

Estudos Cinéticos da Reação Peróxi-Oxalato: Observação Independente da Saída de Grupos Fenólicos a Partir de Ésteres Oxálicos Aromáticos

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

wjbaader@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: quimiluminescência, cinética, peróxi-oxalato

Introdução

A reação de ésteres oxálicos aromáticos com peróxido de hidrogênio na presença de ativadores, (ACT) e de uma base, o chamado sistema peróxi-oxalato, constitui um dos poucos exemplos de sistemas quimiluminescentes com alta eficiência comprovada. A cinética desta reação pode ser estudada observando-se a intensidade de emissão de quimiluminescência ou o aumento da absorvância em comprimento de onda adequado devido à formação de derivados fenólicos.

Estudando-se o efeito da concentração de IMI-H e H_2O_2 sobre a cinética da reação, o nosso grupo de pesquisa elaborou um esquema cinético para a transformação, verificou o papel do IMI-H como catalisador nucleofílico e atribuiu as constantes de velocidade medidos aos vários passos da reação.

As etapas lentas da transformação envolvem a saída de dois grupos fenólicos e podem ser monitoradas tanto pela cinética de decaimento da intensidade de emissão, quanto pela absorvância devido aos grupos de partida fenólicos formados. Com o intuito de poder observar a saída independente dos dois substituintes fenólicos, foi sintetizado um éster oxálico com dois grupos de partida com reatividades diferentes, e cujos fenóis livres possuem absorvância em comprimentos de onda distintos.

Resultados e Discussão

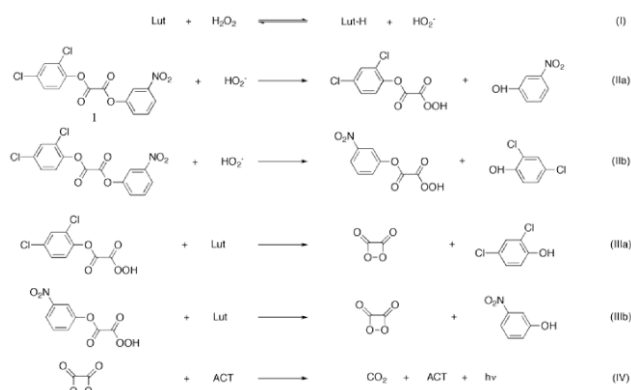
A curva da intensidade de emissão obtida em estudos cinéticos com o oxalato de 2,4-diclorofenila-3-nitrofenila (**1**) foi possível ajustada com uma equação monoexponencial. A constante de velocidade obtida (k_{obs1}) mostra dependência linear com a $[Lut]$ até 200 mM, seguida por uma aparente curva de saturação; enquanto a dependência com a $[H_2O_2]$ mostrou-se linear em todo intervalo de concentração estudado. As curvas cinéticas de absorção foram ajustadas por uma equação monoexponencial obtendo-se uma constante de velocidade para cada fenol ($\lambda = 293$ nm, k_{obs1a} , para o 2,4-diclorofenol e $\lambda = 330$ nm, k_{obs1b} , para o 3-nitrofenol); ambas apresentando o mesmo comportamento observado para a constante obtida em experimentos acompanhando a emissão de luz.

Tabela 1: Constantes de velocidade bimoleculares para a reação do éster **1** com H_2O_2 e Lut.^a

	Emissão		Absorção	
	k_1	k_{1a}	k_{1b}	
Variando $[Lut]^b$	$1,7 \pm 0,2$	$0,74 \pm 0,23$	$1,33 \pm 0,15$	
Variando $[H_2O_2]^c$	$0,64 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,06$	

^a em $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; ^b $[H_2O_2] = 0,10 \text{ mol } L^{-1}$; ^c $[Lut] = 0,10 \text{ mol } L^{-1}$.

A curva de saturação observada na dependência de k_{obs} com a $[Lut]$ indicam um pré-equilíbrio rápido entre H_2O_2 e Lut (passo I, **Esquema 1**), formando HO_2^- que reage com o éster **1** no passo lento da reação, de acordo com a dependência de todas as k_{obs} tanto com a $[H_2O_2]$ quanto a $[Lut]$. Neste passo pode ocorrer a substituição de cada um dos fenóis e a constante de emissão observada deve corresponder à soma das duas constantes de velocidades dos passos IIa e IIb (**Esquema 1**). Esta suposição foi confirmada claramente pelos resultados experimentais obtidos, que mostram que a constante k_{1b} é cerca de duas vezes a constante k_{1a} e a soma das duas constantes corresponde a constante de emissão k_1 (Tabela 1).



Conclusões

Em estudos cinéticos da reação do oxalato **1** com H_2O_2 e Lut foi possível observar cineticamente a saída independente dos dois resíduos fenólicos em reações paralelas concorrentes.

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.