

# Importância da qualidade do grupo de partida do éster oxálico na quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso.

Felipe A. Augusto\* (IC), Fernando H. Bartoloni (PG), Wilhelm J. Baader (PQ)

felipe.augusto@usp.br

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo – Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco 12 Superior, Sala 1257, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil.

Palavras Chave: quimiluminescência, peróxi-oxalato, 1,2-dioxetanona, CIEEL, peridrólise, grupo de partida.

## Introdução

O sistema peróxi-oxalato possui lugar de destaque entre as reações quimiluminescentes devido aos altos rendimentos quânticos de emissão de luz obtidos. A reação de um éster oxálico aromático com peróxido de hidrogênio, catalisada por uma base, que pode agir tanto como catalisador básico quanto nucleofílico, na presença de um ativador, normalmente um composto policíclico aromático com baixo potencial de oxidação e alto rendimento quântico de fluorescência, leva à emissão de luz eficiente.<sup>1</sup> Diversos estudos foram conduzidos com oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO), imidazol (IMI-H) como base e 9,10-difenilantraceno como ativador, em acetato de etila como solvente, levando à determinação de constantes de velocidade para diversas etapas de reação.<sup>1</sup> Porém, informações acerca do comportamento desse sistema em meios aquosos, cruciais para ampliar o alcance de suas aplicações, são raras. Por conta disso, estão sendo conduzidos estudos sobre o comportamento desse sistema em meio aquoso, com o objetivo específico de evidenciar a relação entre a qualidade do grupo de partida e a reatividade do éster oxálico.

## Resultados e Discussão

Estudou-se a cinética da reação de 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de TCPO, ou oxalato de bis(4-nitrofenila) (4-NPO), ou oxalato de bis-(2,4-dinitrofenila) (DNPO), com 0,2 a 20 mmol L<sup>-1</sup> de imidazol (IMI-H) e 10 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou com 0,5 a 20 mmol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 1,0 mmol L<sup>-1</sup> de IMI-H, sempre na presença de 5,0 mmol L<sup>-1</sup> de 2,5-difeniloxazol (PPO) como ativador. Os ensaios foram realizados em misturas de água e 1,2-dimetoxietano (H<sub>2</sub>O:DME) de 0 a 50% em volume de água.

Das curvas de decaimento da intensidade de emissão em função do tempo obtiveram-se as constantes de velocidade observadas ( $k_{obs}$ ), e da dependência linear de  $k_{obs}$  com a [IMI-H] ou [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] determinou-se as constantes bimoleculares  $k_{IMI-H}$  e  $k_{H_2O_2}$ , respectivamente (Tabela 1).

**Tabela 1.** Valores de  $k_{IMI-H}$  e  $k_{H_2O_2}$  obtidos a partir da dependência de  $k_{obs}$  com a [IMI-H] e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], respectivamente.<sup>a</sup>

H <sub>2</sub> O:DME	$k_{IMI-H}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )			
	0%	10%	30%	50%
TCPO	14,2	19	33,8	70
4-NPO	12,6	27,8	96	-
DNPO	214	422	600	580
H <sub>2</sub> O:DME	$k_{H_2O_2}$ (L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )			
	0%	10%	30%	50%
TCPO	$k_{obs}$ não varia com a [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]			
4-NPO	0,52	1,11	4,1	-
DNPO	23	35	33	38

<sup>a</sup>Todos os dados obtidos possuem desvio-padrão menor que 5% do valor medido.

## Conclusões

Concluiu-se que quanto melhor a qualidade do grupo de partida no éster estudado, maior é a reatividade deste éster, sendo a velocidade de reação do DNPO maior que a do 4-NPO, que por sua vez é maior que a do TCPO.

A etapa lenta da reação para DNPO e 4-NPO consiste no ataque nucleofílico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalisado por IMI-H agindo como base, enquanto para o TCPO ocorre catálise nucleofílica por IMI-H, para o posterior ataque nucleofílico de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à imidazolidina intermediária. Além disso, observa-se um aumento da velocidade do ataque nucleofílico com o aumento da quantidade de água no meio, devido à estabilização do estado de transição deste passo pela maior polaridade do meio.

## Agradecimentos

Agradecimentos à FAPESP, à CAPES, ao CNPq e ao Instituto de Química – USP pelo financiamento e apoio concedidos.

<sup>1</sup> Baader, W. J., Stevani, C. V., Bastos, E. L., "Chemiluminescence of Organic Peroxides" em "The Chemistry of Peroxides", Z. Rappoport (ed.), Wiley International, Chichester, 2006, cap. 16, p. 1211-78.