**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**
**INSTITUTO DE QUÍMICA**
Programa de Pós-Graduação em Química

MARCELO ALMEIDA DE OLIVEIRA

# Estudo dos mecanismos de quimi-excitação na decomposição induzida de peróxidos: Uma comparação entre sistemas inter e intramoleculares

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
08/03/2007

**Ficha Catalográfica**
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Oliveira, Marcelo Almeida de
O48e Estudo dos mecanismos de quimi-excitação na decomposição induzida de peróxidos: uma comparação entre sistemas inter e intramoleculares / Marcelo Almeida de Oliveira. -- São Paulo, 2007.
157p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Baader, Josef Wilhelm

1. Físico química : Orgânica 2. Fotoquímica : Orgânica 3. Quimiluminescência : Físico química : Orgânica I. T. II. Baader, Josef Wilhelm, orientador.

547.13 CDD

# "Estudo dos mecanismos de quimi-excitação na decomposição induzida de peróxidos: uma comparação entre sistemas inter e intramoleculares"

MARCELO ALMEIDA DE OLIVEIRA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química– Área: Química Orgânica.

**Aprovado(a) por:**

Prof. Dr. JOSEF WILHELM BAADER
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. LUIZ HENRIQUE CATALANI
IQ – USP

Prof. Dr. MAURÍCIO DA SILVA BAPTISTA
IQ – USP

Prof. Dr. ANTONIO EDUARDO DA HORA MACHADO
UFU

Prof. Dr. NOBORU HIOKA
UEM

SÃO PAULO
18 DE MAIO 2007

MARCELO ALMEIDA DE OLIVEIRA

# Estudo dos mecanismos de quimi-excitação na decomposição induzida de peróxidos: Uma comparação entre sistemas inter e intramoleculares

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Doutor em Química (Química Orgânica)

*Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader*

São Paulo
2007

# *Agradecimentos*

Aos meus pais (Gilberto e Diva) pela oportunidade de estudar.

Ao Willi por ser meu orientador e por tudo que me ensinou até hoje.

Aos colegas do laboratório (André, Camila, Cerize, Erick, Joey, Letícia, Lolo, Mônica, Sandra) por todo tipo de ajuda durante a realização deste trabalho.

Ao Luiz e à Sílvia pela gentileza com que sempre me ajudaram.

Ao Clóvis, e à Etsuko pelo apoio.

À Miriam Uemi e todos os funcionários da Central Analítica do IQ-USP pelos inúmeros experimentos com hora marcada.

Aos professores que me permitiram o acesso a seus laboratórios e equipamentos: Omar A. El Seoud, Maurício Baptista, Luiz H. Catalani, Etelvino Bechara, Nina Coichev e Cláudio Di Vitta.

Ao pessoal da seção de Pós-graduação.

A todos aqueles que porventura eu tenha esquecido.

À Capes pela bolsa concedida.

# *Resumo*

Oliveira, M. A. **Estudo dos Mecanismos de Quimi-excitação na Decomposição Induzida de Peróxidos: Uma Comparação entre Sistemas Inter e Intramoleculares.** 2007. 157p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química (Química Orgânica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Foram sintetizados, purificados e caracterizados os peróxidos cíclicos: peróxido de difenoíla (**1**), dimetil-1,2-dioxetanona (**2**), e *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**), e determinados seus parâmetros de quimiluminescência. Foram redeterminados os rendimentos quânticos singlete na decomposição catalisada de **1** e **2** em condições análogas as utilizadas anteriormente na literatura, obtendo-se valores várias ordens de grandeza menores que os inicialmente relatados para estes sistemas padrão para a formulação do mecanismo Luminescência Iniciada Quimicamente por Troca de Elétron (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence - CIEEL). O efeito de gaiola de solvente, utilizando-se o sistema binário tolueno/difenilmetano, sobre o rendimento quântico na decomposição de **1** catalisada por rubreno, mostrou-se consideravelmente menor para este sistema intermolecular do que o observado no sistema intramolecular da decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituidos. Foram determinados pela primeira vez os parâmetros de quimiluminescência na decomposição unimolecular e catalisada da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**), mostrando que esta é a α-peróxi lactona mais estável sintetizada e estudada até o momento. Este peróxido é sujeito à decomposição catalisada por ativadores adequados, envolvendo transferência de elétron, porém, com eficiência baixa devido a um impedimento estérico exercido pelo

substituinte *spiro*-adamantila sobre a interação do peróxido com o ativador. O rendimento quântico singlete máximo obtido na decomposição catalisada de **3** é de 1%, valor consideravelmente menor que os determinados para sistemas intramoleculares. A decomposição dos peróxidos cíclicos **1** a **3** é catalisada por fenolatos como ativadores, porém, os rendimentos singlete obtidos nesta reação são baixos, entre $10^{-3}$ e $10^{-7}$ E $mol^{-1}$. Os resultados obtidos com este sistema modelo intermolecular para a decomposição induzida por transferência intramolecular de elétron de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituidos, demonstram claramente que esta última transformação quimiluminescente de alta eficiência deve ocorrer por uma retro-transferência de elétron intramolecular e não intermolecular como proposto na literatura, e como é necessariamente o caso no sistema modelo estudado no presente trabalho.

***Palavras Chave:*** quimiluminescência, 1,2-dioxetanonas, rendimento quântico, transferência de elétron, decomposição catalisada.

# *Abstract*

Oliveira, M. A. **Studies on the Chemiexcitation Mechanisms in Induced Peroxide Decomposition: A Comparison of Inter and Intramolecular Systems.** 2007. 157p. Doctoral Thesis – Graduate Program in Chemistry (Organic Chemistry). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The cyclic peroxides diphenoyl peroxide (**1**), dimethyl-1,2-dioxetanone (**2**) and *spiro*-adamantyl α-peroxy lactone (**3**) were synthesized, purified and characterized, as well as its chemiluminescence parameters determined. The singlet quantum yields in the catalyzed decomposition of **1** and **2** were re-determined in experimental conditions equivalent to those formerly utilized in the literature, obtaining values various orders of magnitude lower than the ones initially reported for these model systems for the formulation of the Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence" (CIEEL) mechanism. The solvent-cage effect on the singlet quantum yields in the rubrene catalyzed decomposition of **1**, using the binary system toluene / diphenylmethane, showed to be considerably lower for this intermolecular system than the one observed in the intramolecular system of the induced phenoxy-substituted 1,2-dioxetane decomposition. The chemiluminescence parameters in the unimolecular and catalyzed spiro-adamantyl α-peroxylactone (**3**) decomposition were determined for the first time, showing that **3** is the most stable α-peroxylactone synthesized and studied up to now. This peroxide is subject to catalyzed decomposition by appropriate activators involving electron transfer, however, with low efficiency due to the steric effect of the *spiro*-adamantyl substituents on the interaction of the peroxide with the activator. The maximum singlet quantum yield obtained in the catalyzed decomposition of 3 is 1 %, a value considerably lower than

those determined for intramolecular systems. The decomposition of the cyclic peroxides 1 to 3 is catalyzed by fenolato ions as activators, thus the singlet quantum yields measured for this reaction are low, between $10^{-3}$ e $10^{-7}$ E $mol^{-1}$. The results obtained for this intermolecular model system for the induced phenoxy-substituted 1,2-dioxetane decomposition demonstrate clearly that the latter highly efficient chemiluminescent transformation should occur by an intramolecular back-electron transfer and not by an intermolecular one as proposed in the literature, and as is necessarily the case in the model system studied in this work.

***Keywords:*** chemiluminescence, 1,2-dioxetanones, quantum yield, electron transfer, catalyzed decomposition.

# Sumário


**1. Introdução 12**

**1.1. Mecanismos de Quimi-excitação 14**

1.1.1. Quimiluminescência de 1,2-Dioxetanos: Decomposição Unimolecular 14

1.1.2. Decomposição de Peróxidos Envolvendo Transferência Intermolecular de Elétron 16

1.1.3. Decomposição de 1,2-Dioxetanos Induzida por Transferência Intramolecular de Elétron 18

**1.2. Transferência de Elétron: Inter vs. Intramolecular 20**

**2. Objetivos 33**

**3. Resultados 34**

**3.1. Síntese dos Peróxidos 34**

3.1.1. Síntese do Peróxido de Difenoíla 34

3.1.2. Síntese da Dimetil-1,2-dioxetanona 36

3.1.3. Síntese da Spiro-adamantil $\alpha$-peróxi lactona 39

**3.2. Determinação dos Rendimentos Quânticos de Quimi-excitação na Decomposição Catalisada da Dimetil-1,2-dioxetanona e do Peróxido de Difenoíla 42**

3.2.1. Decomposição da Dimetil-1,2-dioxetanona 42

3.2.2. Determinação do Rendimento Quântico de Quimi-excitação do Peróxido de Difenoíla 46

**3.3. Efeito da Viscosidade Sobre os Rendimentos Quânticos de Quimi-excitação do Peróxido de Difenoíla 48**

**3.4. Determinação dos Parâmetros de Ativação da Spiro-adamantil $\alpha$-peróxi lactona na Decomposição Unimolecular e Catalisada por Rubreno 53**

**3.5. Estudo Cinético da Decomposição Catalisada por Diversos Ativadores da Spiro-adamantil $\alpha$-peróxi lactona 57**

**3.6. Estudo Cinético da Decomposição Catalisada por Fenolatos de Peróxidos Cíclicos 64**

3.6.1. Estudo Cinético da Decomposição Catalisada por Fenolatos do Peróxido de Difenoíla 69

3.6.2. Estudo Cinético da Decomposição Catalisada por Fenolatos da Spiro-adamantil $\alpha$-peróxi lactona 73

**4. Discussão 80**

**5. Conclusões 107**

**6. Parte Experimental** ____ **109**

**6.1. Introdução** ____ **109**

**6.2. Solventes e Reagentes** ____ **109**

**6.3. Instrumentação** ____ **112**

**6.4. Técnicas Experimentais** ____ **114**

**6.5. Preparação dos Peróxidos e Intermediários Sintéticos** ____ **120**

*6.5.1. Preparação da Spiro-adamantil α-peróxi lactona* [94] ____ 120

*6.5.2. Preparação da Dimetil-1,2-dioxetanona* [88, 89] ____ 127

*6.5.3. Preparação do Peróxido de Difenoíla* [85, 86] ____ 132

*6.5.4. Caracterização dos trialquil silil éteres precursores do fenolatos* ____ 134

**7. Bibliografia** ____ **136**

**8. Anexos** ____ **156**

**8.1. Fator de Sensibilidade ($F_{SF}$) e Eficiência Quântica (QE)** ____ **156**

**8.2. Rendimentos Quânticos da Spiro-adamantil α-peróxi lactona** ____ **156**

**9. Curriculum vitae** ____ **157**

# 1. Introdução

O fenômeno de emissão de luz por reações químicas (quimiluminescência) e por seres vivos (bioluminescência) tem atraído o interesse de inúmeros pesquisadores há várias décadas. Embora a bioluminescência seja descrita desde os primeiros escritos da civilização humana, passando pela Sibéria, Novo México, Europa e China [1], foi só Wiedemann que definiu em 1888 pela primeira vez que a emissão de luz por reações químicas deveria ser chamada de quimiluminescência [2]. Após isso, a primeira reação quimiluminescente a reproduzir a emissão originada de organismos vivos a ser caracterizada quimicamente foi a oxidação do luminol (5-amino-2,3-dihidroftalazina-1,4-diona) descrita por Albrecht em 1928 [3].

Resumidamente, reações quimiluminescentes geralmente envolvem: (i) a geração de um intermediáriode de alta energia (em um ou vários passos), (ii) a reação térmica deste intermediário em um único passo conduzindo a um produto eletronicamente excitado, (iii) e a liberação da energia de excitação em forma de emissão de fluorescência ou fosforescência. A segunda parte, a chamada etapa de quimi-excitação, constitui o interesse dos estudos mecanísticos de quimiluminescência.

Entre os fatores gerais que determinam a ocorrência ou não de uma reação quimiluminescente pode-se citar: (i) o produto deve ser capaz de receber a energia de quimi-excitação e formar um estado excitado. Para reações quimiluminescentes de moléculas orgânicas em solução, os produtos adequados são compostos carbonílicos e hidrocarbonetos aromáticos [4], (ii) a energia liberada deve ser suficiente para popular o estado excitado do produto, e além disso deve ser liberada em um único passo, (iii) a soma da entalpia da reação com a entalpia de ativação

deve ser maior ou igual à energia de excitação ($-\Delta H_r + \Delta H^{\neq} \geq \Delta E^*$) e (iv) fatores de geometria (relacionados com o princípio de Franck-Condon). Como a transformação do estado fundamental para o estado excitado ocorre sem mudança na geometria do sistema, será mais fácil quando a geometria do estado de transição for parecida com a geometria do estado excitado. Além disso, outros fatores baseados na teoria de Marcus para reações de transferência de elétron também são importantes [5-7].

As reações quimiluminescentes eficientes possuem rendimentos quânticos que variam entre 1 e 60% [8]. A grande maioria dos sistemas conhecidos envolve a formação de peróxidos, muitas vezes na forma de compostos cíclicos de quatro membros. A clivagem destes peróxidos cíclicos com anel de quatro membros, leva à formação de dois compostos carbonílicos, liberando energia suficiente para possibilitar a formação de um dos produtos no estado eletronicamente excitado [8].

Um grande avanço no estudo mecanístico da quimiluminescência orgânica foi alcançado com a síntese do primeiro peróxido cíclico de quatro membros, um 1,2-dioxetano por Kopecky *et al.* em 1969 [9], e com a primeira síntese de uma $\alpha$-peróxi lactona ou 1,2-dioxetanona por Adam *et al.* em 1972 [10]. Esses compostos devido ao fato de serem intermediários de alta-energia que podem ser isolados, fornecem através de estudos cinéticos evidências diretas da etapa de quimi-excitação. Além disso, estudos mecanísticos da decomposição quimiluminescente destes peróxidos cíclicos foram decisivos para a formulação dos mecanismos de geração de estados eletronicamente excitados em diversos processos quimiluminescentes [1, 4, 8].

O mecanismo de grande parte das reações orgânicas quimiluminescentes ainda não foi completamente esclarecido, especificamente no que diz respeito ao passo de quimi-excitação, ou seja, ao passo elementar no qual a energia química da

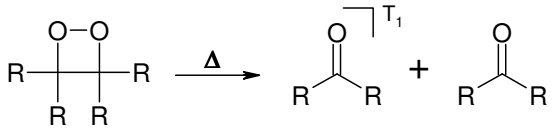
reação é transformada em energia de excitação eletrônica. A partir de estudos de compostos-modelos, principalmente 1,2-dioxetanos e outros peróxidos cíclicos, podem-se agrupar as reações quimiluminescentes segundo três mecanismos básicos de quimi-excitação: (i) clivagem unimolecular ou o rearranjo de moléculas com alto conteúdo energético, como 1,2-dioxetanos ou o benzeno de Dewar [4]; (ii) geração eletroquímica de estados excitados ("eletrogenerated chemiluminescence" – ECL) [11, 12], que se dá pela aniquilação de um par de íons-radicais gerados eletroquimicamente; e (iii) o mecanismo de luminescência iniciada quimicamente por troca de elétrons ou CIEEL ("Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence") [4, 8].

## *1.1. Mecanismos de Quimi-excitação*

### *1.1.1. Quimiluminescência de 1,2-Dioxetanos: Decomposição Unimolecular*

O envolvimento de 1,2-dioxetanos e $\alpha$-peróxi lactonas como intermediários de alta energia (IAE) em certas reações de oxidação foi proposto já no início do último século [13, 14]. A participação deste tipo de composto em reações que geram estados eletronicamente excitados pôde ser postulada na medida em que a clivagem térmica de 1,2-dioxetanos deveria ser altamente exotérmica, considerando-se a liberação da tensão de anel de quatro membros na formação de ligações carbonílicas fortes identificadas nos compostos originados em diversas reações bioluminescentes e quimiluminescentes. Além disso, a estrutura de dioxetanos no estado fundamental, semelhante à apresentada por aldeídos e cetonas no estado excitado, favorece a formação de carbonilas excitadas, respeitadas certas condições energéticas [4, 8, 15-17].

A decomposição térmica de 1,2-dioxetanos diferentemente da maioria das reações quimiluminescentes, representa um sistema simples onde a decomposição unimolecular de uma molécula relativamente estável leva à formação de dois compostos carbonílicos, um deles no estado excitado - singlete ou triplete (Equação 1).

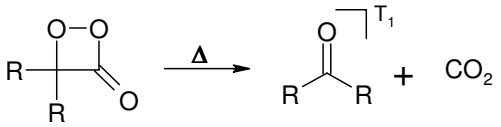



**Equação 1**

Entretanto esta classe de compostos não representa um bom modelo para reações bioluminescentes com rendimentos de emissão até próximo de 1,0 [18], uma vez que o rendimento quântico de formação de estados triplete (0,3 E $mol^{-1}$) é muito maior do que o do singlete ($10^{-3}$ E $mol^{-1}$), o que ocasiona baixos rendimentos de emissão de quimiluminescência. Ao contrário de estados singlete, estados excitados triplete são preferencialmente desativados de forma não radiativa, tornando os rendimentos quânticos de fosforescência, em solução e em presença de oxigênio, muito mais baixos do que os de fluorescência [4, 8, 15-17].

