

Estudo mecanístico do sistema peróxi-oxalato na presença de tampão fosfato de sódio

Mônica Melchiorretto de Medeiros Peixoto* (PG), Bruno Cruz Pinotti (IC), Wilhelm Josef Baader (PQ)
E-mail: monicamm@iq.usp.br

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco 12 S, Sala 1257, SP, Brasil.

Palavras Chave: quimiluminescência, cinética, peróxi-oxalato, fosfato.

Introdução

Dentre os exemplos de quimiluminescência existentes, o sistema peróxi-oxalato se destaca pelos altos rendimentos quânticos em torno de 30%. Nesse sistema, a reação de um derivado de éster oxálico com H_2O_2 , comumente catalisada por imidazol (IMI-H), leva à formação de um Intermediário de Alta Energia (IAE), que ao interagir com um ativador, leva esse a um estado excitado em energia, que decai ao estado fundamental pela emissão de luz.^[1]

A importância deste sistema está associada a métodos analíticos, porém as limitações quanto ao uso de meios de reação aquosos acabam por restringir sua aplicação.

Nesse sentido, estamos relatando nesta comunicação estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso, utilizando-se a mistura binária 1,2-dimetóxietano (DME)/água. Os catalisadores básicos utilizados foram íons fosfato (fosfato de sódio), uma vez que é conhecida a ação do grupo fosfato na hidrólise de ésteres.^[3]

Resultados e Discussão

A curva cinética da reação de peróxi-oxalato é acompanhada pela emissão de luz em função do tempo. Do decaimento, é possível se obter uma constante de velocidade (k_{obs1}) dependente da $[H_2O_2]$ (Figura 1).

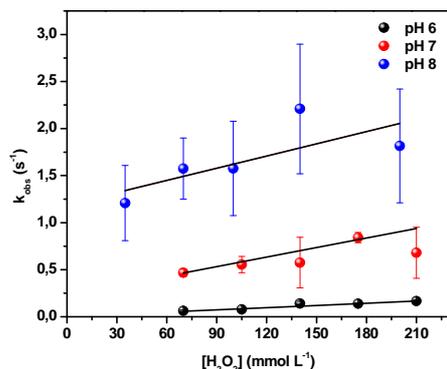


Figura 1: Dependência da constante de velocidade (k_{obs}) com a concentração H_2O_2 , temperatura: 25°C, DME/ H_2O : 50/50 (v/v), tampão fosfato: 15 mmol L⁻¹, oxalato de bis-(2,4,6-triclorofenila) (TCPO): 0,10 mmol L⁻¹, 2,5-difeniloxazol (PPO): 1,0 mmol L⁻¹.

O ajuste dos pontos da Figura 1 foi feito usando regressão linear $k_{obs} = y_0 + k[H_2O_2]$ (Tabela 1).

Tabela 1: Parâmetros obtidos do ajuste linear entre k_{obs} e a $[H_2O_2]$.

pH	y_0 (s ⁻¹)	k (mol ⁻¹ L s ⁻¹)	R
6	0,004±0,012	0,77±0,09	0,95
7	0,22±0,07	3,4±0,6	0,94
8	1,2±0,4	4,3±4,0	0,49

Como a cinética é mais rápida quando se usa tampão com valores de pH mais altos, o ajuste nesses casos é dificultado devido ao fato da curva conter menos pontos.

Na regressão linear traçada, o valor de y_0 refere-se a constante de hidrólise, ou seja, o ponto onde a $[H_2O_2] = 0$. O coeficiente angular relaciona-se à constante de velocidade bimolecular da peridrólise do TCPO promovida pelo peróxido de hidrogênio. Tanto a constante de hidrólise quanto a de peridrólise foram maiores para valores de pH's mais altos. O aumento da velocidade da reação em pH's mais altos pode ser atribuído à maior presença de HPO_4^{2-} , identificada como a espécie cataliticamente ativa para hidrólise de ésteres oxálicos.^[3]

Conclusões

Nos estudos com o éster oxálico TCPO na presença do tampão fosfato foi possível obter uma relação linear entre as constantes de velocidade observadas e a concentração de peróxido de hidrogênio. As constantes de hidrólise (y_0) e peridrólise (k) apresentaram aumento com os valores de pH, de acordo com a literatura onde se relata que HPO_4^{2-} é a espécie cataliticamente ativa.^[3]

Agradecimentos

Auxílio financeiro: Capes, Fapesp e CNPq.

¹ Stevani, C.V., Lima, D.F., Toscano, V.G., Baader, W.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1996** 989.

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

³ El Seoud, O., Martins, M.F., *J. Phys. Org. Chem.*, **8**, **1995**, 637; El Seoud, O., Ferreira, M., Rodrigues, W.A., Ruasse, M.A., *J. Phys. Org. Chem.*, **18**, **2005**, 173; El Seoud, O.; Ruasse, M.F.; Rodrigues, W.A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2002**, 1053.