

Estudo da relação entre hidrólise e peridrólise do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) para misturas de H<sub>2</sub>O:DME

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

E-mail: felipe.augusto@usp.br

Instituto de Química da Universidade de São Paulo – Avenida Professor Lineu Prestes, 748, Bloco 12 Superior, Sala 1257, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil. CEP: 05508-900.

Palavras Chave: quimiluminescência, peróxi-oxalato, hidrólise, peridrólise.

## Introdução

O sistema peróxi-oxalato é o sistema químico não enzimático mais eficiente para formação de estados excitados e, conseqüentemente, mais eficiente em emissão de luz.<sup>1</sup> Em meio orgânico, o sistema é bastante conhecido, possuindo várias de suas constantes determinadas experimentalmente, inclusive, a do rápido passo de quimi-excitação.<sup>2</sup> Sua eficiência pode ser bem aproveitada em diversas aplicações analíticas, porém, essas aplicações são muito restritas, pois são escassos os estudos sobre a aplicação deste sistema em meios aquosos.

O presente trabalho visa determinar a importância da hidrólise na velocidade da reação para um éster oxálico de reatividade moderada, o oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO). Esse sistema foi estudado em misturas água:1,2-dimetoxietano (H<sub>2</sub>O:DME), utilizando imidazol (IMI-H) como catalisador e 2,5-difeniloxazol (PPO) como ativador.

## Resultados e Discussão

Foram realizados ensaios cinéticos de emissão em cubetas de quartzo, contendo 0,1 mM de TCPO e 5,0 mM de PPO, em diferentes misturas de H<sub>2</sub>O:DME, 0, 10, 30 e 50% em volume de água. Foi variada a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] com [IMI-H] = 1 mM e variou-se a [IMI-H] com [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 10 mM.

Do perfil de decaimento de emissão de luz, foram obtidas constantes de decaimento,  $k_{obs}$ , as quais não possuem dependência com a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], para qualquer sistema empregado. Os valores de  $k_{obs}$  médio obtidos para os meios contendo 0, 10, 30 e 50% de água são, respectivamente, 0,003(1), 0,012(1), 0,028(1) e 0,10(1) s<sup>-1</sup>. Nos experimentos de variação da [IMI-H], foi observada dependência linear de  $k_{obs}$  com a [IMI-H] (Tabela 1).

O raciocínio utilizado neste trabalho supõe que  $k_{obs}$  esteja composto de quatro constantes de velocidade de passos elementares, que podem ocorrer no sistema:  $k_N^{per}$ ,  $k_N^{hid}$ ,  $k_C^{per}$  e  $k_C^{hid}$  (Equação 1):

$$k_{obs} = k_N^{per} + k_N^{hid}[H_2O] + k_C^{per}[IMI-H] + k_C^{hid}[H_2O][IMI-H] \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 1. Dados obtidos pelo ajuste linear de  $k_{obs}$  com a [IMI-H]. (A = coef. angular, B = coef. linear)

	H <sub>2</sub> O:DME	B (s <sup>-1</sup> )	A (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
IMI-H	0%	-	14,2(7)
	10%	-	19(1)
	30%	-	33,8(5)
	50%	0,08(2)	70(2)

Evidencia-se que o éster oxálico não reage diretamente com o peróxido de hidrogênio em nenhum sistema e também não reage diretamente com água, exceto em um meio contendo 50% em volume (27,5 M), neste meio, pode ser calculado  $k_N^{hid} = 0,03 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A constante de peridrólise catalisada pode ser calculada pelo coeficiente angular da dependência de  $k_{obs}$  com a [IMI-H] em meio anidro ( $k_C^{per} = 14,2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Pelos coeficientes angulares da dependência de  $k_{obs}$  com a [IMI-H] podem ser calculados valores de  $k_C^{hid} = 0,87; 1,19$  e  $2,03 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-2}$  para os meios contendo 10, 30 e 50% de água, respectivamente.

## Conclusões

Observou-se que pelos valores das constantes, não há reação direta entre peróxido de hidrogênio ou água e o éster oxálico, exceto com 50% de água, para este caso foi calculada uma constante de hidrólise neutra e uma catalisada, com a segunda sendo duas ordens de grandeza superior. Foram calculadas também, constantes catalisadas tanto de hidrólise quanto de peridrólise e pode-se notar que a velocidade da peridrólise é uma ordem de grandeza superior a da hidrólise, o que é esperado pela maior nucleofilicidade do peróxido de hidrogênio.

## Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo financiamento.

<sup>1</sup> Baader, W. J., Stevani, C. V., Bastos, E. L., "Chemiluminescence of organic peroxides" em *The Chemistry of Peroxides*, **16**, 1211-1278, ed. Rappoport, Z., Wiley International, Chichester, **2006**.

<sup>2</sup> Ciscato, L. F. M. L., Bartoloni, F. H., Bastos, E. L., Baader W. J., *J. Org. Chem.*, **74**, 8974, **2009**.