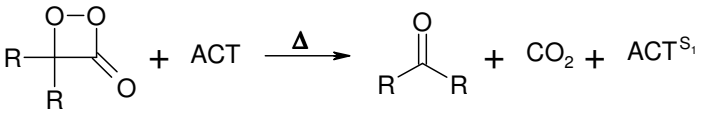
Porém a quimiluminescência de 1,2-dioxetanonas permite uma maior aproximação do processo de bioluminescência, sendo estes compostos postulados como precursores de espécies emissoras na reação bioluminescente de vários sistemas [15-17]. No entanto, após a primeira síntese desta classe de peróxidos cíclicos, apenas algumas $\alpha$-peróxi lactonas foram isoladas e estudadas devido às dificuldades sintéticas e labilidade térmica e catalítica destes compostos. O estudo dos rendimentos quânticos de formação de estados excitados na decomposição térmica destes peróxidos revelou, entretanto, valores baixos para os rendimentos

singlete e mais altos para triplete, mostrando que este modelo também é falho no que diz respeito à compreensão de processos bioluminescentes (Equação 2).




**Equação 2**

Por outro lado, foi observado que alguns hidrocarbonetos aromáticos com baixo potencial de oxidação – denominados ativadores (ACT) – poderiam alterar o curso desta reação, acelerando a velocidade de decomposição e aumentando os rendimentos quânticos de formação de produtos excitados. Além disso, constatou-se que a velocidade de decomposição dependia do potencial de oxidação e da concentração do ativador, do qual originava-se a emissão de fluorescência observada (Equação 3).




**Equação 3**

### *1.1.2. Decomposição de Peróxidos Envolvendo Transferência Intermolecular de Elétron*

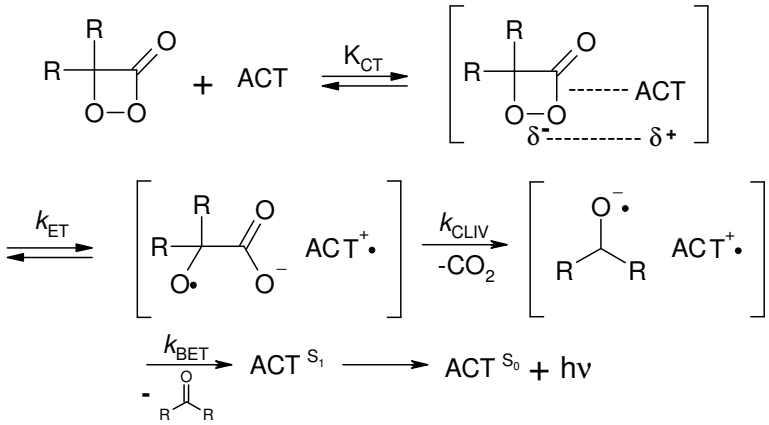
Estudos da emissão de quimiluminescência proveniente da reação entre peróxido de difenoíla ou da dimetil-1,2-dioxetanona com compostos fluorescentes com diferentes potenciais de oxidação ($E_{ox}$) resultaram na observação de que a velocidade de decomposição e a intensidade de luz emitida por estes peróxidos mostravam uma dependência linear com a concentração e com o potencial de oxidação deste ativador (ACT) [4, 19-25]. Estas evidências, junto aos relatos de formação de estados eletronicamente excitados através da aniquilação de íons radicais em eletroquimiluminescência [11, 12], permitiram a formulação do

mecanismo CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence, ou seja luminescência iniciada quimicamente por troca de elétron) [4, 8, 15-17, 19-25] (Esquema 1). Sendo assim, o mecanismo CIEEL é uma combinação da decomposição unimolecular e da eletroquimiluminescência e teve um papel decisivo na racionalização de reações bioluminescentes [26] e no desenvolvimento de aplicações analíticas ultra-sensíveis [8, 15-17]. A diferença entre o mecanismo CIEEL e a eletroquimiluminescência, é que no mecanismo CIEEL os íons radicais são gerados quimicamente através de uma transferência inicial de elétron para o peróxido, juntamente com a quebra de ligações.

Neste mecanismo, formulado aqui para uma 1,2-dioxetanona, ocorre em um primeiro passo, a formação de um complexo de encontro do tipo transferência de carga entre o peróxido e o ACT ($K_{CT}$), compostos aromáticos policondensados com altos rendimentos quânticos de fluorescência e baixos potenciais de oxidação. A transferência de elétron do ACT para o peróxido ($k_{ET}$), facilitada por um alongamento da ligação fraca oxigênio-oxigênio por ativação térmica, levando a uma diminuição da energia do orbital anti-ligante ($\sigma^*$) desta ligação, é acompanhada pela clivagem da ligação oxigênio-oxigênio do peróxido.

A clivagem concomitante da ligação oxigênio-oxigênio possibilita a ocorrência desta transferência de elétron, apesar de ser desfavorável do ponto de vista energético [4, 8]. Em seguida, ainda dentro da mesma gaiola de solvente, o radical ânion formado a partir do peróxido sofre clivagem da ligação carbono-carbono ($k_{CLIV}$) resultando em um fragmento neutro e um novo radical ânion (no caso, o ânion radical de dióxido de carbono ou de acetona). Finalmente, o aniquilamento do par de radicais íons, dentro da gaiola de solvente, libera energia suficiente para promover o

ACT ao seu estado excitado singlete que retorna ao estado fundamental emitindo fluorescência [4, 8, 19-25].



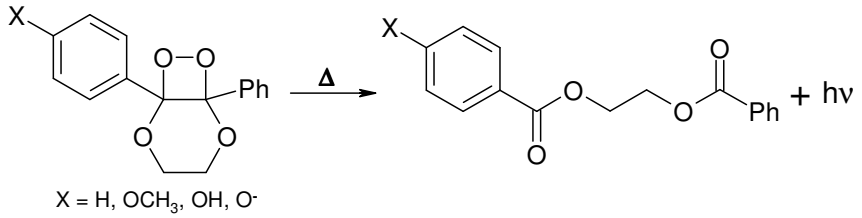

**Esquema 1**

Um ponto a ser esclarecido no mecanismo CIEEL diz respeito aos rendimentos quânticos de quimiluminescência envolvidos no passo bimolecular da reação [8]. Os valores calculados pelo grupo de pesquisa de Schuster para o sistema peróxido de difenoíla/perileno foram superestimados em várias ordens de grandeza, fato revelado posteriormente por Catalani e Wilson [27], que obtiveram um rendimento quântico de 2 $10^{-5}$ E $mol^{-1}$, ao invés de 0,1 E $mol^{-1}$, determinado anteriormente [4, 19-25]. Com isso, o sistema modelo contendo peróxido de difenoíla – ponto chave para a formulação do mecanismo CIEEL – é de uma eficiência extremamente baixa, o que levou ao questionamento da validade da hipótese mecanística CIEEL.

### *1.1.3. Decomposição de 1,2-Dioxetanos Induzida por Transferência Intramolecular de Elétron*

O mecanismo CIEEL não é operante na decomposição térmica de 1,2-dioxetanos, contendo substituintes alquílicos e arílicos, em presença de ativadores com baixos potenciais de oxidação [28]. Porém, foi postulado um mecanismo CIEEL

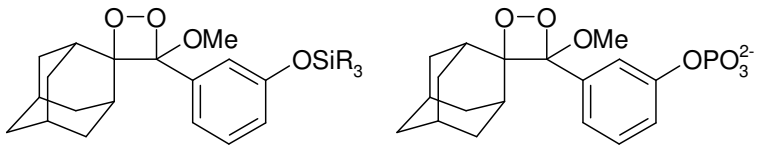
intramolecular para a decomposição de 1,2-dioxetanos com substituintes facilmente oxidáveis, a qual leva à formação de estados excitados singlete [29-31]. Embora os derivados de 1,6-diaril-2,5,7,8-tetraoxabiciclo[2,4,0]octanos (Esquema 2) apresentem comportamento semelhante ao dos dioxetanos simples (alta estabilidade e formação preferencial de estados excitados triplete), a desprotonação resultando no dioxetano fenóxi substituído, altera drasticamente a estabilidade do composto (a -30°C; $t_{1/2}$ passa de 17 anos para alguns segundos) e observa-se um relâmpago de luz brilhante azulada [32]. Este comportamente é análogo ao do intermediário proposto na bioluminescência do vaga-lume e, por isso, este exemplo em particular foi de relevante importância para a elucidação do mecanismo químico envolvido neste processo [33].




**Esquema 2**

Com base nestes resultados, foram desenvolvidos dioxetanos estáveis (Esquema 3) contendo grupos fenólicos protegidos, cuja decomposição induzida por reagentes adequados é rápida e acompanhada por uma forte emissão de luz [34-36]. O dioxetano contendo o grupo protetor fosfato, o qual pode ser removido através da ação da fosfatase alcalina, é utilizado em uma nova geração de métodos simples, rápidos e ultra-sensíveis para análises de DNA, os quais apresentam uma alternativa à utilização de isótopos radioativos. Além da detecção e quantificação de seqüências específicas de DNA e RNA, o teste também pode ser utilizado para a

detecção de fosfatase alcalina, de sondas de ácidos nucléicos, de vários organismos, de hormônios e de diversas enzimas [37-45].

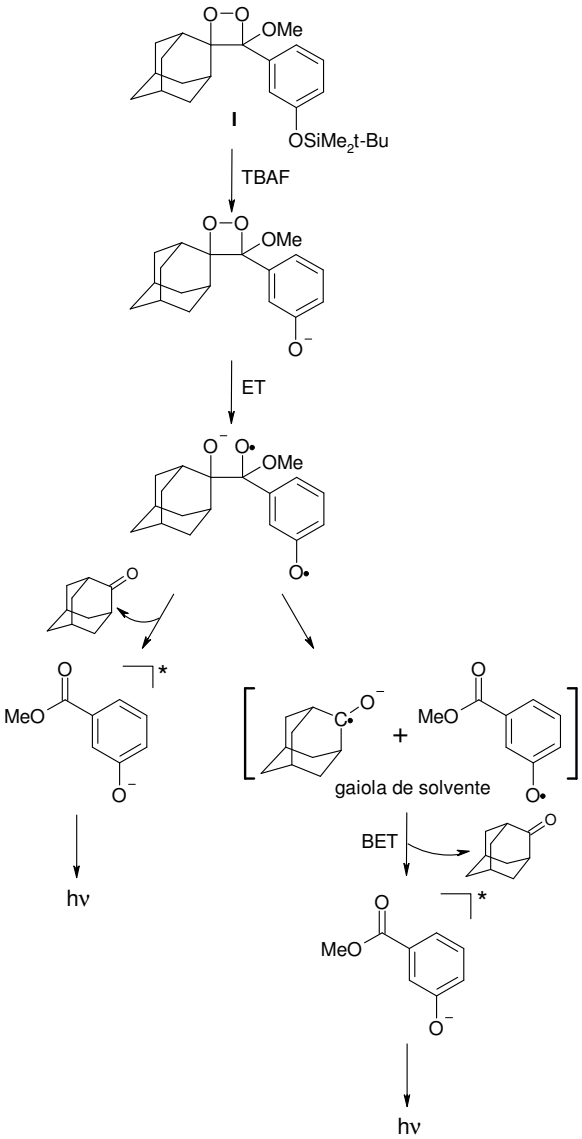



**Esquema 3**

Devido à vasta gama de aplicações analíticas deste tipo de dioxetanos, a procura por sistemas alternativos tem sido uma preocupação constante [46]. A grande maioria dos trabalhos visa a obtenção de compostos similares aos citados anteriormente (Esquema 3), com elevada estabilidade térmica e cuja decomposição induzida gere altos rendimentos de quimiluminescência [47-52], embora existam também trabalhos com ênfase mecanística [53-61]. O conhecimento do mecanismo de formação dos estados eletronicamente excitados na decomposição dos dioxetanos é essencial para o desenvolvimento de novos sistemas eficientes. Entretanto, como tais reações intramoleculares são muito rápidas, o estudo mecanístico dos passos reacionais não é fácil, dificultando o esclarecimento dos mecanismos envolvidos.

## *1.2. Transferência de Elétron: Inter vs. Intramolecular*

De acordo com o mecanismo CIEEL, desenvolvido a partir dos estudos de transferência de elétron [62-66], a geração de estados excitados pode ser atingida tanto por uma transferência de elétron intermolecular quanto por uma intramolecular. Dioxetanos com o substituinte *spiro*-adamantila e um grupo protetor na unidade fenólica, devido a sua estabilidade, têm sido bastante utilizados em análises clínicas [34, 35, 67] e, além disso, constituem exemplos de sistemas de CIEEL intramoleculares.




**Esquema 4:** Mecanismo CIEEL intramolecular para o 3-(m-*t*-butildimetilsilanoxifenil)-3-metóxi-4-*spiro*-adamantil -1,2-dioxetano.

Quando se tratam esses compostos com um reagente adequado (que depende do grupo protetor utilizado), há a geração do íon fenolato, levando à decomposição do dioxetano com altos rendimentos de emissão de luz. No caso do dioxetano **I** ($\phi_S$ = 0,5 E mol$^{-1}$ em acetonitrila e 0,6 E mol$^{-1}$ em DMSO [34, 53]), um sistema intramolecular de CIEEL, a seqüência de eventos (Esquema 4) que leva à emissão de luz é iniciada pela geração do íon fenolato com o agente de desproteção adequado (no caso o fluoreto de tetrabutil amônio – TBAF). Em seguida,

concomitantemente com a transferência intramolecular de elétron (ET) do fenolato para o orbital antiligante σ* da ligação peroxídica, ocorre a clivagem da ligação oxigênio-oxigênio. Admite-se que esta seja a etapa determinante da velocidade, já que é necessária energia para se remover um elétron do fenolato [68] e colocá-lo na ligação peroxídica [69]. Como pode ser visto no Esquema 4, a retrotransferência de elétron (BET), etapa responsável pela formação de estados excitados, pode ocorrer de maneira inter (entre os radicais dentro da gaiola de solvente) ou intramolecular. Assim, no caso de sistemas intramoleculares, há necessidade de se esclarecer qual dessas etapas tem maior participação na etapa de quimi-excitação.

Adam *et al.*, em um trabalho da literatura [55], propuseram que a retrotransferência de elétron intermolecular seria responsável pela emissão de luz. A eficiência dessa retrotransferência dependeria da gaiola de solvente, e se observaria experimentalmente uma dependência do rendimento quântico de emissão com a viscosidade do meio. Solventes mais viscosos diminuiriam a difusão dos radicais antes que ocorresse a aniquilação, e, portanto aumentariam o rendimento quântico de emissão. Por outro lado, se ocorresse uma retrotransferência de elétron intramolecular não deveria se observar nenhum efeito da viscosidade. Os autores basearam-se na relação de energia livre para transferência de elétron desenvolvida por Marcus [70-73] para escolha dos solventes. De maneira a não se afetar o processo de BET através de mudanças na energia de reorganização do solvente, foram escolhidos solventes onde a diferença ($1/n^2 - 1/\varepsilon$) fosse próxima para os dois. No caso foram utilizados benzeno e difenilmetano onde essa diferença é aproximadamente igual a 0,004 [55].

Foi notado um aumento na intensidade de emissão com o aumento da viscosidade do sistema, e que não podia ser atribuído ao rendimento quântico de fluorescência da espécie emissora, já que este era constante para qualquer concentração de difenilmetano na mistura. Os valores de $\phi_S$ em função da viscosidade mostraram um aumento de 2,5 vezes quando se passa de benzeno (0,6 cP) para difenilmetano (2,5 cP). A formação de exciplexos a partir dos produtos na gaiola de solvente, que seria favorecida por um aumento de viscosidade, foi excluída pela comparação dos espectros de fluorescência do dioxetano com o do fenolato nos dois solventes, sendo todos os espectros coincidentes após normalização [55].

