

Reação de Ésteres Oxálicos Assimétricos com H₂O₂ e 2,6-Lutidina

Fabio Miguel de Lima Silva (IC), Thomas Henrique Guimarães da Costa (IC), Gláci Alves de Souza (IC), Ana Paula F. dos Santos (PG), Wilhelm J. Baader (PQ)*

wjbaader@iq.usp.br

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

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

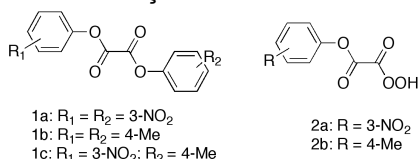
Introdução

O sistema peróxi-oxalato consiste na reação entre ésteres oxálicos e peróxido de hidrogênio, na presença de um catalisador básico e/ou nucleofílico e de um composto fluorescente com baixo potencial de oxidação, e resulta na emissão eficiente de quimiluminescência com rendimentos quânticos na ordem de 30%. Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa estudou-se o mecanismo desta reação utilizando-se imidazol como base nucleofílica.

Como continuação dos estudos mecanísticos, foram sintetizados o éster oxálico assimétrico **1c**, seus correspondentes simétricos **1a** e **1b** e os perácidos oxálicos **2a** e **2b**, propostos como intermediários da reação, e estudada a sua reação utilizando-se 2,6-dimetilpiridina (2,6-lutidina – Lut) como catalisador, uma base não nucleofílica, para prevenir a ocorrência da substituição nucleofílica inicial observada com imidazol.

Resultados e Discussão

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



Para a reação dos ésteres **1a** a **1c**, as constantes de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs1}) apresentaram dependência linear com a [Lut] até 200 mM e uma curva de saturação em altas concentrações, indicando a ocorrência de catálise básica específica (Esquema 1). A constante extraída da subida inicial da intensidade de emissão (k_{obs2}) apresentou dependência linear com a [Lut]. Para todos os ésteres, dependência de k_{obs1} com [H₂O₂] mostrou-se linear em todo intervalo de concentração, entretanto para k_{obs2} não observou-se variação significativa com [H₂O₂].

Nas curvas de absorção, observou-se um aumento da absorbância que pode ser ajustado com uma equação monoexponencial. Os valores de k_1 determinados foram semelhantes aos de k_1 obtidos nos experimentos de emissão, indicando que a mesma etapa esteja sendo acompanhada pelos dois métodos.

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

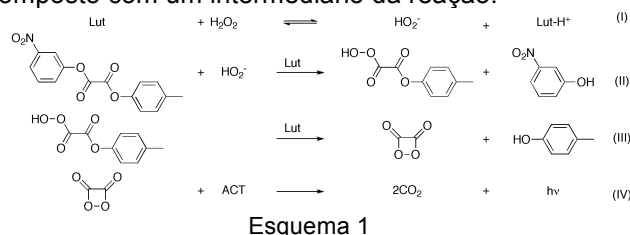
Os ésteres **1a** e **1c** mostram constantes de velocidade similares indicando que o melhor grupo de saída no éster **1c** deve ser liberado primeiramente e que se observa o mesmo processo nos dois casos.

Tabela 1. Constantes de velocidade bimoleculares nas reações de **1a-c** e **2a** e **b**.^a

éster	[Lut]		
	k_1^b	k_1^c	k_2^d
1a	0,65	0,71	2,2
1b	0,0011	-----	-----
1c	0,66	0,7	1,1
2a	4,4	-----	-----
2b	2,1	-----	-----
[H ₂ O ₂]			
	k_1^b	k_1^c	k_2^d
1a	0,40	0,80	^d
1b	0,0036	-----	-----
1c	0,46	0,63	^e

^a em L mol⁻¹ s⁻¹; ^b experimentos de emissão; ^c experimentos de absorção; ^d k_{obs2} (medido) = 0,35 s⁻¹; ^e k_{obs2} (medido) = 0,39 s⁻¹.

A constante de subida da intensidade de emissão (k_{obs2}) mostra dependência linear com a [Lut] mas não varia com a [H₂O₂], portanto, ela deve corresponder à ciclização do intermediário perácido, catalisada por Lut (Esquema 1, II). A constante de velocidade k_1 obtida para o perácido **2a** é similar à constante k_2 para o éster **1a**, indicando que o mesmo passo correspondente a estas constantes (Esquema 1, II). Da mesma maneira, a constante de velocidade k_2 do éster **1c** é similar à constante k_1 observada para o perácido **2b** o que indica esse composto com um intermediário da reação.



Conclusões

Estudos cinéticos com ésteres e perácidos oxálicos levaram à formulação do mecanismo para a reação peróxi-oxalato com 2,6-lutidina como catalisador não nucleofílico (Esquema 1).

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.