

Estudos do sistema peróxi-oxalato: hidrólise e peridrólise do oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) catalisadas por imidazol.

Felipe Alberto Augusto* (IC), Fernando Heering Bartoloni (PG), 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, peróxi-oxalato, 1,2-dioxetanodiona, CIEEL, transferência de elétron, DNPO.

Introdução

A reação quimiluminescente de derivados de éster oxálico com H_2O_2 , na presença de uma base (e.g., imidazol, IMI-H) e de um ativador (e.g., 9,10-difenilantraceno, DPA; 2,5-difeniloxazol, PPO), compõe o chamado *sistema peróxi-oxalato*, que possui uma extensa aplicação na área analítica devido aos altos rendimentos quânticos de emissão que apresenta.¹ Estudos do grupo sobre esse sistema, em um meio exclusivamente orgânico, e.g. acetato de etila, permitiram que fosse postulado um esquema mecanístico simples para a reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) e H_2O_2 , na presença de IMI-H e DPA.² Comprovou-se a participação de IMI-H como catalisador nucleofílico na peridrólise do éster oxálico,² bem como a formação de um Intermediário de Alta Energia que interage com o ativador pelo mecanismo CIEEL (*Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*) no passo de quimi-excitação.³

De forma a se acrescentar informações acerca do sistema peróxi-oxalato em meios aquosos, reportamos aqui os estudos mecanísticos efetuados sobre a reação do oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO) com H_2O_2 e IMI-H, na presença de PPO, em misturas aquosas miscíveis de água:1,2-dimetoxietano (H_2O :DME).

Resultados e Discussão

Estudos cinéticos de emissão foram conduzidos em uma cubeta de fluorescência contendo, como meio reacional, DNPO (0,1 mM) e PPO (5,0 mM) em diversas misturas de H_2O :DME, variando-se a $[IMI-H]$ na presença de 10 mM de H_2O_2 ou variando-se a $[H_2O_2]$ na presença de 1,0 mM de IMI-H.

Os perfis cinéticos de decaimento de emissão de luz, registrados em um Fluorímetro Hitachi, foram ajustados por uma equação mono-exponencial, obtendo-se a constante de velocidade observada (k_{obs}). A dependência linear de k_{obs} com a $[IMI-H]$ ou a $[H_2O_2]$ forneceu os coeficientes linear (A) e angular (B), nas diversas misturas H_2O :DME (**Tabela 1**). k_{obs} é composto de constantes de velocidade de peridrólise e hidrólise catalisadas por IMI-H (k_R^{per} e k_R^{hid}) e neutras (k_0^{per} e k_0^{hid}) (**Equação 1**).

$$k_{obs} = k_R^{per}[IMI-H][H_2O_2] + k_R^{hid}[IMI-H][H_2O] + k_0^{per}[H_2O_2] + k_0^{hid}[H_2O] \quad (\text{Eq. 1})$$

Tabela 1. Coeficientes lineares (A) e angulares (B), da dependência de k_{obs} com a $[IMI-H]$ ou $[H_2O_2]$.

Reagente	H_2O :DME*	A (s^{-1})	B ($M^{-1}s^{-1}$)
IMI-H	0%	0,011 ± 0,003	214 ± 1
	10%	0,05 ± 0,01	422 ± 4
	30%	0,41 ± 0,05	600 ± 10
	50%	1,24 ± 0,07	580 ± 30
H_2O_2	0%	0,001 ± 0,003	23 ± 1
	10%	0,14 ± 0,01	35 ± 1
	30%	0,61 ± 0,02	33 ± 2
	50%	1,38 ± 0,04	38 ± 6

*Porcentagem em volume da mistura

Dos valores de **A** da dependência com IMI-H, determinou-se uma constante de peridrólise neutra $k_0^{per} = 1,1 M^{-1} s^{-1}$, e de hidrólise neutra k_0^{hid} de $7,1 \cdot 10^{-3}$ a $4,5 \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$, para H_2O :DME de 10% a 50%. Dos valores de **B** da dependência com IMI-H e de **A** da dependência com H_2O_2 , obteve-se uma constante de hidrólise catalisada por IMI-H $k_R^{hid} = (30 \pm 10) M^{-2} s^{-1}$. Dos valores de **B** da dependência com IMI-H e de **B** da dependência com H_2O_2 , determinou-se uma constante de peridrólise catalisada por IMI-H $k_R^{per} = (2,2 \pm 0,1) \cdot 10^4 M^{-2} s^{-1}$ (**Equação 1** e **Tabela 1**).

Conclusões

Nossas observações iniciais apontam que, em misturas H_2O :DME de 0 a 50%, as constantes de hidrólise neutra e catalisada por IMI-H de DNPO são, respectivamente, cem e mil vezes menores do que as constantes de peridrólise correspondentes.

Agradecimentos

À FAPESP e ao PIBIC 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 Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1996, 989.

³ Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J. *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 3961.