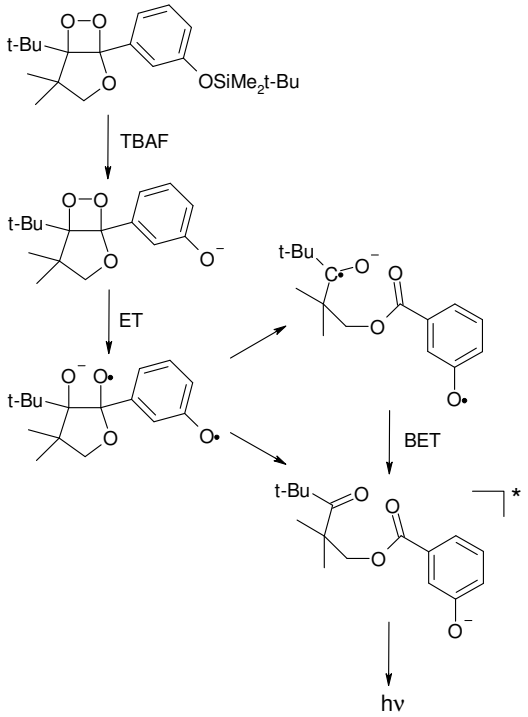
A análise da dependência do $\phi_S$ em função da viscosidade foi feita baseando-se no modelo probabilístico para efeitos de cavidade do solvente. A partir desse modelo é possível deduzir uma expressão onde se obtém uma relação linear entre os inversos do rendimento quântico singlete e da viscosidade (Equação 4). Essa relação ($1/\phi_S$ vs. $1/\eta$) foi verificada pelos dados experimentais obtidos. Os autores demonstraram que a decomposição do isômero *para* do dioxetano I (Esquema 2) também é dependente da viscosidade de maneira análoga [57], mas os $\phi_S$ são significativamente mais baixos. Isto foi atribuído a uma diferença na constante de velocidade para a etapa da BET, onde no caso do isômero *meta* ela seria cerca de 200 vezes maior [57].

$$\frac{1}{\phi} = \frac{1}{\phi_0} + \frac{A}{\eta}$$

**Equação 4**

Em um outro trabalho [56], Adam *et al.* estudaram a dependência de um dioxetano bicíclico (Esquema 3) com a viscosidade. Neste caso pode-se perceber que não há possibilidade de escape da gaiola de solvente para o dioxetano, além de

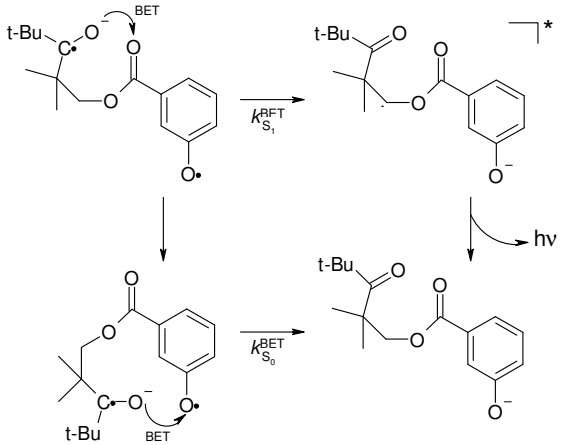
ser o mesmo cromóforo existente no anterior, não apresentando assim, variação no $\phi_F$ com a viscosidade. Embora pequeno, foi notado um aumento de 1,4 vezes no $\phi_S$ quando se vai de benzeno (0,6 cP) à difenilmetano (2,5 cP).




**Esquema 5:** Mecanismo CIEEL intramolecular para o dioxetano 5-*t*-butil-1-(3-t-butildimetilsilaniloxi)fenil-4,4-dimetil-2,6,7-trioxabiciclo[3.2.0]heptano.

Em um primeiro momento, após a clivagem da ligação carbono-carbono, o radical cetila encontra-se próximo a carbonila do éster. Segundo a sugestão dos autores, a transferência de elétron a partir desta conformação dá origem ao fenolato no estado excitado levando à emissão de luz. Ao mesmo tempo a partir do diradical inicialmente formado também é possível ocorrerem rotações em torno das ligações -$CH_2$-. Essas rotações afastariam o radical cetila da carbonila do éster diminuindo a chance de transferência de elétron entre eles, ao mesmo tempo em que aproximaria o radical cetila do fenolato. A transferência de elétron do radical cetila para o oxigênio do radical fenoxila daria origem principalmente ao fenolato no estado fundamental (Esquema 6). Assim, a mudança de conformação (em competição com

a retro-transferência de elétron) seria dificultada em meios mais viscosos, levando consequentemente a um pequeno aumento do $\phi_S$. Tal interpretação também foi apoiada em cálculos teóricos, mostrando que no caso de uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ os coeficientes do HOMO são maiores no fenolato, enquanto que no LUMO+1 são concentrados no éster [56].




**Esquema 6:** Alternativas mecanísticas mostrando a retrotransferência de elétron que leva à produtos nos estados fundamental ($k_{S0}^{BET}$) e excitado ($k_{S1}^{BET}$).

Esta análise dos resultados foi feita com base no modelo friccional, onde o volume livre de um meio determina as mudanças de conformação (devido às rotações em torno de ligações) e consequentemente o $\phi_S$. A partir desse modelo é possível deduzir uma expressão que prediz uma relação linear entre $\phi_S$ e $\eta$ (viscosidade).

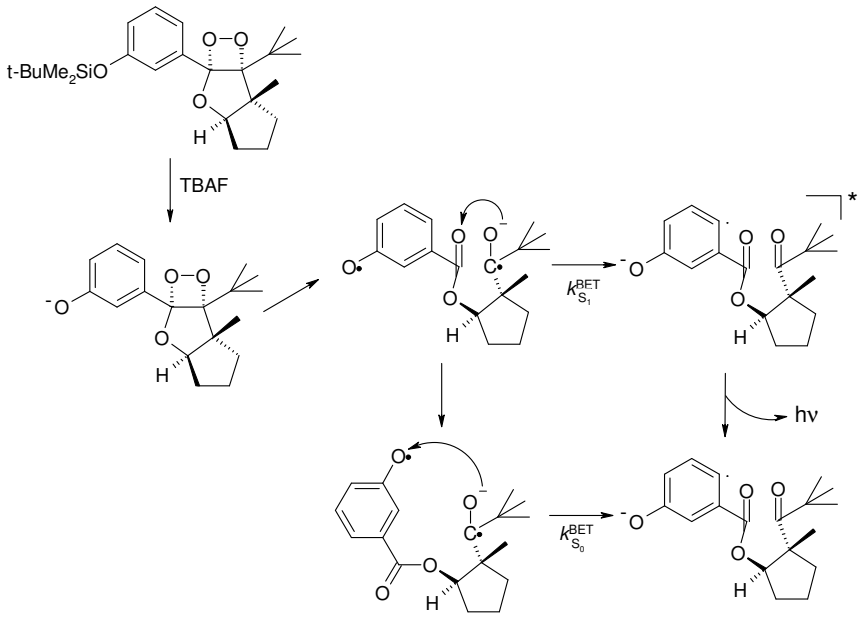
$$\ln \frac{1-\phi_S}{\phi_S} = const - \alpha \ln \eta$$

**Equação 5**

O ajuste dos dados experimentais com a Equação 5 indica que o sistema obedece ao modelo friccional do volume livre. A partir do gráfico foi obtido um valor de $\alpha$ = 0,35. Como um valor de $\alpha < 1$ indica que somente uma parte da molécula

está sujeita ao efeito de viscosidade, este valor obtido pode corresponder às rotações que trazem o radical cetila próximo ao fenolato [56].

Embora os resultados de Adam e colaboradores apontem para a ocorrência de uma BET intermolecular, este modelo é falho no que diz respeito a algumas observações experimentais. Um dioxetano tricíclico (Esquema 7), segundo relatado recentemente [74], possui um dos mais altos rendimentos quânticos de emissão ($\phi_S$ = 0,9 em TBAF/DMSO) para esse tipo de composto.




**Esquema 7:** Alternativas mecanísticas mostrando a retrotransferência de elétron que leva a produtos nos estados fundamental ($k_{S0}^{BET}$) e excitado ($k_{S1}^{BET}$) para um dioxetano tricíclico.

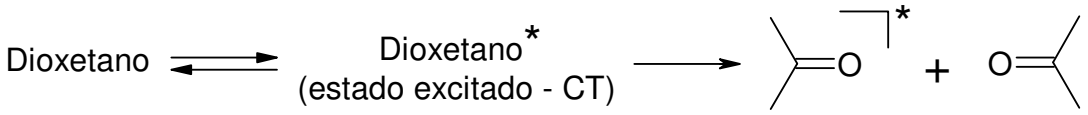
Nesse dioxetano os dois anéis de cinco membros estão ligados um ao outro em configuração *trans*. Caso ocorra a formação de um par de radicais, como o radical cetila e a carbonila do éster estão ligados ao anel ciclopentano em uma configuração *trans*, a mudança de conformação deveria ser mais fácil do que no dioxetano bicíclico (Esquema 6). Como foi sugerido por Adam *et al.,* segundo o mecanismo de BET intermolecular, essa mudança de conformação é desfavorável à

etapa de quimi-excitação, portanto a alta eficiência observada não pode ser explicada por esse modelo.

Por outro lado entre as alternativas ao mecanismo da BET existe o mecanismo de transferência de carga, onde no caso de **I** ocorreria a formação direta do éster no estado excitado e 2-adamantanona no estado fundamental, sem formação de pares de íons radicais. A clivagem da ligação oxigênio-oxigênio seria induzida por uma transferência de carga ao invés de ser provocada por uma transferência de elétron.

Em analogia com estudos teóricos sobre o mecanismo de termólise de dioxetanos simples [75], existe uma sugestão baseada em cálculos *ab initio* onde ocorreria uma transferência de carga intramolecular dando origem a um diradical transiente, que sofre decomposição dando origem à uma carbonila no estado singlete e outra no estado fundamental. Isto ocorreria com o diradical singlete inicialmente formado, que passaria da superfície de energia correspondente ao estado $S_0$ para a superfície $S_1$. A eficiência do processo de quimi-excitação seria determinada pela eficiência do cruzamento entre as superfícies e pela energia de ativação necessária para este processo [74]. Como já proposto por Wilson a respeito da reversibilidade de uma transferência de carga [76], outro estudo teórico sugere que a transferência de carga seja exotérmica e induzida pela distensão da ligação oxigênio-oxigênio. O diradical gerado pode ser descrito como uma superposição das configurações, do estado fundamental e do complexo de transferência de carga, e dá origem diretamente à espécie excitada. Uma comunicação recente [77] a respeito, apresenta um trabalho experimental sobre a população térmica de um

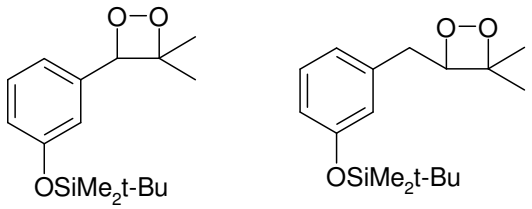
estado de transferência de carga de um dioxetano, que sofre clivagem com produção de estados excitados (Esquema 8).




**Esquema 8:** Mecanismo mostrando a formação de um complexo de transferência de carga excitado, que sofre clivagem com concomitante formação de estados excitados.

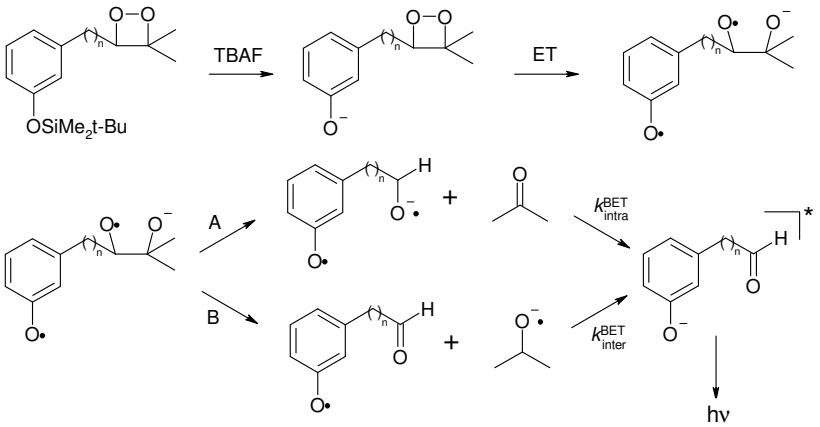
Segundo Burshtein, o modelo de colisões discretas e de gaiola de solvente usado por Adam para explicar a correlação duplo-recíproca entre os rendimentos quânticos e a viscosidade do solvente observada (Equação 4) no caso do dioxetano **I** (Esquema 4), não é adequado para a interpretação dos resultados. Analisando-se apenas a via de BET é necessário considerar a conversão entre spins (que ocorre por "reencontros") nos radicais formados (ânion radical da 2-adamantanona e radical do m-oxibenzoato de metila). O estado singlete formado inicialmente, através de "reencontros" sucessivos é convertido a um estado triplete que pode transferir um elétron para um produto triplete [78]. Em outras palavras, para o mecanismo de BET justificar os altos $\phi_S$ observados, a retro-transferência de elétron deve ocorrer rapidamente de maneira que a probabilidade de ocorrer uma conversão entre spins (inicialmente formado no estado singlete) seja baixa, ou seja, o par de íons radicais formados deveria interagir intimamente.

Paralelamente, ao longo dos anos vem sendo realizada uma série de estudos sobre a decomposição induzida de dioxetanos pelo nosso grupo de pesquisa. Entre os compostos estudados encontram-se os dioxetanos **II** e **III**, que possuem rendimentos quânticos de quimi-excitação iguais a 1 e 0,01 respectivamente [59, 61].




**II** **III**

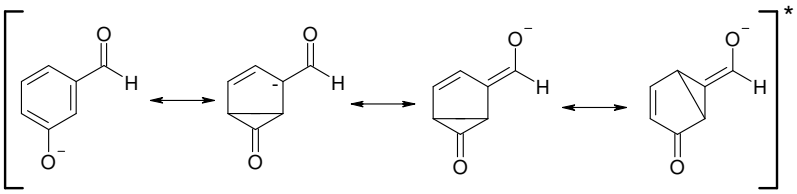
Embora o rendimento quântico de **III** seja duas ordens de grandeza menor do que o de **II**, ainda é um valor relativamente alto considerando-se os baixos rendimentos obtidos em sistemas intermoleculares de CIEEL [8], e até mesmo alguns sistemas intramoleculares [79, 80]. Admitindo-se que essa diferença esteja relacionada com a eficiência de formação de estados excitados na BET, ambos os resultados foram racionalizados com base na ocorrência de uma retro-transferência de elétron *intramolecular*.




**Esquema 9:** Mecanismo CIEEL mostrando a retrotransferência de elétron (BET) intra (**A**) e intermolecular (**B**) para os dioxetanos **II** (n = 0) e **III** (n = 1).

No caso de **II** o ânion radical formado intramolecularmente deve ser favorecido (Esquema 9, n = 0), com base no efeito *meta* [81-83] de estabilização do estado excitado correspondente (Esquema 10). No caso de **III** uma retrotransferência de elétron intramolecular também explica os resultados obtidos (embora também exista a possibilidade de BET intermolecular), isto devido à falta de conjugação do ânion radical da carbonila com o anel aromático na BET

intramolecular. Neste caso, o grupo metilênico retardaria o processo de transferência de elétron, que levaria à formação preferencial de produtos no estado fundamental (Esquema 9, caminho A, n = 1). Haveria também a possibilidade do caminho B (Esquema 9) onde a retro-transferência de elétron ocorreria de maneira intermolecular [59, 61].



**Esquema 10:** Estabilização do estado excitado gerado a partir de **II** através de estruturas de ressonância (efeito *meta*).

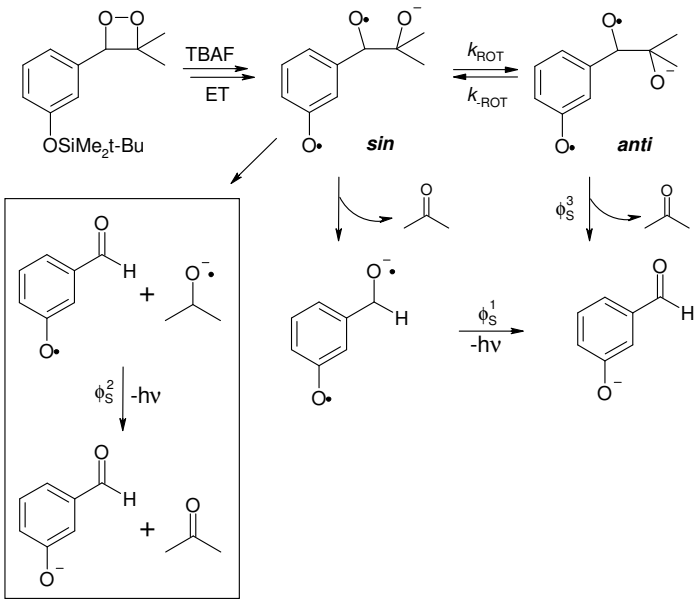
Cálculos teóricos efetuados em nosso grupo para o dioxetano **II** também apontam para uma BET intramolecular como responsável pela formação de estados excitados singlete [84]. Após o dioxetano **II** ser desprotegido, ocorreria um aumento da ligação oxigênio-oxigênio resultando em um máximo de energia. Nesse ponto ocorreria uma transferência de carga levando à quebra da ligação oxigênio-oxigênio. O ânion diradical assim formado no estado fundamental (onde a ligação carbono-carbono ainda não está rompida) possui energia bastante próxima à do ânion diradical formado no estado excitado (Esquema 9, caminho A, n = 0). Ou seja, após uma seqüência de eventos que incluem uma BET intramolecular, a proximidade entre as superfícies favoreceria uma transferência de $S_0$ para $S_1$, resultando na formação de uma espécie emissora no estado excitado singlete.

