

Estudo cinético da reação peróxi-oxalato utilizando diferentes ésteres oxálicos

Ana Paula F. dos Santos (PG)*, Wilhelm J. Baader (PQ)

*apfileno@iq.usp.br

Instituto de Química - Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco 12 S, São Paulo, SP

Palavras Chave: sistema peróxi-oxalato, quimiluminescência, ésteres oxálicos

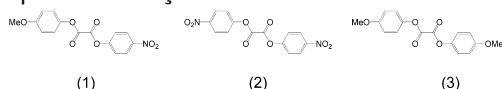
Introdução

O sistema peróxi-oxalato consiste em uma reação de ésteres oxálicos com peróxido de hidrogênio, com catálise básica ou nucleofílica, na presença de um hidrocarboneto aromático de alto rendimento quântico de fluorescência com baixo potencial de oxidação (E_{ox}) como ativador quimiluminescentes (ACT), resultando em emissão de quimiluminescência com rendimento quântico de até 50%.¹

Estudos cinéticos anteriores levaram a caracterização de diversos passos da reação do oxalato de bis-2,4,6-triclorofenila (TCPO) com H_2O_2 e imidazol como catalisador nucleofílico.² Com o objetivo de melhor entender o mecanismo da reação peróxi-oxalato, sintetizou-se o éster oxálico assimétrico **1** e seus correspondentes derivados simétricos **2** e **3**. Optou-se por uma base não nucleofílica, a 2,6-dimetilpiridina (Lut), para prevenir a ocorrência da substituição nucleofílica inicial com o imidazol, garantindo a reação direta do éster oxálico com o H_2O_2 .

Resultados e Discussão

Estudos cinéticos foram conduzidos usando-se a intensidade de emissão assim como a mudança da absorção mediante a geração de fenóis livres, para acompanhar a reação.



As duas constantes de decaimento obtidas na reação de **1** observada em emissão apresentaram dependência linear com a [Lut] até 200 mM e uma aparente curva de saturação em concentrações maiores; porém, elas mostram dependência linear com a $[H_2O_2]$ em todo intervalo estudado. O comportamento das constantes obtidas das curvas de absorção se mostrou similar aos dos experimentos em emissão, obtendo-se valores de k_1 semelhantes em ambos os casos (Tabela 1).

No caso de **2**, as curvas foram ajustadas por uma constante de subida k_{obs2} e uma constante de descida k_{obs1} . A constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão na reação de **2** (k_{obs1}) mostra comportamento análogo à de **1**, tanto para a variação da [Lut] quanto da $[H_2O_2]$, enquanto a constante de subida (k_{obs2}) depende linearmente de [Lut] e apresenta valor constante

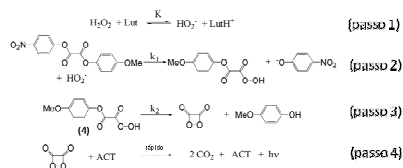
com a $[H_2O_2]$. Nas medidas de absorção foram observados valores muito semelhantes aos de k_1 da emissão (Tabela 1). Utilizando o éster **3**, tanto nas medidas de emissão quanto nas de absorção, não foi observada reação com a Lut, em um período de duas horas.

Estudos cinéticos do hidroperoxiácido **4** (Esquema 1) sintetizado mostram que este reage rapidamente com Lut, levando à emissão de luz, com k_{obs} apresentando dependência linear com a [Lut] ($k = 1,88 \pm 0,05 M^{-1}s^{-1}$).

Tabela 1. Constantes de velocidade bimoleculares da reação de **1** e **2** com H_2O_2 catalisada por Lut.

	Emissão			Absorção
	$k_{obs} = k [Lut]$			$k_{obs} = k [Lut]$
	$k_1 (M^{-1}s^{-1})$	$k_1' (M^{-1}s^{-1})$	$k_2 (M^{-1}s^{-1})$	$k_1 (M^{-1}s^{-1})$
1	$0,150 \pm 0,006$	$1,34 \pm 0,03$	---	$0,075 \pm 0,002$
2	---	$1,54 \pm 0,02$	$5,3 \pm 0,2$	$1,19 \pm 0,09$
	$k_{obs} = k [H_2O_2]$			$k_{obs} = k [H_2O_2]$
1	$0,223 \pm 0,006$	$1,03 \pm 0,06$	---	$0,116 \pm 0,001$
2	----	$0,56 \pm 0,01$	$k_{obs} \sim 0,5 s^{-1}$	$1,6 \pm 0,2$

A partir dos resultados obtidos é possível propor um mecanismo, onde o primeiro passo consiste do pré-equilíbrio rápido entre Lut e H_2O_2 e o segundo do ataque de HO_2^- com a liberação do *p*-nitrofenol (k_1). Como **4** reage numa velocidade maior que **3**, a ciclicação (k_2) deve acontecer com velocidade muito maior que o passo 2 (Esquema 1).



Esquema 1

Conclusões

A partir dos estudos cinéticos efetuados foi possível propor um mecanismo para a reação peróxi-oxalato catalisada por Lut (Esquema 1).

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

¹ Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4037.

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