiimida), isolado por evaporação (<1 mmHg) e recolhido com o solvente a -198°C, rendimento de 1,2%, R_f = 0,7 (SiO₂, CH₂Cl₂).

Realizou-se estudos cinéticos da decomposição quimiluminescente de **3**, em tolueno e acetato de etila, na presença de rubreno (RUB) e perileno (PER) como ACTs. Do perfil de decaimento de emissão mono-exponencial, observado com um Luminômetro Berthold em um tubo com 1,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de **3** e o ACT a 25 °C, determinou-se a constante de velocidade observada (k_{obs} , **Figura 1**) e a quantidade total de luz emitida (Q) (**Tabela 1**).

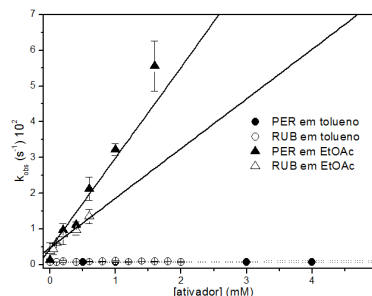


Figura 1. Dependência de k_{obs} com a [ativador].

Tabela 1. Constantes de velocidade da decomposição unimolecular (k_D) e catalisada (k_{CAT}) e quantidade total de luz emitida na concentração infinita de ACT (Q^∞), para a 1,2-dioxetanona **3**.

Solvente	ACT	k_D $10^{-3} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	k_{CAT} $(\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$	Q^∞ 10^{10} (ua)
Tolueno	PER	$0,66 \pm 0,01$	*	$5,0 \pm 0,5$
	RUB	$0,83 \pm 0,09$	*	$3,7 \pm 0,5$
EtOAc	PER	4 ± 1	25 ± 4	*
	RUB	$5,0 \pm 0,2$	14 ± 2	$(8 \pm 1) 10^2$

*Não observado

Conclusões

Nossas observações iniciais apontam que, em tolueno, **3** decompõem principalmente por uma via unimolecular (sem a participação do ACT), enquanto que em EtOAc ocorre catálise pelo ACT segundo o mecanismo CIEEL (**Tabela 1**).^{1,2}

Agradecimentos

À FAPESP pelo financiamento.

¹ Baader, W. J.; Stevani, C. V.; Bastos, E. L. "Chemiluminescence of Organic Peroxides" em *The Chemistry of Peroxides*, Capítulo 16, p. 1211-78, ed. Rappoport, Z., Wiley International, Chichester, 2006.

² Schuster, G. B.; Schmidt, S. P. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, 18, 187.

³ Procedimento adaptado de Adam, W.; Liu, J.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2894.