Em analogia com os estudos de viscosidade de Adam [55], também foram realizados experimentos de viscosidade em nosso grupo para os dioxetanos **I** e **II** [84], e verificou-se que os resultados obtidos para ambos podem ser racionalizados utilizando-se o modelo friccional (Equação 5). Após a desproteção do dioxetano **II**

com fluoreto, resultando na quebra da ligação oxigênio-oxigênio, pode-se estabelecer um equilíbrio entre as espécies *sin* e *anti*, através de rotação em torno da ligação carbono-carbono (Esquema 11). Quando ocorre essa rotação podem-se propor pelo menos três possibilidades que favorecem a formação de produtos no estado fundamental: (a) uma transferência de elétron para a porção oxífenílica; (b) um distanciamento entre a superfície de clivagem e a superfície do estado singlete excitado, resultando em uma menor probabilidade de formação do aldeído excitado; (c) uma clivagem da ligação carbono-carbono que resulta em um par de íons radicais, e que devido à sua posição relativa desfavorece a retro-transferência de elétron [84]. Consequentemente, o rendimento quântico singlete por uma BET intramolecular a partir da conformação *sin* para a função carbonílica ($\phi_S^1$) deve ser maior do que em uma via intermolecular ($\phi_S^2$) e ambos devem ser consideravelmente maiores do que os obtidos a partir da conformação *anti* ($\phi_S^3$), assim $\phi_S^1 > \phi_S^2 >> \phi_S^3$. (Esquema 11).

Foi proposta em nosso grupo uma interpretação alternativa para os efeitos de viscosidade observados em **I** e **II** que consegue racionalizar todos os resultados obtidos [84]. A diminuição na rotação em torno da ligação carbono-carbono no diradical *sin*, ocasionada pelo aumento de viscosidade, leva à formação eficiente de estados excitados através da BET intramolecular (do diradical *sin* para a função carbonila). Por outro lado a BET intermolecular (do diradical *anti* para o grupo oxifenila) leva à formação do produto no estado fundamental. Nessa interpretação considerou-se a ocorrência da retro-transferência de elétron concomitantemente com a clivagem da ligação carbono-carbono a partir dos diradicais *sin* e *anti*. Esta etapa deve resultar em estados excitados quando a geometria do estado de

transição se assemelhar mais ao diradical *sin*, e, por outro lado, a formação de produtos no estado fundamental vai ser favorecida pela semelhança entre a geometria do estado de transição e o diradical *anti*.



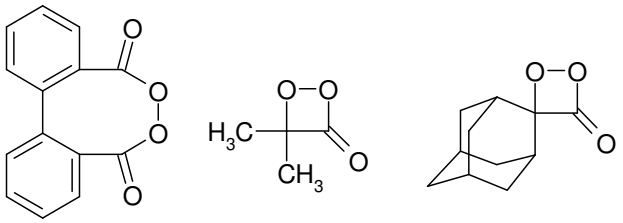

**Esquema 11:** Alternativas mecanísticas para a formação de produtos após a clivagem da ligação oxigênio-oxigênio de **II**.

Em suma, o efeito da viscosidade de diminuir a rotação em torno da ligação carbono-carbono, favorece todas as vias que levam à formação do estado excitado, sejam elas inter ou intramoleculares. Assim o estudo da viscosidade não forneceria informações independentes a respeito da etapa de quimi-excitação de uma maneira que possa ser facilmente interpretada.

Neste ponto é conveniente recordar a questão da eficiência de quimi-excitação nos diversos sistemas de CIEEL. Enquanto na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos (um sistema intramolecular), obtém-se altos rendimentos quânticos singlete, na decomposição induzida de peróxidos por ativadores (um sistema intermolecular) os rendimentos são ordens de grandeza menores [8]. Baseado nisso, é incomum o fato proposto por Adam, de que a decomposição do dioxetano **I** (que apresenta alto $\phi_S$) ocorra através de uma BET intermolecular.

# 2. Objetivos

O objetivo principal deste projeto é contribuir para a compreensão dos mecanismos envolvidos na geração de estados eletronicamente excitados em reações orgânicas quimiluminescentes.



**1** **2** **3**

Para atingir o objetivo acima, foram preparados os peróxidos **1**, **2** e **3** e estudadas suas propriedades quimiluminescentes em reações uni e bimoleculares, determinando-se constantes de velocidade, parâmetros de ativação, rendimentos quânticos de quimiluminescência e de quimi-excitação.

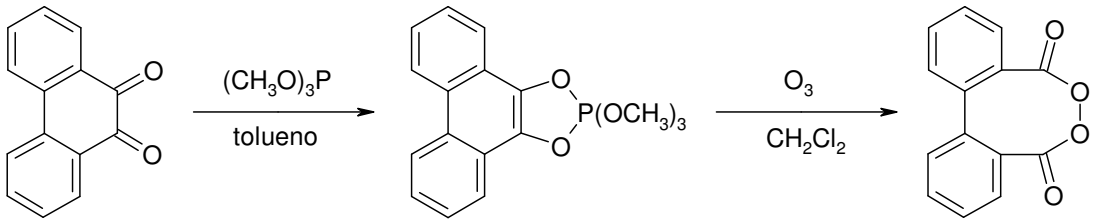
A partir da comparação dos valores obtidos para os sistemas acima com os disponíveis na literatura podem-se buscar explicações mecanísticas para as diferenças na eficiência de formação de estados eletronicamente excitados em sistemas inter e intramoleculares, contribuindo para uma melhor compreensão dos mecanismos de quimi-excitação em sistemas que envolvem transferência de elétron. O mecanismo geral aceito para descrever a formação de estados eletronicamente excitados em transformações quimiluminescentes e bioluminescentes é a Luminescência Iniciada Quimicamente por Troca de Elétron (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence – CIEEL) e nossos estudos visam contribuir para a melhor elucidação desta proposta mecanística.

# 3. Resultados

## 3.1. Síntese dos Peróxidos

### 3.1.1. Síntese do Peróxido de Difenoíla

O peróxido de difenoila **1** foi preparado a partir da fenantreno quinona seguindo-se o metodo descrito na literatura [85, 86], que envolve a transformação da quinona em um aduto com trimetilfosfito o qual é transformado para o peróxido **1** através de ozonólise (Equação 6).

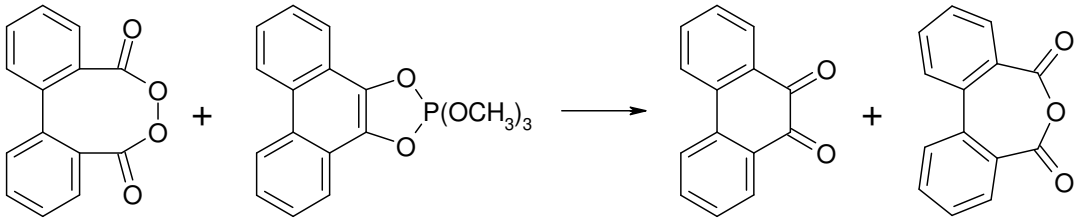



**Equação 6**

As primeiras tentativas de síntese do peróxido de difenoíla **1** envolviam a preparação do peróxido em uma etapa como descrito na literatura [85]. Preparava-se o aduto com trimetil fosfito e meia hora depois se realizava a ozonólise no mesmo balão de reação. Apesar da indicação de formação de algum peróxido na reação, e de diversas tentativas feitas, não se conseguia purificar o peróxido por recristalização como descrito no artigo, sempre muito contaminado com o reagente de partida, a fenantreno quinona. O ozonizador utilizado para estes experimentos iniciais era pouco eficiente, exigindo um longo tempo de reação.

Após essas tentativas frustradas optou-se por usar um ozonizador comercial (com maior taxa de produção de ozônio) e um procedimento ligeiramente diferente, aperfeiçoado pelos autores [86]. Nesse procedimento, forma-se o aduto pela reação

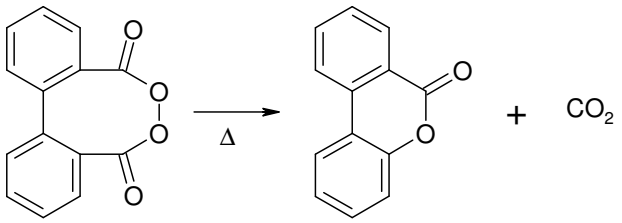
entre fenantreno quinona e trimetil fosfito durante cerca de 8 horas, sendo fácil perceber que toda a fenantreno quinona foi consumida na reação já que a solução torna-se totalmente límpida (inicialmente a fenantreno quinona é insolúvel no solvente da reação). O aduto da fenantreno quinona é recristalizado de hexano antes de se efetuar a etapa seguinte. É importante ressaltar que com velocidades baixas de produção de ozônio, obtêm-se baixos rendimentos de formação de peróxido de difenoíla. Isto se deve provavelmente a reação entre o peróxido formado e o aduto, levando à formação do reagente de partida (sempre presente ao final de todas as preparações) e anidrido difênico, como evidenciado pela análise da mistura de produtos da reação (Equação 7) [86].




**Equação 7**

A ozonólise do aduto realizada mais rapidamente (em relação ao ozonizador anterior) e o tratamento cuidadoso de todos os reagentes e solventes, finalmente forneceu o peróxido de difenoíla na forma de cristais (agulhas), após três recristalizações de $CH_2Cl_2$/MeOH com um rendimento de 22%. Esses cristais após secos são extremamente sensíveis a qualquer impacto e devem ser manipulados com cuidado. O produto obtido foi caracterizado pelos espectros de RMN de $^1H$ e $^{13}C$, os quais não foram ainda reportados na literatura (*vide* Parte Experimental). Os espectros de RMN indicam a ausência de sinais correspondentes ao reagente

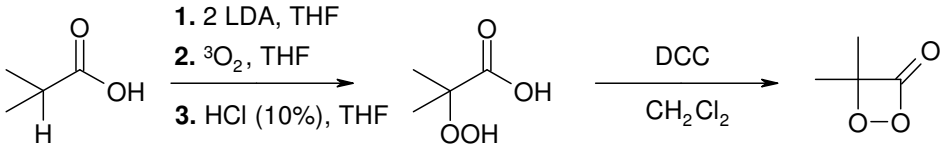
fenantreno quinona, ao subproduto anidrido difênico e ao produto de decomposição benzocumarina (Equação 8) [87].




**Equação 8**

### *3.1.2. Síntese da Dimetil-1,2-dioxetanona*

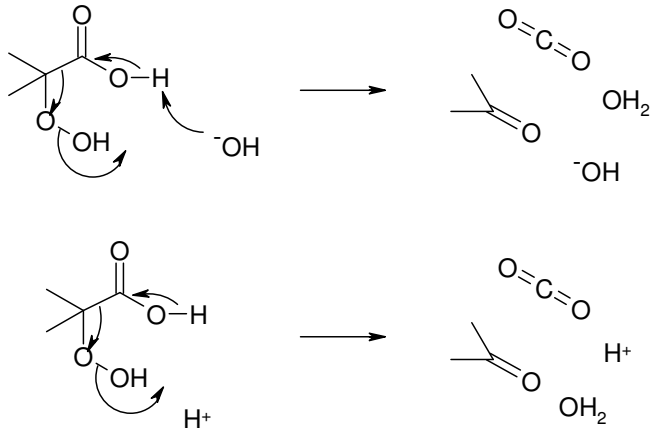
A rota sintética para a obtenção da dimetil-1,2-dioxetanona descrita na literatura [88, 89] envolve a ciclização de um α–hidroperóxi ácido utilizando-se diciclo-hexilcarbodiimida como catalisador (Equação 9)




**Equação 9**

Este método implica na obtenção e purificação do α-hidroperóxi ácido correspondente, o que está longe de ser uma tarefa trivial. Além da formação do diânion necessitar de condições essencialmente anidras, a maior dificuldade de preparação está na tendência dos hidroperóxi ácidos sofrerem descarboxilação catalisada por ácido ou base (através da fragmentação de Grob (Esquema 12) [90]. O α-hidroperóxi ácido foi preparado a partir do ácido 2-metilpropanóico fazendo-se uso de di-isopropil amida de lítio (LDA), gerada *in situ* a partir de n-BuLi e di-isopropilamina (Equação 9). Um inconveniente deste método é que após a formação do diânion, se faz necessária a retirada completa da amina formada, para evitar a decomposição do hidroperóxi ácido. Desta maneira então, após a formação do

diânion retirou-se a amina formada; dissolveu-se o resíduo novamente em THF e adicionou-se a uma solução de THF saturada com $O_2$, durante um período de cerca de duas horas, mantendo-se a temperatura abaixo de -70°C. Após este período, o produto foi isolado pela adição de HCl em baixa temperatura, seguida pela extração com éter etílico e diclorometano. Desta maneira, foi possível obter bons rendimentos brutos (cerca de 40-50%) do α-hidroperóxiácido.




**Esquema 12:** Fragmentação de Grob de hidroperóxi ácidos, catalisada por ácido ou base.

Deve-se enfatizar que hidroperóxi ácidos são substâncias difíceis de serem manipuladas, já que são higroscópicas e possuem tendência de sofrer decomposição térmica e catalisada por ácido e base. Entretanto, tomando-se os cuidados necessários, e após sucessivas recristalizações de éter etílico/pentano entre 0 e -20°C, foi possível obter o produto em forma pura e caracterizá-lo através dos espectros de infravermelho e de RMN ($^{13}C$ e $^{1}H$) em baixa temperatura (0°C).

No espectro de infravermelho é possível identificar a banda referente à carbonila (1715 $cm^{-1}$) e referente ao estiramento O-H do grupo hidroperóxi e carboxila (3620 e 3450 $cm^{-1}$). O espectro de próton apresentou apenas um singlete em $\delta$ = 1,51 ppm dos grupos metila e um sinal largo em $\delta$ = 9,51 ppm correspondente aos dois hidrogênios ácidos. No espectro de carbono, além dos três

sinais esperados para o composto, observam-se também (mas em intensidade muito mais baixa) os correspondentes ao material de partida (ácido *iso*-butírico).

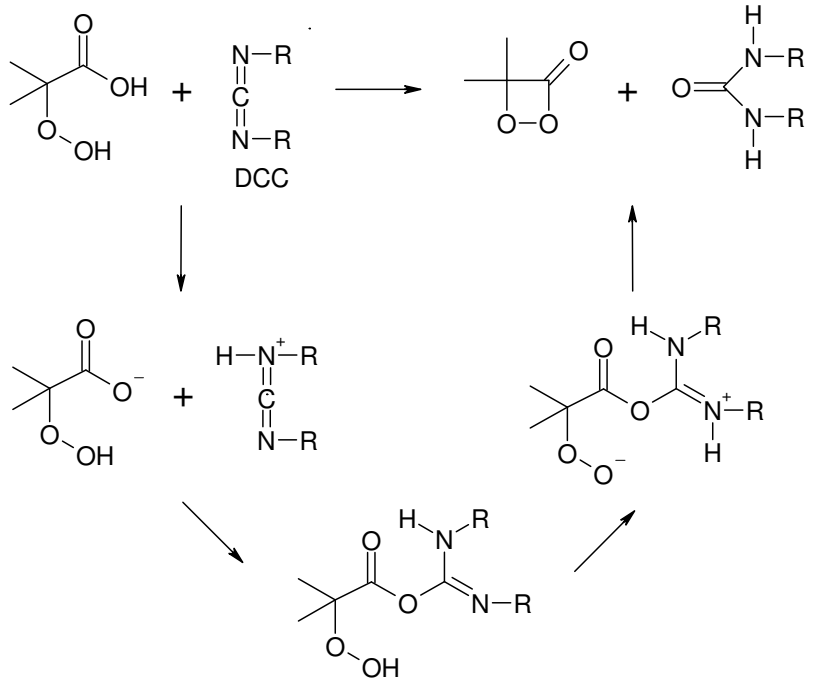
A segunda etapa da síntese envolve a ciclização do α-hidroperóxi ácido para formar a α-peróxi lactona, e o reagente utilizado para se realizar essa transformação é a diciclo-hexilcarbodiimida (DCC). Nesta parte deve-se mencionar que experimentos realizados com α-peróxi lactonas e seus precursores hidroperóxi ácidos, mostraram que ambos são decompostos por nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases e solventes próticos. Assim, o reagente para se realizar a ciclização deve funcionar rápido e à baixa temperatura. Faz-se a reação geralmente misturando-se o α-hidroperóxi ácido e o DCC em diclorometano à baixa temperatura, e permitindo o aquecimento até -40°C. Nesta temperatura ocorre precipitação da uréia formada. Duas vantagens desse processo são: (i) facilita o isolamento do produto e (ii) diminui a chance de decomposição catalisada da α-peróxi lactona pela uréia.

Segundo o mecanismo postulado para a desidratação [91], o DCC torna-se ativado para o ataque pelo carboxilato após a protonação. Em seguida ocorreria uma transferência de próton intramolecular, transformando a uréia em um bom grupo de partida (Esquema 13).

A purificação da dimetil-1,2-dioxetanona (**2**) deve ser feita o mais rápido possível, já que o produto bruto decompõe rapidamente. Neste caso, devido ao baixo peso molecular e volatilidade da dioxetanona formada, foi efetuada uma destilação *bulb-to bulb* obtendo-se um rendimento de 5%.

