

Evidências experimentais sobre a estrutura do intermediário de alta energia na reação peróxi-oxalato.

Wilhelm J. Baader* (PQ), André P. Lang (PG), Sandra M. Silva (PQ) e Cassius V. Stevani (PQ)

Instituto de Química - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Bloco 12 Sup. São Paulo – SP, CEP: 05508-900.

wibaader@iq.usp.br

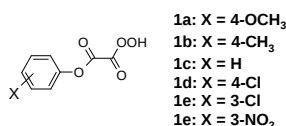
Palavras Chave: quimiluminescência, peróxi-oxalato, correlação linear de energia livre, 1,2-dioxetanodiona, Hammett.

Introdução

A reação peróxi-oxalato é uma das reações quimiluminescentes com mais alta eficiência de emissão de luz, podendo chegar a rendimentos quânticos de emissão de até 50 %.¹ Além disso, este sistema encontrou ampla aplicação analítica nas mais diversas áreas.¹ Apesar de inúmeros estudos cinéticos desta reação nas últimas décadas,² o mecanismo exato da reação de ésteres oxálicos aromáticos com peróxido de hidrogênio e catálise básica, produzindo CO₂ e os fenóis correspondentes, não se encontra bem esclarecido. Especialmente, não se sabe os detalhes do mecanismo responsável pela formação de estados eletronicamente excitados na presença de hidrocarbonetos aromáticos poli-condensados, os chamados ativadores (ACT). Questões mecanísticas abertas são especificamente:¹ (i) Qual a estrutura do intermediário com alto conteúdo energético (intermediário de alta energia) que, ao interagir com o ACT, leva à formação do seu estado excitado singlete? (ii) Qual o mecanismo de formação de estados eletronicamente excitados nesta interação? (iii) Por qual razão este sistema é tão eficiente quando comparado com outros sistemas análogos envolvendo peróxidos cíclicos isolados? Nesta comunicação serão apresentados resultados experimentais que permitem chegar a conclusões em relação à estrutura do intermediário de alta energia na reação peróxi-oxalato.

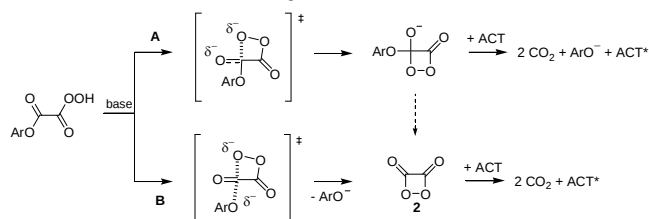
Resultados e Discussão

Foram sintetizados e caracterizados (RMN ¹³C) os diferentes derivados de perácidos oxálicos **1a** a **1e**, contendo substituintes com propriedades eletrônicas distintas no anel aromático.³⁻⁵ Nenhum destes compostos mostra reação ou emissão de quimiluminescência quando em presença de um ACT, demonstrando claramente que estes derivados de perácidos **1** não são intermediários de alta energia na reação peróxi-oxalato. Entretanto, na presença de uma base como imidazol ocorre uma transformação química que leva à formação de um intermediário cuja interação com o ACT leva à formação do estado eletronicamente excitado deste último, conforme manifestado pela emissão de luz.³⁻⁵



Estudos cinéticos da reação dos derivados de perácido **1** com imidazol na presença de um ACT levaram à obtenção de constantes de velocidade bimoleculares (*k*_{bim}) da reação com imidazol como catalisador básico (baixas [imidazol]) e de rendimentos quânticos de quimi-excitação. As *k*_{bim} mostram correlação de energia livre linear com as constantes de substituintes de Hammett (σ) levando a um valor da constante de Hammett da reação de $\rho = 2,16 \pm 0,16$. Este valor alto e positivo de ρ de Hammett indica que a saída do grupo de partida ocorre em conjunto com o ataque nucleofílico do percarboxilato (Esquema 1, B) e consequentemente confirma a 1,2-dioxetanodiona (**2**) como intermediário reativo nesta transformação.

Esquema 1



Os rendimentos quânticos de quimi-excitação aumentam com o aumento da natureza atraente de elétron de X de **1a** para **1c**, mantendo-se aproximadamente constante para **1d** a **1e**. Este fato pode indicar que para **1d** e **1e** a reação deve ocorrer exclusivamente por um caminho concertado (Esquema 1 B) e para **1a** a **1c** ocorrem ambos os processos (Esquema 1).

Conclusões

Estudos das propriedades de quimiluminescência dos perácidos **1** indicam claramente que o intermediário de alta energia na reação peróxi-oxalato é a 1,2-dioxetanodiona.

Agradecimentos

Ao CNPq e à Fapesp pelo apoio financeiro.

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 Silva S.M., Casallanovo F., Oyamauchi 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.

⁵ Silva, S.M., *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2004.