

Comparação da reatividade de diferentes ésteres oxálicos no sistema peroxioxalato catalisado por tampão fosfato

Glalci Alves de Souza^{1,*}(PG), Wilhelm Josef Baader¹ (PQ)

¹Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

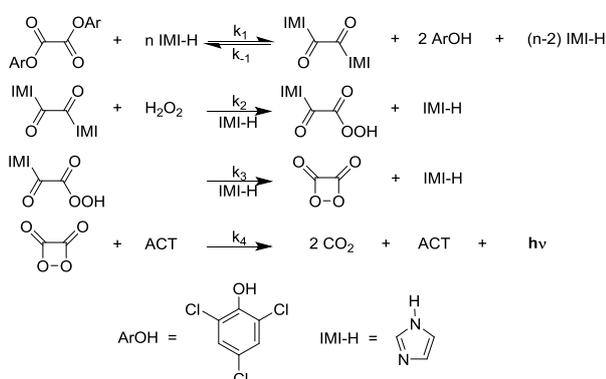
*glalci.souza@usp.br

Palavras Chave: Catálise, quimiluminescência, peroxioxalato.

Introdução

O sistema peroxioxalato foi descoberto em 1963, quando Edwin A. Chandross constatou uma emissão de luz proveniente da reação entre cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio na presença de 9,10-difenilantraceno.ⁱ Michael M. Rauhut estudou esta reação substituindo o cloreto de oxalila por ésteres oxálicos aromáticos na presença de base e de compostos aromáticos com altos rendimentos quânticos de fluorescência.ⁱⁱ O sistema peroxioxalato é o único a operar pelo mecanismo CIEEL com alta eficiência, possuindo rendimentos quânticos de até 60%, sendo o sistema não enzimático de maior eficiência.^{iii,iv}

Estudos cinéticos posteriores mostraram que, quando se usa imidazol como base, este atua não apenas como catalisador básico, mas também como catalisador nucleofílico.^{v,vi}



Esquema 1: Esquema mecanístico simplificado da reação peroxioxalato com imidazol como catalisador nucleofílico.

Resultados e Discussão

Estudos envolvendo esta reação em meios binários água : 1,2-dimetoxietano (DME) (1:1) com tampão fosfato de tetrabutilamônio (TBAP) foram feitos com oxalato de bis(4-metilfenila) (BMePO) e oxalato de bis(4-metoxifenila) (BMPO) na presença de peróxido de hidrogênio e 2,5-difeniloxazol (PPO) como ativador nos pH's 6, 7 e 8.

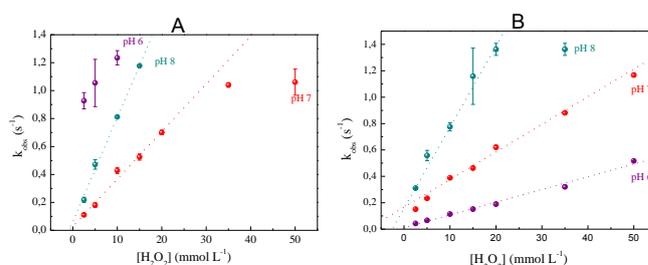
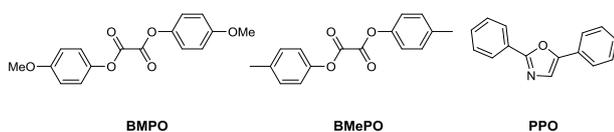


Figura 1: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de peróxido de hidrogênio nas reações de BMPO (A) e BMePO (B) com H_2O_2 e TBAP usando PPO como ativador.

Tabela 1: Valores das constantes de hidrólise (k_{hidr}) e peridrólise (k_{per}) na reação de BMPO e BMePO com H_2O_2 e TBAP, usando PPO como ativador.

pH	BMPO		BMePO	
	k_{hidr} (s^{-1})	k_{per} ($L mol^{-1} s^{-1}$)	k_{hidr} (s^{-1})	k_{per} ($L mol^{-1} s^{-1}$)
6	-	-	$0,015 \pm 0,004$	$9,9 \pm 0,1$
7	$0,02 \pm 0,01$	34 ± 1	$0,16 \pm 0,01$	20 ± 1
8	$0,06 \pm 0,02$	74 ± 1	$0,15 \pm 0,01$	61 ± 3

Conclusões

O estudo do sistema peroxioxalato em meio aquoso com tampão fosfato mostrou que os ésteres apresentam reatividades diferentes na faixa de pH estudada, com o BMPO sendo mais reativo em pH 6, indicando a ocorrência de uma catálise ácida geral pelo fosfato; enquanto que o BMePO é mais reativo em pH 8, indicando que para este éster prevalece a catálise básica geral do fosfato.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq, CAPES e FAPESP.

ⁱ Chandross, E. A.; *Tetrahedron Lett.* **1963**, *12*, 761.

ⁱⁱ Rauhut, M. M.; Bollyky, L. J.; Roberts, B. G.; Loy, M.; Whitman, R. H.; Iannotta, A. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6515.

ⁱⁱⁱ Baader, W. J.; Stevani, C. V.; Bastos, E. L.; Em *The Chemistry of Peroxides*; Rappoport, Z., ed.; Wiley & Sons: Chichester, 2006, vol. 2, p.1211-1278.

^{iv} Augusto, F. A.; Souza, G. A.; Souza Jr., S. P.; Khalid, M.; *Photochem. Photobiol.* **2013**, *89*, 1299-1317.

^v Silva, S. M.; Casallanovo, F.; Oyamaguchi, K. H.; Ciscato, L. F. L. M.; Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *Luminescence* **2002**, *17*, 313.

^{vi} Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J.; *J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2* **1996**, 989.