No caso da preparação visando a caracterização de **2**, a reação foi realizada em clorofórmio deuterado, e a solução obtida após a destilação, utilizada diretamente para obtenção dos espectros de RMN de $^{1}H$ e $^{13}C$. Observa-se no

espectro de próton um singlete em $\delta$ = 1,80 ppm como esperado, e um sinal bastante intenso em $\delta$ = 2,22 ppm, correspondente ao produto de decomposição, a acetona. Isto pode ser devido ao fato do espectro não haver sido obtido em temperatura suficientemente baixa (devido a um problema no aparelho não foi possível realizar o experimento abaixo de -20°C). Os outros sinais presentes em menor intensidade são devido a solventes que não puderam ser retirados completamente em baixa temperatura. No espectro de carbono é possível observar os três sinais correspondentes à dioxetanona $\delta$ = 22,1 ($CH_3$), $\delta$ = 99,0 (-$CMe_2$) e $\delta$ = 169,8 ppm (C=O), e os restantes, analogamente, devido a produtos de decomposição e solventes (*vide* Parte Experimental).

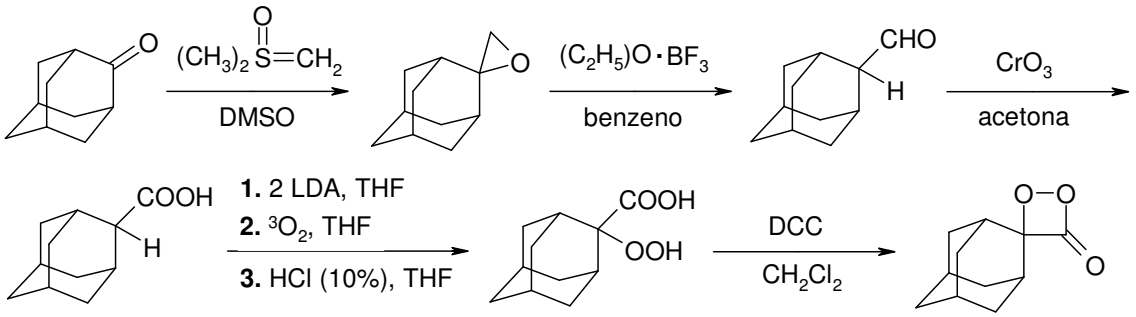



**Esquema 13:** Mecanismo sugerido de desidratação de hidroperóxi ácidos para a formação de $\alpha$-peróxilactonas, através do uso de diciclo-hexilcarbodiimida (DCC).

### *3.1.3. Síntese da Spiro-adamantil $\alpha$-peróxi lactona*

Para se iniciar as tentativas de obtenção deste peróxido foi necessária a preparação do ácido 2-adamantanocarboxílico. O procedimento escolhido [92]

consiste na reação do hidreto de sódio com o iodeto de trimetilsulfoxônio, formando a ilida, que reage com a 2-adamantanona formando o epóxido. Em seguida este é transformado no aldeído correspondente que finalmente é oxidado para o ácido 2-adamantano carboxílico (Esquema 14). A primeira etapa, formação do epóxido, aparentemente é favorecida pelo fato da 2-adamantanona ter pouca tendência a sofrer enolização [93]. Foi possível obter rendimentos de 50 a 70% do ácido 2-adamantano carboxílico a partir da 2-adamantanona, tomando-se o cuidado de purificar e secar os reagentes e solventes envolvidos na seqüência de reações.




**Esquema 14:** Rota sintética para a obtenção da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

Inicialmente imaginava-se que a preparação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona, fosse facilitada pelo fato de ser menos instável do que outras α-peróxi lactonas preparadas até hoje, isto devido à estabilização provocada pelo grupo *spiro*-adamantil. Mas a preparação do precursor e da dioxetanona envolveram as mesmas dificuldades já citadas anteriormente. Somando-se a isto, devido ao mais alto peso molecular, esta dioxetanona não pode ser purificada por uma destilação *bulb to bulb*, devendo ser purificada preferencialmente por recristalização. Nas primeiras tentativas não foi possível obter bons rendimentos do hidroperóxi ácido necessário, e além disso, devido a uma purificação insuficiente, o produto se decompunha mesmo armazenado em baixa temperatura. As tentativas de síntese da

dioxetanona com o hidroperóxi ácido feito desta maneira, chegaram a fornecer um produto peroxídico, mas que resistia a todas as tentativas de recristalização.

A preparação do hidroperóxi ácido com bom rendimento só foi atingida com a purificação e secagem dos reagentes e solventes de maneira rigorosa, além de manipulação feita em atmosfera totalmente inerte. Obtendo-se bons rendimentos do hidroperóxi ácido, foi possível purificá-lo de forma eficiente através de cromatografia em coluna resfriada a baixa temperatura (-45°), e após isso a obtenção dos espectros de RMN de $^{1}H$ e $^{13}C$ a -20°C. No espectro de $^{13}C$ pode-se observar os sinais característicos em $\delta$ = 88,0 e $\delta$ = 172,9 ppm, correspondentes respectivamente ao C-2 e ao 2-COOH. Além disso, foi registrado o espectro de infravermelho do composto e efetuada a análise elementar; os resultados dos quais estão de acordo com o esperado para o $\alpha$-hidroperóxi ácido (*vide* Parte Experimental).

A reação de ciclização utilizando-se o $\alpha$-hidroperóxi ácido purificado levou à formação da *spiro*-adamantil $\alpha$-peróxi lactona com bons rendimentos (55%). O produto obtido foi recristalizado três vezes de pentano em temperaturas entre -25 e -50°C (dissolvendo-se o peróxido a -25°C e resfriando-se a solução até -50°C para iniciar a cristalização). A *spiro*-adamantil $\alpha$-peróxi lactona foi caracterizada pelos seus espectros de RMN ($^{1}H$ e $^{13}C$) à -38°C, em comparação com os dados relatados na literatura [94]. Os sinais característicos no espectro de RMN $^{13}C$ para os carbonos C-2 e C=O correspondem ao deslocamento de $\delta$ = 104,6 e $\delta$ = 169,3 ppm, respectivamente.

## *3.2. Determinação dos Rendimentos Quânticos de Quimi-excitação na Decomposição Catalisada da Dimetil-1,2-dioxetanona e do Peróxido de Difenoíla*

### *3.2.1. Decomposição da Dimetil-1,2-dioxetanona*

Na decomposição da dimetil-1,2-dioxetanona (1,1 $10^{-4}$ M), catalisada por rubreno (0,1 mM a 1 mM), em $CH_2Cl_2$ e a 25°C foram obtidas curvas de decaimento da intensidade de emissão de primeira ordem (Figura 1).

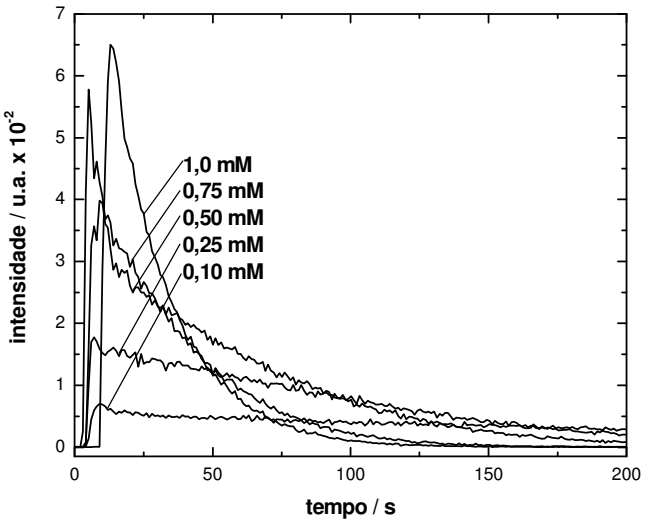



**Figura 1:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão na reação da dimetil-1,2-dioxetanona (1,1 $10^{-4}$ M) com diferentes concentrações de rubreno a 25°C. Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: fenda = 10 nm, tensão = 750 V.

A partir dos gráficos de intensidade de emissão em função do tempo (Figura 1), extrapolaram-se as intensidades para o tempo zero, o que forneceu as intensidades iniciais ($I_0$). Através de uma análise cinética de primeira ordem da intensidade de decaimento em função do tempo, determinaram-se as constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$). A partir dos valores de $I_0$ e $k_{obs}$ obtidos experimentalmente foram construídos os respectivos gráficos que permitiram a integração da intensidade de emissão com o tempo até valores de intensidade perto

de zero, obtendo-se as áreas abaixo das curvas de emissão. Estas áreas correspondem à quantidade total de luz emitida pela reação, ou seja, o rendimento quântico de emissão da reação nestas condições experimentais (Tabela 1).

**Tabela 1:** Intensidades iniciais ($I_0$), constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) e áreas na decomposição da 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona catalisada por rubreno.

| [Rubreno] / mM | $I_0$ / u.a. $s^{-1}$ x $10^{-3}$ | $k_{obs}$ / $s^{-1}$ x $10^2$ | Área / u.a. x $10^{-4}$ | $P^{cat}$ / % |
|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 1,11 ± 0,094 | 4,49 ± 0,04 | 2,47 ± 0,21 | 96,6 |
| 0,75 | 0,697 ±0,066 | 2,85 ± 0,14 | 2,44 ± 0,23 | 95,5 |
| 0,50 | 0,421 ± 0,011 | 2,20 ± 0,27 | 1,91 ± 0,05 | 93,4 |
| 0,25 | 0,306 ± 0,022 | 1,31 ± 0,13 | 2,32 ± 0,17 | 87,6 |
| 0,10 | 0,088 ± 0,003 | 0,70 ± 0,15 | 1,25 ± 0,04 | 73,8 |

A equação de velocidade que descreve o processo é composta pelo caminho unimolecular e o caminho bimolecular, onde $k_{obs}$ é a constante de velocidade observada, constituída da contribuição da decomposição unimolecular ($k_1$) e a contribuição da reação do peróxido com o ativador ($k_{cat}$) (Equação 10). As constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) mostram dependência linear com a concentração do rubreno (Figura 2) o que permite obter, através de uma regressão linear, a constante de decomposição unimolecular ($k_1$) e a constante da reação catalisada por rubreno ($k_{cat}$): $k_1$ = (1,53 ± 1,17) $10^{-3}$ $s^{-1}$; $k_{cat}$ = 43,1 ± 1,3 $M^{-1}s^{-1}$. A partir destes dados pode-se ainda calcular a porcentagem de peróxido que se decompõe pela reação catalisada ($P^{cat}$) pela Equação 11 (Tabela 1).

$$k_{obs} = k_1 + k_{cat}[ACT]$$

**Equação 10**

Para a determinação dos rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) na decomposição da dimetil-1,2-dioxetanona catalisada por rubreno, calculou-se inicialmente o rendimento quântico de quimiluminescência ($\phi_{CL}$), que consiste na quantidade de luz emitida na reação por mol de peróxido utilizado.

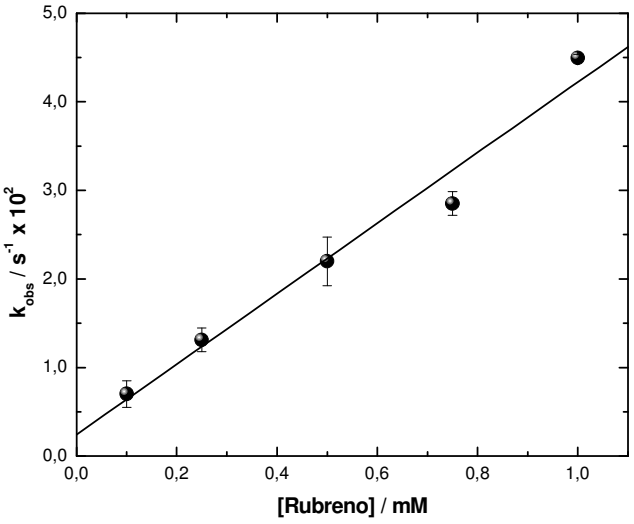



**Figura 2:** Dependência da constante de velocidade observada ($k_{obs}$) com a concentração de rubreno na decomposição catalisada da dimetil-1,2-dioxetanona.

$$P^{cat} = \frac{k_{cat}[ACT]}{k_1 + k_{cat}[ACT]} \times 100$$

**Equação 11**

Primeiramente a área abaixo da curva de emissão é transformada em unidades absolutas com o fator de correção da fotomultiplicadora ($F_{CF}$), determinado com o padrão luminol (*vide* Parte Experimental). Além disso, como o número de fótons que atinge a fotomultiplicadora é proporcional ao número de fótons incidente, levando em consideração que essa relação depende do comprimento de onda da luz incidente, temos que a sensibilidade de uma determinada fotomultiplicadora irá variar em função do máximo de emissão de cada composto [95]. Utilizou-se a curva de sensibilidade da fotomultiplicadora, fornecida pelo fabricante para se obter o fator de sensibilidade da fotomultiplicadora ($F_{SF}$) em relação ao comprimento de onda de emissão de cada composto. A partir do valor desta área (após correção com $F_{CF}$ e $F_{SF}$), expressa em unidades absolutas de emissão de luz (Einstein - E), e o número de mols de peróxido utilizado obtém-se o rendimento quântico de

quimiluminescência ($\phi_{CL}$) em uma determinada condição experimental. Como a eficiência de uma reação quimiluminescente ($\phi_{CL}$) é igual a probabilidade de formação de um estado excitado (neste caso singlete, portanto $\phi_S$) vezes a probabilidade de que este emita (em outras palavras o rendimento quântico de fluorescência - $\phi_F$) [96], os rendimentos quânticos de quimi-excitação foram determinados corrigindo-se o $\phi_{CL}$ em função do $\phi_F$ do ativador utilizado.

Determinaram-se assim os rendimentos quânticos de quimiluminescência ($\phi_{CL}$), de quimi-excitação ($\phi_S$) e de quimi-excitação considerando a parcela de peróxido que se decompõe pelo caminho catalisado ($\phi_S^{cat}$).

$$\phi_{CL} = \phi_S \, \phi_F$$

$$\phi_S = \frac{F_{CF} \times F_{SF} \times \int Idt}{n \times \phi_F}$$

$\phi_{CL}$ = rendimento quântico de quimiluminescência;
$\phi_F$ = rendimento quântico de fluorescência;
$F_{CF}$ = fator de correção da fotomultiplicadota;
$F_{SF}$ = fator de sensibilidade da fotomultiplicadora;
$\int Idt$ = área abaixo da curva de emissão;
n = número de mols do peróxido empregado.

**Equação 12**

Observa-se que os rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) mostram variação com a [rubreno], porém, após a correção destes rendimentos com a porcentagem do caminho catalítico (Tabela 1) obtêm-se os rendimentos da decomposição catalisada do peróxido, ou seja, o rendimento do caminho catalítico ($\phi_S^{cat}$) o qual é independente da [rubreno] utilizada. O valor médio obtido a partir destes dados (Tabela 2) foi $\phi_S^{cat}$ = (1,03 ± 0,18) $10^{-3}$ E $mol^{-1}$.

**Tabela 2:** Rendimentos quânticos de quimiluminescência ($\phi_{CL}$) e de quimi-excitação ($\phi_S$ e $\phi_S^{cat}$) da dimetil-1,2-dioxetanona em função da concentração de rubreno.

| [Rubreno] / mM | $\phi_{CL}$ / E $mol^{-1}$ x $10^3$ | $\phi_S$ / E $mol^{-1}$ x $10^3$ | $\phi_S^{cat}$ / E $mol^{-1}$ x $10^3$ |
|---|---|---|---|
| 0,10 | 0,546 ± 0,017 | 0,557 ± 0,018 | 0,755 ± 0,024 |
| 0,25 | 1,01 ± 0,07 | 1,03 ± 0,08 | 1,18 ± 0,09 |
| 0,50 | 0,835 ± 0,022 | 0,852 ± 0,02 | 0,912 ± 0,02 |
| 0,75 | 1,07 ± 0,10 | 1,09 ± 0,10 | 1,14 ± 0,11 |
| 1,0 | 1,08 ± 0,09 | 1,10 ± 0,09 | 1,14 ± 0,10 |

### *3.2.2. Determinação do Rendimento Quântico de Quimi-excitação do Peróxido de Difenoíla*

Estudou-se a decomposição catalisada em $CH_2Cl_2$ do peróxido de difenoíla com perileno como ativador, na faixa de concentração de 0,5 à 5 mM. Foram obtidas curvas de decaimento de aparentemente primeira ordem para a decomposição do peróxido de difenoíla em solução de perileno a diversas concentrações (Figura 3).

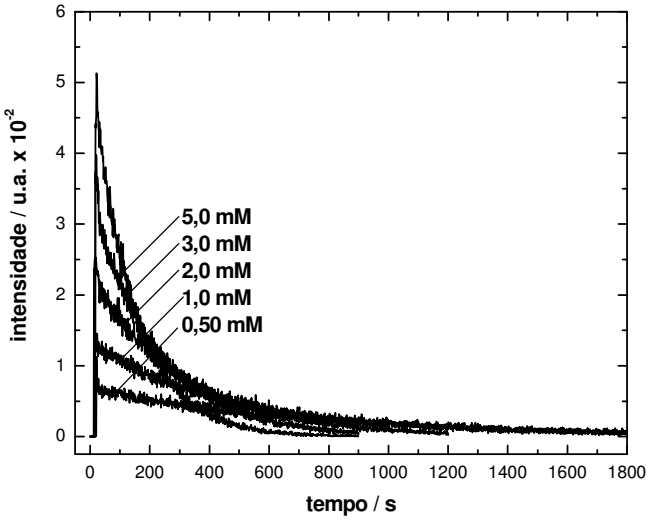



**Figura 3:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão na reação do peróxido de difenoíla (1,0 $10^{-3}$ M) com diferentes concentrações de perileno a 32,5 °C. Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: fenda = 20 nm, tensão = 850 V.

Os valores de intensidade inicial ($I_0$) e de $k_{obs}$ dependem da concentração de perileno (Tabela 3) e obtém-se dependência linear entre a concentração de perileno e os valores de $k_{obs}$ (Figura 4), da qual se podem obter os valores: $k_1$ = (6,50 ± 0,23) $10^{-4}$ $s^{-1}$; $k_{cat}$ = 1,32 ± 0,01 $M^{-1}s^{-1}$. Além disso, se obtém as áreas de emissão e a porcentagem do caminho catalítico conforme elaborado acima (Tabela 3).

Com estes valores (Tabela 3) foram calculados os rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) e os respectivos rendimentos do caminho catalítico ($\phi_S^{cat}$) como descrito

acima. Conforme esperado, os $\phi_S$ mostram dependência com a [perileno], apesar de menos acentuada do que para a reação de rubreno com a dimetil-1,2-dioxetanona, porém, os $\phi_S^{cat}$ se mostram independentes das condições experimentais (Tabela 4).

**Tabela 3:** Intensidades iniciais ($I_0$), constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) e áreas na decomposição do peróxido de difenoíla catalisada por perileno.

| [Perileno] / mM | $I_0$ / u.a. x $10^{-2}$ | $k_{obs}$ / $s^{-1}$ x $10^3$ | Área / u.a. x $10^{-4}$ | $P^{cat}$ / % |
|---|---|---|---|---|
| 5,0 | 5,18 ± 0,16 | 7,22 ± 0,02 | 7,17 ± 0,25 | 91,0 |
| 3,0 | 3,70 ± 0,40 | 4,64 ± 0,03 | 7,97 ± 0,80 | 85,9 |
| 2,0 | 2,31 ± 0,001 | 3,26 ± 0,04 | 7,06 ± 0,07 | 80,2 |
| 1,0 | 1,23 ± 0,08 | 1,96 ± 0,03 | 6,27 ± 0,30 | 67,0 |
| 0,5 | 0,68 ± 0,03 | 1,30 ± 0,03 | 5,19 ± 0,09 | 50,4 |

O valor médio obtido a partir destes dados, excluindo-se o valor para [perileno] = 5 mM foi $\phi_S^{cat}$ = (3,32 ± 0,22) $10^{-5}$ E $mol^{-1}$.

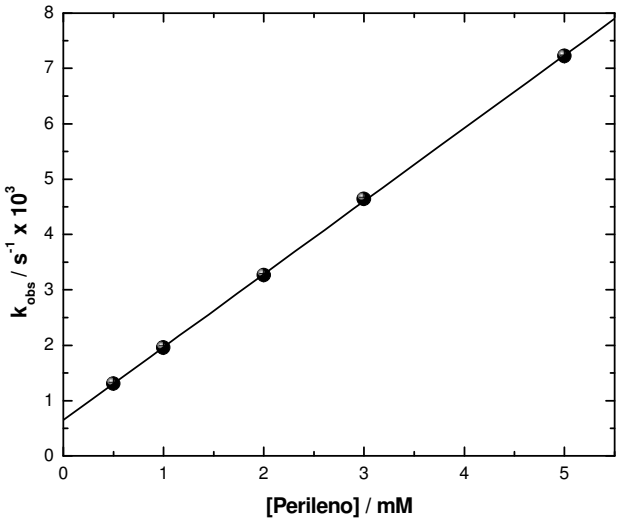



**Figura 4:** Dependência da constante de velocidade observada ($k_{obs}$) com a concentração de perileno na decomposição do peróxido de difenoíla.

**Tabela 4:** Rendimentos quânticos de quimiluminescência ($\phi_{CL}$) e quimi-excitação ($\phi_S$ e $\phi_S^{cat}$) do peróxido de difenoíla em função da concentração de perileno.

| [Perileno] / mM | $\phi_{CL}$ / E $mol^{-1}$ x $10^5$ | $\phi_S$ / E $mol^{-1}$ x $10^5$ | $\phi_S^{cat}$ / E $mol^{-1}$ x $10^5$ |
|---|---|---|---|
| 0,5 | 1,37 ± 0,02 | 1,82 ± 0,03 | 3,62 ± 0,06 |
| 1,0 | 1,65 ± 0,08 | 2,21 ± 0,11 | 3,29 ± 0,16 |
| 2,0 | 1,86 ± 0,02 | 2,48 ± 0,02 | 3,10 ± 0,03 |
| 3,0 | 2,10 ± 0,21 | 2,80 ± 0,28 | 3,26 ± 0,33 |
| 5,0 | 1,89 ± 0,07 | 2,52 ± 0,09 | 2,77 ± 0,10 |

## *3.3. Efeito da Viscosidade Sobre os Rendimentos Quânticos de Quimi-excitação do Peróxido de Difenoíla*

Segundo o mecanismo CIEEL, a etapa de transferência (e de retrotransferência) de elétron deve ocorrer dentro do que é denominado gaiola de solvente. Como essas etapas envolvem formação de carga, e sendo a retrotransferência de elétron a responsável pela formação do estado excitado, espera-se que a viscosidade e a polaridade devam exercer alguma influência no rendimento de formação de estados excitados.

A fim de se verificar a influência da viscosidade sobre um sistema CIEEL intermolecular, optou-se por estudar a decomposição do peróxido de difenoíla catalisada por rubreno (1 mM) em tolueno e difenilmetano puros e misturas destes, que apresentam diferentes viscosidades, porém possuem parâmetros de polaridade de Marcus similares.

**Tabela 5:** Intensidades iniciais ($I_0$), constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$), áreas e rendimentos quânticos de quimi-excitação em função da viscosidade da mistura tolueno/difenilmetano na decomposição do peróxido de difenoíla (1,0 $10^{-3}$ M) com rubreno como ACT a 25°C.

| % $CH_2\phi_2$ | $\eta$ / cP [a] | $I_0$ / u.a. x $10^{-2}$ [b] | $k_{obs}$ / $s^{-1}$ x $10^{3}$ [c] | Área / u.a. x $10^{-5}$ [d] | $\phi_S$ / E $mol^{-1}$ x $10^{5}$ [d] |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,56 | 4,73 | 3,89 | 1,11 | 6,23 |
| 20 | 0,82 ± 0,04 | 5,42 | 4,18 | 1,24 | 6,90 |
| 40 | 1,05 ± 0,01 | 6,86 | 5,76 | 1,19 | 6,65 |
| 60 | 1,37 ± 0,01 | 7,64 | 5,29 | 1,44 | 8,05 |
| 80 | 2,17 ± 0,02 | 8,49 | 6,29 | 1,35 | 7,54 |
| 89 | 2,57 ± 0,04 | 9,50 | 6,65 | 1,43 | 7,99 |

Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: fenda = 20 nm, tensão = 750 V. [a] Utilizou-se um reômetro Brookfield para as medidas. O último valor foi determinado para uma mistura com 90% de difenilmetano [97]; erros: [b] ≤ 5%; [c] ≤ 1%; [d] ≤10%.

Embora note-se um aumento considerável de duas vezes na intensidade inicial de emissão ($I_0$) com o aumento da fração molar de difenilmetano e consequentemente da viscosidade, a constante de velocidade $k_{obs}$ também aumenta com a viscosidade. Consequentemente, as áreas de emissão e os rendimentos

quânticos singlete ($\phi_S$) demonstram somente um discreto aumento por um fator de 1,3, comparando-se os valores obtidos em tolueno puro e em uma mistura contendo 90 % de difenilmetano (Tabela 5).

Com o objetivo de melhor verificar o comportamento do sistema foram feitas séries de experimentos em somente duas condições experimentais; em tolueno puro e em uma mistura contendo 89 % de difenilmetano (Tabela 6). Os resultados são similares àqueles obtidos anteriormente, houve um aumento na constante de velocidade observada, em paralelo com o aumento na intensidade de emissão, fato que leva à obtenção de somente um discreto acréscimo nos valores de $\phi_S$ no meio mais viscoso (Tabela 6).

**Tabela 6:** Intensidades iniciais ($I_0$), constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$), áreas e rendimentos quânticos de quimi-excitação em função da viscosidade da mistura tolueno/difenilmetano na decomposição do peróxido de difenoíla (1,0 $10^{-3}$) com rubreno como ACT a 25°C.

| % $CH_2\phi_2$* | $\eta$ / cP | $k_{obs}$ / $s^{-1}$ x $10^3$ | $I_0$ / u.a. | Área / u.a. x $10^{-5}$ | $\phi_S$ x $10^5$ E $mol^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,56 | 3,29 ± 0,37 | 419 ± 37 | 1,28 ± 0,04 | 7,14 ± 0,22 |
| 89 | 2,57 ± 0,04 | 5,07 ± 0,14 | 730 ± 162 | 1,44 ± 0,33 | 8,06 ± 1,85 |

Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: fenda = 20 nm, tensão = 750 V.* as misturas contém 1% de $CH_2Cl_2$.

Na tentativa de entender melhor este comportamento do sistema, especificamente o surpreendente fato da observação de constantes de velocidade maiores nos meios de maior viscosidade, estudou-se o efeito de um solvente de baixa viscosidade (tolueno) e outro de alta viscosidade (difenilmetano) sobre as constantes de velocidade $k_1$ e $k_{cat}$, e rendimentos quânticos de quimi-excitação. Para isso, a cinética de emissão do sistema foi estudada utilizando-se diferentes concentrações do ativador (Figuras 5 e 6).

A partir dos valores de $I_0$, $k_{obs}$ e área, obtidos em cada concentração de rubreno, na decomposição do peróxido de difenoíla em tolueno e difenilmetano

(Tabelas 7 e 8), é possível primeiramente determinar as constantes de decomposição unimolecular do peróxido e a constante catalítica ($k_{cat}$) da interação deste com rubreno, pela correlação entre os valores de $k_{obs}$ e a concentração de rubreno (Figuras 7 e 8).

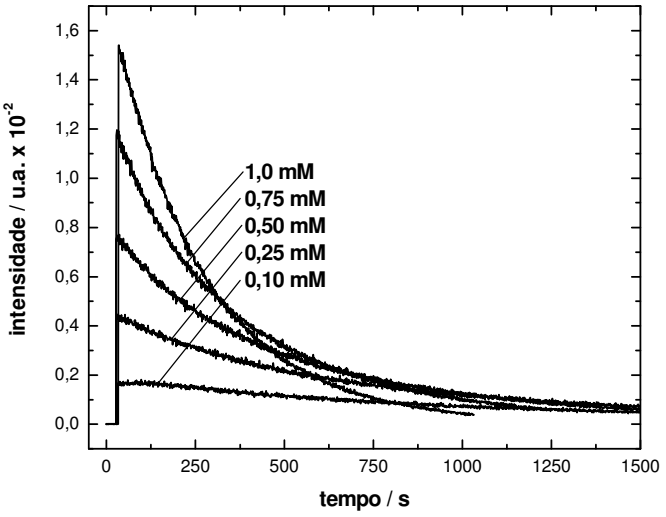



**Figura 5:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão na reação do peróxido de difenoíla (1,0 $10^{-3}$ M) com diferentes concentrações de rubreno em tolueno a 25°C. Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: fenda = 20 nm, tensão = 600 V.

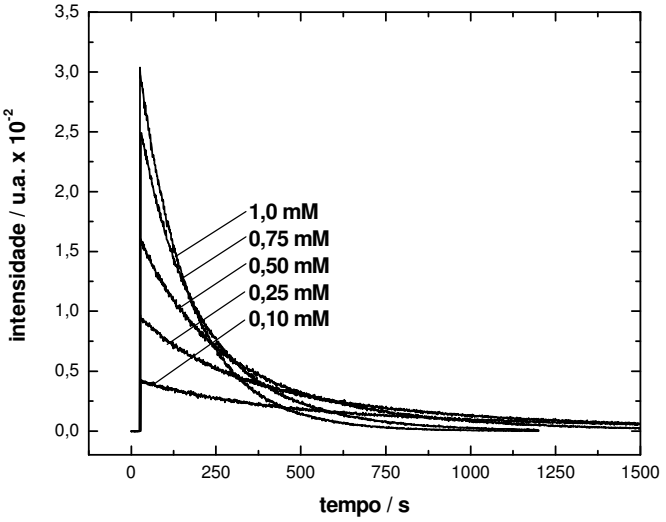



**Figura 6:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão na reação do peróxido de difenoíla (1,0 x $10^{-3}$ M) com diferentes concentrações de rubreno em difenilmetano a 25°C. Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: fenda = 20 nm, tensão = 600 V.

**Tabela 7:** Intensidades iniciais ($I_0$), constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) e áreas na decomposição catalisada do peróxido de difenoíla (1,0 x $10^{-3}$ M) em função da [rubreno] em tolueno puro a 25°C.

| [Rubreno] / mM | $I_0$ / u.a. x $10^{-2}$ | $k_{obs}$ / $s^{-1}$ x $10^3$ | Área / u.a x $10^{-4}$ |
|---|---|---|---|
| 1,0 | 1,76 ± 0,08 | 3,72 ± 0,15 | 4,73 ± 0,03 |
| 0,75 | 1,22 ± 0,02 | 3,09 ± 0,03 | 3,94 ± 0,02 |
| 0,50 | 0,723 ± 0,04 | 2,10 ± 0,04 | 3,44 ± 0,13 |
| 0,25 | 0,424 ± 0,005 | 1,52 ± 0,02 | 2,77 ± 0,06 |
| 0,10 | 0,172 ± 0,005 | 0,998 ± 0,018 | 1,70 ± 0,02 |

**Tabela 8:** Intensidades iniciais ($I_0$), constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) e áreas na decomposição catalisada do peróxido de difenoíla (1,0 x $10^{-3}$ M) em função da [rubreno] em difenilmetano puro a 25°C.

| [Rubreno] / mM | $I_0$ / u.a. x $10^{-2}$ | $k_{obs}$ / $s^{-1}$ x $10^3$ | Área / u.a. x $10^{-4}$ |
|---|---|---|---|
| 1 | 3,97 ± 0,31 | 6,48 ± 0,10 | 6,13 ± 0,57 |
| 0,75 | 3,10 ± 0,25 | 5,09 ± 0,02 | 6,09 ± 0,51 |
| 0,50 | 1,89 ± 0,32 | 3,37 ± 0,22 | 5,60 ± 0,58 |
| 0,25 | 1,03 ± 0,12 | 2,66 ± 0,39 | 3,88 ± 0,13 |
| 0,10 | 0,440 ± 0,035 | 1,84 ± 0,23 | 2,40 ± 0,11 |

Os resultados mostram (Figuras 7 e 8) que tanto $k_{cat}$ quanto $k_1$ são mais altos em difenilmetano, confirmando os resultados obtidos inicialmente. Com os dados de $k_1$, $k_{cat}$ e das áreas pode-se então calcular os rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) em cada concentração do ativador rubreno e o rendimento quântico do caminho catalítico ($\phi_S^{cat}$) conforme explicado anteriormente. Os $\phi_S$ se mostram dependentes da concentração do rubreno tanto em tolueno quanto em difenilmetano, entretanto, após correção dos rendimentos pela porcentagem do caminho catalítico (calculadas com $k_1$, $k_{cat}$ e [rubreno]) em cada condição experimental, os rendimentos $\phi_S^{cat}$ se mostram independentes da [rubreno], conforme esperado (Tabelas 9 e 10). Os rendimentos do caminho catalítico obtidos foram: $\phi_S^{cat}$ = (8,09 ± 0,50) $10^{-4}$ E $mol^{-1}$ em tolueno; $\phi_S^{cat}$ = (1,14 ± 0,05) $10^{-3}$ E $mol^{-1}$ em difenilmetano.

Estes resultados confirmam os obtidos nos experimentos com uma concentração de rubreno, de que o rendimento quântico de quimi-excitação na

decomposição catalisada por rubreno do peróxido de difenoíla é somente por um fator de 1,4 mais alto em meio de difenilmetano (2,57 cP) comparado com tolueno (0,56 cP) como meio de reação, apesar do fato de que há um aumento de quase cinco vezes na viscosidade entre tolueno e difenilmetano.

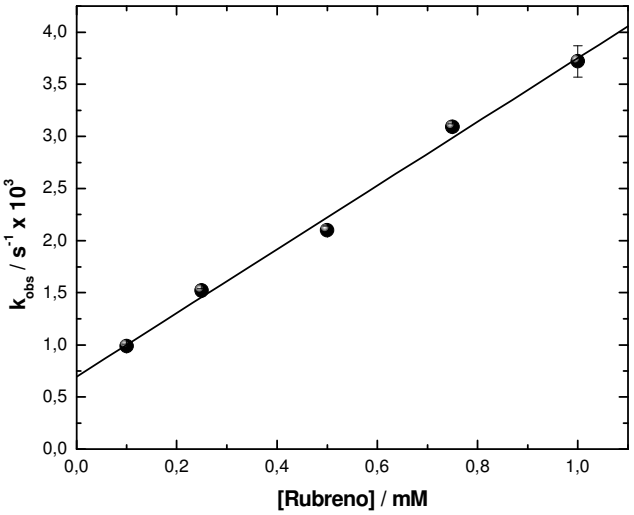



**Figura 7:** Dependência da constante de velocidade observada ($k_{obs}$) com a concentração de rubreno na decomposição do peróxido de difenoíla em tolueno.
*$k_1$ = (6,91 ± 0,18) $10^{-4}$ $s^{-1}$; $k_{cat}$ = 3,15 ± 0,05 $M^{-1}s^{-1}$.*

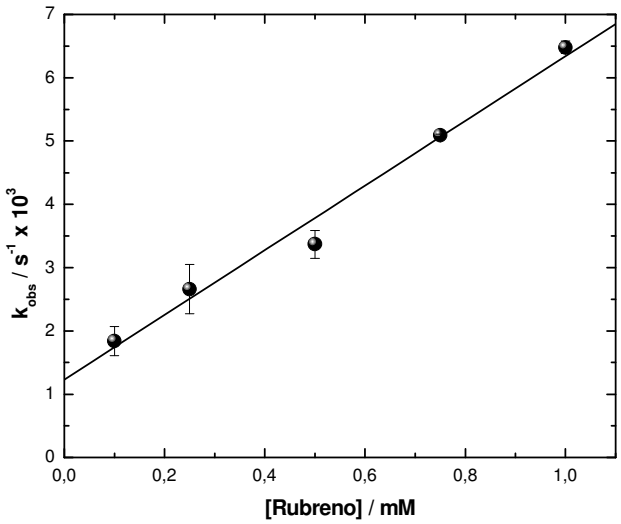



**Figura 8:** Dependência da constante de velocidade observada ($k_{obs}$) com a concentração de rubreno na decomposição do peróxido de difenoíla em difenilmetano.
*$k_1$ = (10,9 ± 1,8) $10^{-4}$ $s^{-1}$; $k_{cat}$ = 5,33 ± 0,24 $M^{-1}s^{-1}$.*

**Tabela 9:** Rendimentos quânticos de quimi-excitação em diversas concentrações de rubreno em tolueno puro a 25°C.

| [Rubreno] / mM | $\phi_S$ / E mol$^{-1}$ x 10$^4$ | P$^{cat}$ / % | $\phi_S^{cat}$ / E mol$^{-1}$ x 10$^4$ |
|---|---|---|---|
| 1,0 | 7,24 ± 0,05 | 82,0 | 8,83 ± 0,06 |
| 0,75 | 6,03 ± 0,03 | 77,4 | 7,79 ± 0,04 |
| 0,50 | 5,26 ± 0,20 | 69,6 | 7,56 ± 0,30 |
| 0,25 | 4,23 ± 0,10 | 53,3 | 7,94 ± 0,19 |
| 0,10 | 2,60 ± 0,03 | 31,3 | 8,31 ± 0,10 |

**Tabela 10:** Rendimentos quânticos de quimi-excitação em diversas concentrações de rubreno em difenilmetano puro a 25°C.

| [Rubreno] / mM | $\phi_S$ / E mol$^{-1}$ x 10$^4$ | P$^{cat}$ / % | $\phi_S^{cat}$ / E mol$^{-1}$ x 10$^3$ |
|---|---|---|---|
| 1,0 | 9,38 ± 0,88 | 83,0 | 1,13 ± 0,11 |
| 0,75 | 9,31 ± 0,78 | 78,6 | 1,18 ± 0,10 |
| 0,50 | 8,56 ± 0,89 | 71,0 | 1,21 ± 0,13 |
| 0,25 | 5,93 ± 0,20 | 55,0 | 1,08 ± 0,04 |
| 0,10 | 3,67 ± 0,17 | 32,8 | 1,12 ± 0,05 |

## *3.4. Determinação dos Parâmetros de Ativação da Spiro-adamantil α-peróxi lactona na Decomposição Unimolecular e Catalisada por Rubreno*

Entre os diversos métodos disponíveis para a determinação dos parâmetros de ativação na termólise de dioxetanonas, podendo ser quimiluminescentes ou não, isotérmicos ou a temperatura variável, escolheu-se o método quimiluminescente e isotérmico. Em uma dada temperatura a intensidade de emissão de luz proveniente da decomposição é proporcional à concentração de dioxetanona.

Para a determinação dos parâmetros de ativação na termólise da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona foram realizadas diversas cinéticas isotérmicas de emissão de luz, mantendo-se constante a concentração de dioxetanona (1,33 mM), numa faixa de temperatura de 30 a 70°C, utilizando-se tolueno como solvente. A partir das curvas de decaimento de primeira ordem obtiveram-se os valores de constante de velocidade e de intensidade inicial de emissão.

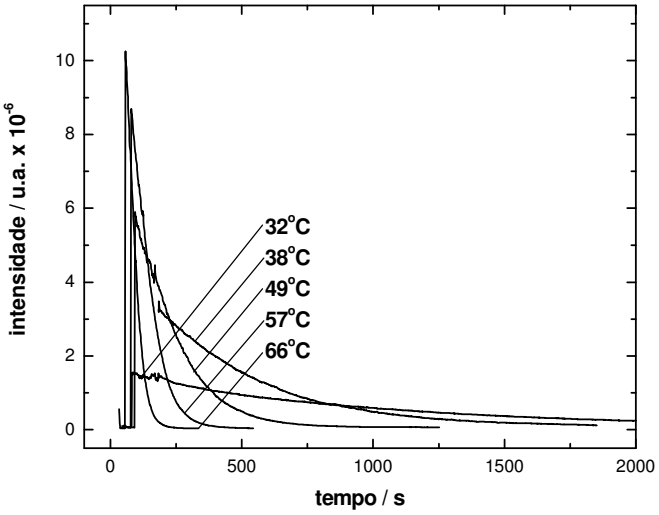



**Figura 9:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão em várias temperaturas, para a decomposição unimolecular da spiro-adamantil α-peróxi lactona (1,33 $10^{-3}$ M).

Através dos gráficos de Arrhenius (ln k x 1/T) e Eyring (ln (k/T) x 1/T) determinou-se os parâmetros de ativação $E_a$, $\Delta H^{\neq}$ e $\Delta S^{\neq}$ (Figuras 10 e 11, respectivamente), utilizando-se as Equações 13 e 14.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

**Equação 13**

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k'}{h}\right) + \frac{\Delta S^{\neq}}{R} - \frac{\Delta H^{\neq}}{RT}$$

**Equação 14**

k = constante de velocidade de decomposição do peróxido;
k' = constante de Boltzmann (1,381 $10^{-23}$ J $K^{-1}$);
h = constante de Planck (6,626 $10^{-34}$ J s);
R = constante universal dos gases (1,987 cal $mol^{-1}$ $K^{-1}$);
T = temperatura em Kelvin.

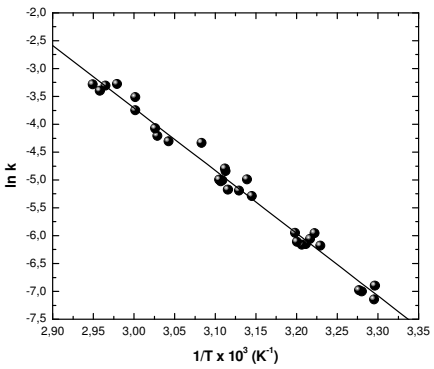



**Figura 10**: Determinação da energia de ativação ($E_a$) na decomposição unimolecular da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

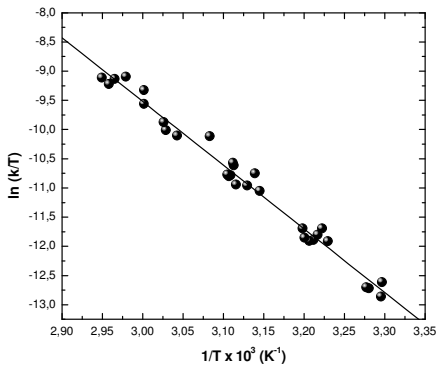



**Figura 11**: Determnação da entalpia de ativação ($\Delta H^{\neq}$) e entropia de ativação ($\Delta S^{\neq}$) na decomposição unimolecular da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

Construindo-se o gráfico da intensidade inicial de quimiluminescência ($I_0$) *versus* 1/T pode-se determinar a energia de ativação da reação quimiluminescente ($E_{CL}$) (ou para a fração da reação que conduz a estados eletronicamente excitados) através da equação de Arrhenius (Figura 12). De maneira análoga obtém-se a entalpia de ativação da reação quimiluminescente ($\Delta H^{\neq}_{CL}$) pelo gráfico de Eyring, utilizando-se as intensidades iniciais de emissão (Figura 13) [98].

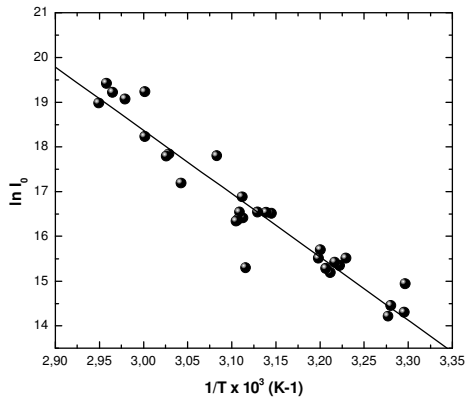



**Figura 12**: Determinação da energia de ativação da reação quimiluminescente ($E_{CL}$) na decomposição unimolecular da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

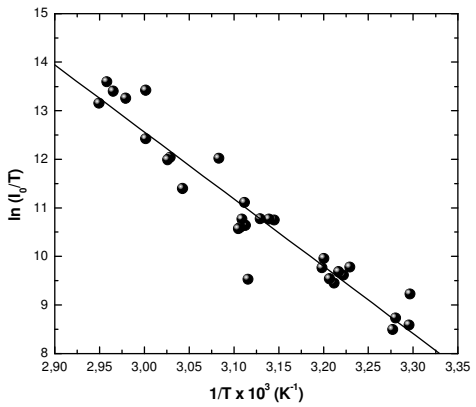



**Figura 13**: Determinação da entalpia de ativação da reação quimiluminescente ($\Delta H^{\neq}_{CL}$) na decomposição unimolecular da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

Analogamente à decomposição unimolecular, estudou-se a decomposição catalisada por rubreno (1 mM) da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (1,33 $10^{-3}$ M), na faixa de temperatura de 45 a 65°C, utilizando-se tolueno como solvente (Figura 14).

Através dos gráficos de Arrhenius (ln k x 1/T) e Eyring (ln (k/T) x 1/T) determinou-se os parâmetros de ativação $E_a$, $\Delta H^{\neq}$ e $\Delta S^{\neq}$ (Figuras 15 e 16).

De maneira análoga à decomposição unimolecular, determina-se a energia de ativação da reação quimiluminescente ($E_{CL}$) e a entalpia de ativação da reação quimiluminescente ($\Delta H^{\neq}_{CL}$), utilizando-se as intensidades iniciais ao invés das constantes de velocidade.

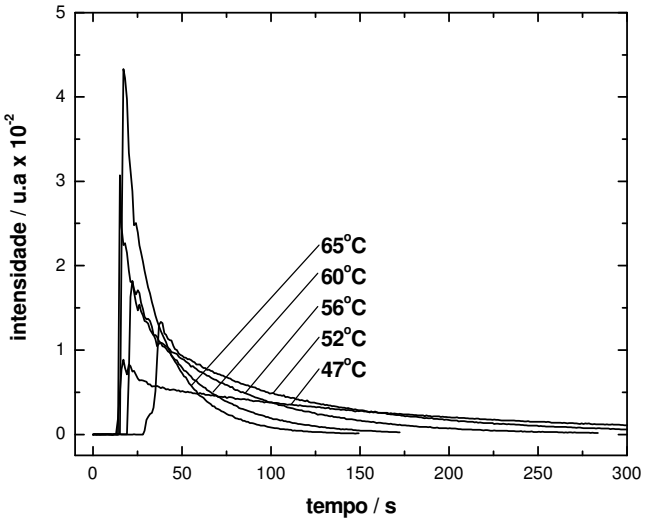



**Figura 14:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão em várias temperaturas, para a decomposição catalisada por rubreno da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

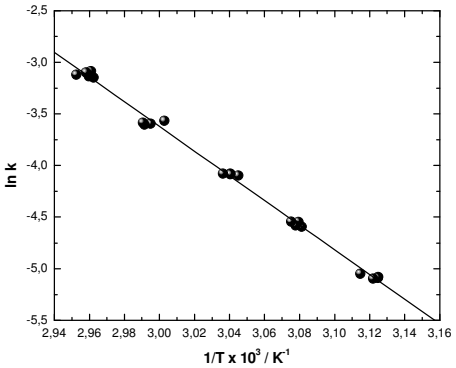



**Figura 15**: Determinação da energia de ativação ($E_a$) na decomposição catalisada por rubreno (1 mM) da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

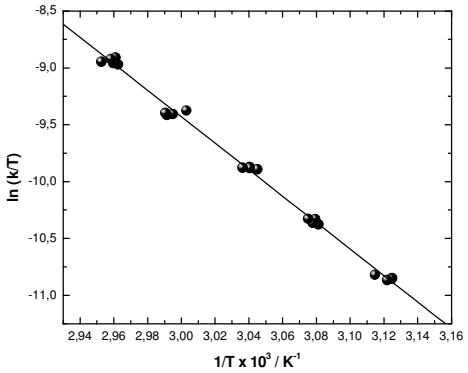



**Figura 16**: Determinação da entalpia de ativação ($\Delta H^{\neq}$) e entropia de ativação ($\Delta S^{\neq}$) na decomposição catalisada por rubreno (1 mM) da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

Os dados obtidos na decomposição unimolecular e catalisada por rubreno estão reunidos na Tabela 11.

**Tabela 11:** Parâmetro de ativação da decomposição unimolecular e catalisada por rubreno (1 mM) da spiro-adamantil α-peróxi lactona. [a]

| | $E_a$ [b] | $\Delta H^{\neq}$ | $\Delta S^{\neq}$ | $E_{CL}$ | $\Delta H_{CL}^{\neq}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Unimol. | 22,3 ± 0,5 | 21,7 ± 0,5 | -1,09 ± 0,85 | 28,1 ± 1,6 | 27,5 ± 1,6 |
| Catal. | 23,8 ± 0,3 | 23,1 ± 0,4 | 3,5 ± 0,5 | 25,6 ± 1,0 | 24,9 ± 0,97 |

[a] $E_a$, $\Delta H^{\neq}$, $E_{CL}$, $\Delta H_{CL}^{\neq}$ em kcal mol$^{-1}$, A em s$^{-1}$ e $\Delta S^{\neq}$ em cal mol$^{-1}$ K$^{-1}$; [b] Os fatores pré-exponenciais determinados foram A = 1,05 $10^{13}$ e 1,08 $10^{14}$ para a decomposição unimolecular e catalisada, respectivamente.

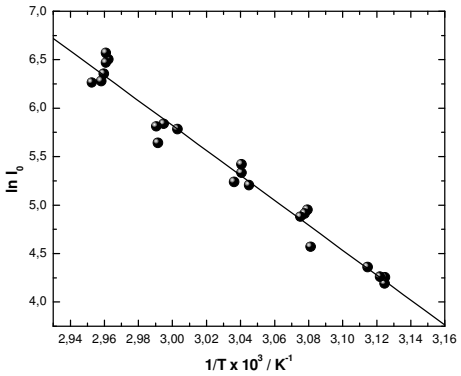



**Figura 17**: Determinação da energia de ativação da reação quimiluminescente ($E_{CL}$) na decomposição catalisada por rubreno (1 mM) da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

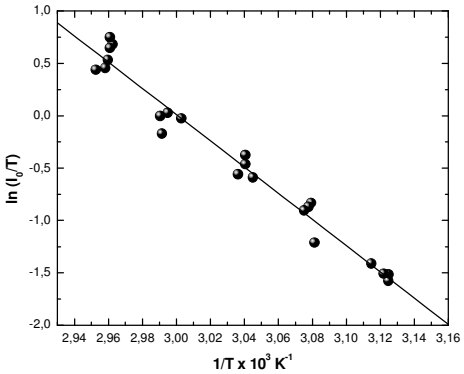



**Figura 18**: Determinação da entalpia de ativação da reação quimiluminescente ($\Delta H^{\neq}_{CL}$) na decomposição catalisada por rubreno (1 mM) da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona.

## *3.5. Estudo Cinético da Decomposição Catalisada por Diversos Ativadores da Spiro-adamantil α-peróxi lactona*

Inicialmente estudou-se a decomposição catalisada por rubreno da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona em diclorometano, na faixa de concentração de ativador de 0,1 à 1,0 mM. Como as primeiras cinéticas realizadas a 25°C se mostraram muito lentas, optou-se por trabalhar em temperaturas maiores, mudando portanto o solvente de $CH_2Cl_2$ para tolueno.

Obtiveram-se curvas de decaimento de primeira ordem para a decomposição da α-peróxi lactona em diversas concentrações do ativador, e a partir do tratamento das curvas descrito anteriormente determinou-se as constantes de velocidade ($k_{obs}$), bem como intensidades iniciais ($I_0$) e áreas de emissão (Tabela 12).

**Tabela 12:** Intensidades iniciais ($I_0$), constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) e áreas na decomposição da spiro-adamantil α-peróxi lactona em tolueno catalisada por rubreno a 35°C.

| [Rubreno] / mM | $k_{obs}$ / $s^{-1}$ x $10^3$ | $I_0$ / u.a. x $10^{-2}$ | Área / u.a. x $10^{-5}$ |
|---|---|---|---|
| 1,0 | 1,36 ± 0,20 | 5,75 ± 0,67 | 4,25 ± 0,43 |
| 0,75 | 1,28 ± 0,01 | 4,29 ± 0,43 | 3,34 ± 0,33 |
| 0,50 | 1,37 ± 0,22 | 2,04 ± 0,48 | 1,50 ± 0,40 |
| 0,25 | 1,41 ± 0,06 | 1,58 ± 0,21 | 1,12 ± 0,17 |
| 0,10 | 1,35 ± 0,04 | 0,593 ± 0,09 | 0,440 ± 0,06 |

Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: fenda = 20 nm, tensão = 750 V.

Embora as intensidades iniciais ($I_0$) e as áreas variem proporcionalmente com a concentração de ativador utilizada, as constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) praticamente não variam. Uma hipótese considerada foi a de que talvez a purificação do peróxido cíclico não tivesse sido feita de maneira a remover completamente o hidroperóxiácido precursor, restando ocasionalmente um pouco de DCC na mesma solução. Nessas condições poderia ocorrer a ciclização do hidroperóxiácido com posterior reação com o ativador e conseqüente emissão de luz. Como a ciclização seria a etapa lenta, a constante de velocidade observada não deveria depender da concentração de ativador, além disso, a interação entre hidroperóxiácido e ativador poderia também resultar em emissão de luz.

Preparou-se então uma solução estoque do hidroperóxiácido puro em condições análogas as da α-peróxi lactona, e testou-se a emissão de luz com rubreno como ativador. O perfil da curva obtida (Figura 19) sugere a existência de dois passos que controlam a intensidade de luz emitida, sendo diferente da curva usualmente obtida com a spiro-adamantil α-peróxi lactona na presença de ativadores (Figura 20). Para verificar a influência da etapa de ciclização na emissão de luz escolheu-se fazer a reação entre hidroperóxiácido e ativador, e em tempos determinados adicionou-se DCC ao sistema. Notou-se um aumento na intensidade de emissão, indicando um aumento na velocidade da reação, mas o perfil da curva obtida é igual ao anterior. Pode-se concluir que para os estudos cinéticos com esta α-peróxi lactona é muito importante eliminar, ou pelo menos minimizar a presença do hidroperóxiácido correspondente. Assim todos os estudos relatados neste trabalho foram realizados com a purificação rigorosa do hidroperóxiácido e da α-peróxi lactona correspondente.

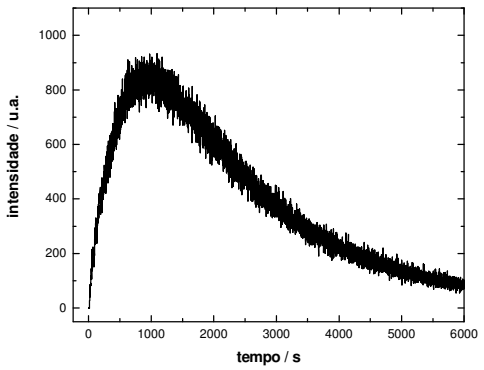



**Figura 19**: Curva cinética de intensidade de emissão na reação do 2-carbóxi-2-hidroperóxiadamantano ($10^{-4}$ M) com rubreno 1 mM em tolueno a 35°C. Aparelho: Varian cary Eclipse. Condições: fenda = 20 nm, tensão = 1000 V.

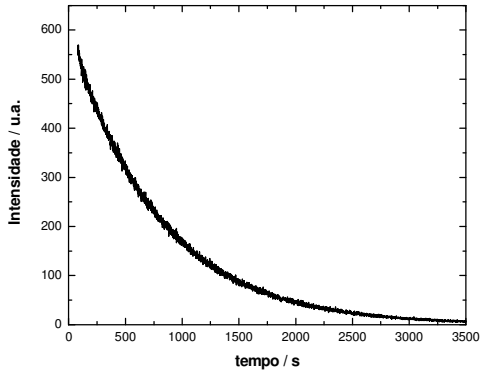



**Figura 20**: Curva cinética de intensidade de emissão na reação da spiro-adamantil α-peróxi lactona (2,5 $10^{-4}$ M) com rubreno 1 mM em tolueno a 35°C. Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: fenda = 20 nm, tensão = 750 V.

O mecanismo CIEEL foi inicialmente proposto numa tentativa de se racionalizar o fato de que hidrocarbonetos aromáticos facilmente oxidáveis (ativadores) catalisavam a decomposição de α-peróxi lactonas, e que a velocidade da reação catalisada ($k_{cat}$) era proporcional ao potencial de oxidação do ativador [21, 99-101].

Contrariamente a essas observações, a α-peróxi lactona por nós estudada, não permite a observação de uma variação da constante de velocidade observada ($k_{obs}$) com a concentração de ativador, ou seja, não é possível obter as constantes de velocidade da reação catalisada ($k_{cat}$). Apesar disso foi possível notar a dependência da intensidade de emissão com a concentração e a natureza do ativador utilizado: quanto mais facilmente oxidável o ativador, maior a intensidade de emissão, a qual aumenta também com a [ativador].

Uma maneira de se verificar a ocorrência do mecanismo CIEEL foi feita através da medida nas mesmas condições, da intensidade de quimiluminescência de DPA e rubreno quimienergizada pela dioxetanona. Como os rendimentos quânticos de fluorescência de DPA e rubreno são aproximadamente iguais a um, o

aumento de intensidade deve ser aproximadamente igual se ocorre apenas uma transferência de energia. Se o rubreno dá origem a um aumento de intensidade muito maior, provavelmente tem-se a ocorrência do mecanismo CIEEL [102]. Sendo assim, a decomposição da 1,2-dioxetanona ($10^{-4}$ M) foi efetuada na presença de rubreno (1 mM) e 9,10-difenilantraceno (DPA - 1 mM). A intensidade inicial de emissão com rubreno ($I_0$ = 4,4 $10^{-13}$ E) provou ser cerca uma ordem de grandeza maior do que a observada na presença de DPA ($I_0$ = 3,8 $10^{-14}$ E), nas mesmas condições experimentais. Esta observação já indicou claramente que na decomposição da 1,2-dioxetanona estudada há a ocorrência de uma transferência de elétron do ativador para o peróxido e a emissão do ACT observada não se deve a uma simples transferência de energia eletrônica de um produto excitado (no caso seria a adamantanona) para este ACT.

Tendo isso em vista foi iniciado um estudo para verificar a eficiência de quimi-excitação na reação da *spiro*-adamantil $\alpha$–peróxi-lactona com ativadores que possuem diferentes potenciais de oxidação. Foram utilizados neste trabalho, os ativadores (ACT) rubreno (RUB), perileno (PER), 9,10-difenilantraceno (DPA), 9,10-bis-feniletinilantraceno (BPEA), antraceno (ANT), 9,10-dibromoantraceno (DBA) e 2,5-difeniloxazol (PPO). A decomposição da $\alpha$–peróxi-lactona foi estudada na presença de diferentes concentrações dos ativadores, em tolueno como solvente a 50$^{o}$C, e das curvas cinéticas medidas foram obtidos os valores para a intensidade inicial ($I_0$), constante de velocidade observada ($k_{obs}$) e a área embaixo da curva de emissão (área), correspondendo à quantidade total de luz emitida pela reação. As constantes de velocidade mostram-se independentes da concentração e natureza do ACT; e obtém-se um valor de $k_{obs}$ = (6,58 $\pm$ 1,04) $10^{-3}$ $s^{-1}$.

Da área abaixo das curvas de emissão pode-se obter o rendimento quântico singlete ($\phi_S$) em cada condição de reação, utilizando-se os fatores de correção da fotomultiplicadora (fator de correção baseado no luminol, fator de sensibilidade da fotomultiplicadora – *vide* Parte Experimental), o rendimento quântico de fluorescência do ACT e a concentração do peróxido utilizada. O gráfico duplo recíproco do rendimento $\phi_S$ com a concentração do ACT para cada ACT mostra correlação linear; do intercepto se pode obter o rendimento quântico singlete em concentração infinita do ACT ($\phi_S^{\infty}$), ou seja, em uma condição hipotética na qual todo peróxido interage com o ACT (Figura 21).

Dos gráficos duplo-recíprocos entre o rendimento quântico singlete e a concentração do ACT se pode obter também um valor relativo para a constante de interação entre o ACT e o peróxido, tendo como base o esquema cinético simplificado desta interação (Esquema 15).

$$D_0 \xrightarrow{k_D} {}^{S}K^* + {}^{T}K^* + K_0 \text{ (produtos)}$$

$$D_0 + ACT \xrightarrow{k_{cat}} ACT^* + \text{produtos}$$

$$ACT^* \xrightarrow{k_F} ACT + h\upsilon$$

$$ACT^* \xrightarrow{k_{D'}} ACT$$

**Esquema 15:** Esquema simplificado mostrando as etapas de reação que levam à emissão de luz a partir da interação da dioxetanona (D) com um ativador (ACT). K = produto carbonílico; subscrito zero representa estado fundamental e asterisco representa o estado excitado.

Aplicando-se a aproximação do estado estacionário a este esquema cinético é possível deduzir a relação entre o rendimento quântico de quimi-excitação ($\phi_S$), o rendimento quântico de quimi-excitação na concentração infinita ($\phi_S^{\infty}$) e a concentração do ACT [103, 104]. Do intercepto da correlação linear entre $1/\phi_S$ e 1/[ACT] (Equação 15) obtém-se o já mencionado $\phi_S^{\infty}$, além disso, o coeficiente

angular da correlação leva à relação entre a constante de decomposição unimolecular do peróxido ($k_D$) e a constante de interação entre o ACT e o peróxido ($k_{cat}$) (Figura 21).

$$\frac{1}{\phi_S} = \frac{1}{\phi_S^{\infty}} + \left( \frac{k_D}{k_{cat}\phi_S^{\infty}} \right) \frac{1}{[ACT]}$$

**Equação 15**

A partir do coeficiente linear da equação acima, obtém-se o rendimento quântico singlete na concentração infinita de ativador ($\phi_S^{\infty}$), que seria o rendimento obtido quando todo o peróxido presente no sistema interage com o ativador. Pode-se obter também, a partir do coeficiente angular, a relação $k_{cat}/k_D$, onde $k_D$ é a constante de decomposição unimolecular do peróxido, enquanto $k_{cat}$ representa sua interação com o ativador. Para os ativadores ANT, DBA e PPO não foram utilizados nos cálculos os dados relativos às menores concentrações de ACT, os quais não apresentam boa correlação com os outros dados (Figura 21). Este fato pode ser explicado com a participação da emissão direta (a partir da 2-adamantanona) nestas condições.

Neste trabalho não foi possível obter o valor de $k_{cat}$ para a decomposição catalisada do peróxido **3** de maneira direta, a partir da dependência do $k_{obs}$ com a [ACT]. Porém, o valor de $k_{cat}$ foi obtido de maneira indireta, da inclinação dos gráficos duplo-recíprocos ($k_{cat}/k_D$) e o valor médio de $k_{obs}$ obtido em cada experimento, o qual corresponde ao $k_D$, a decomposição unimolecular de **3** (Tabela 13).

Os resultados obtidos nesta parte mostram que o rendimento quântico nestas condições ($\phi_S^{\infty}$) depende do ativador utilizado e são mais altos para ACT's com menores potenciais de oxidação (rubreno). De modo geral, também os valores de

$k_{cat}/k_D$ se mostram maiores para ACTs com menores potenciais de oxidação (Tabela 13).

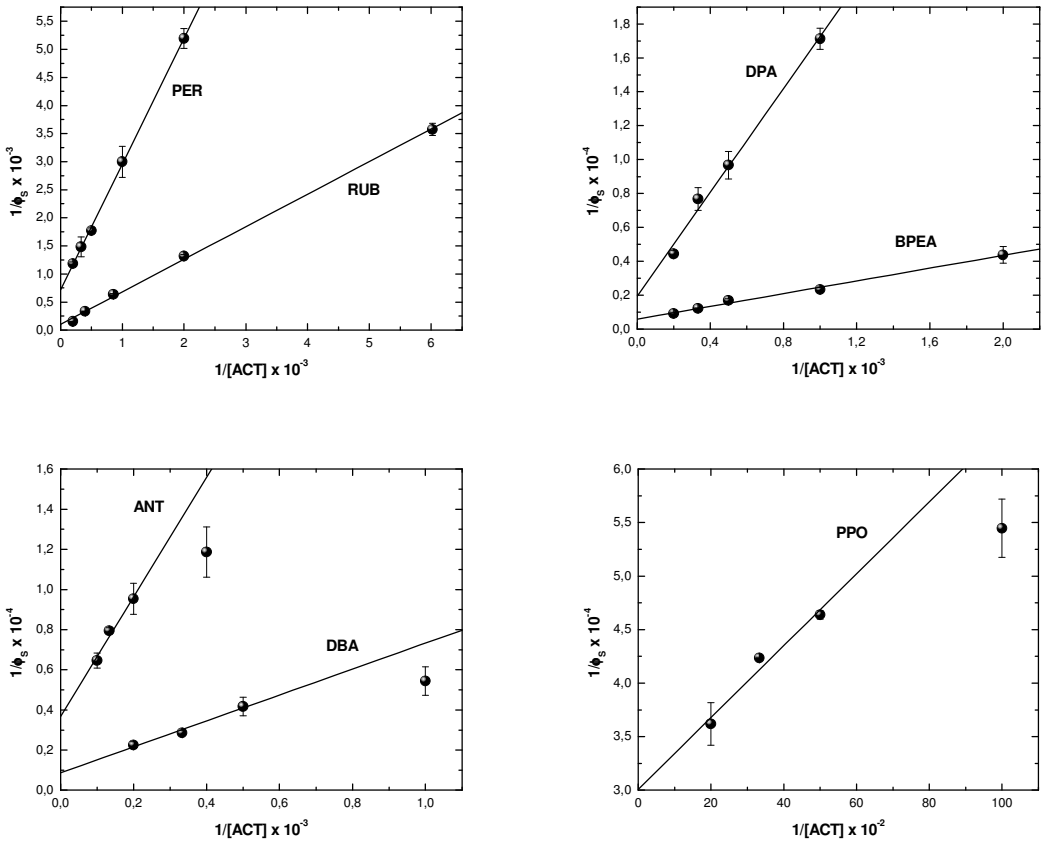



**Figura 21:** Gráficos duplo-recíprocos dos rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) *vs*. concentração do ativador (ACT). Os pontos representados por () não foram utilizados nos cálculos.

**Tabela 13:** Parâmetros de quimiluminescência obtidos na reação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona na presença de diversos ativadores.

| ACT | $\phi_S^\infty$ / E mol$^{-1}$ | $k_{cat}/k_D$ / M$^{-1}$ | $k_{obs}$ x 10$^3$ / s$^{-1}$ | $k_{cat}$ / M$^{-1}$ s$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| Rubreno [a] | (9,71 ± 3,10) 10$^{-3}$ | 178 ± 57 | 8,83 ± 0,19 | 1,57 ± 0,5 |
| Perileno [b] | (1,39 ± 0,07) 10$^{-3}$ | 320 ± 16 | 5,64 ± 0,09 | 1,81 ± 0,09 |
| DPA [c] | (5,16 ± 1,58) 10$^{-4}$ | 127 ± 40 | 6,38 ± 0,06 | 0,81 ± 0,26 |
| BPEA [d] | (1,71 ± 0,25) 10$^{-3}$ | 311 ± 48 | 6,25 ± 0,02 | 1,94 ± 0,30 |
| Antraceno [e] | (2,72 ± 0,57) 10$^{-4}$ | 123 ± 33 | 6,47 ± 0,07 | 0,80 ± 0,21 |
| DBA [f] | (1,15 ± 0,45) 10$^{-3}$ | 135 ± 57 | 6,53 ± 0,09 | 0,88 ± 0,37 |
| PPO [g] | (3,33 ± 0,25) 10$^{-5}$ | 89,5 ± 18,0 | 5,99 ± 0,07 | 0,54 ± 0,11 |

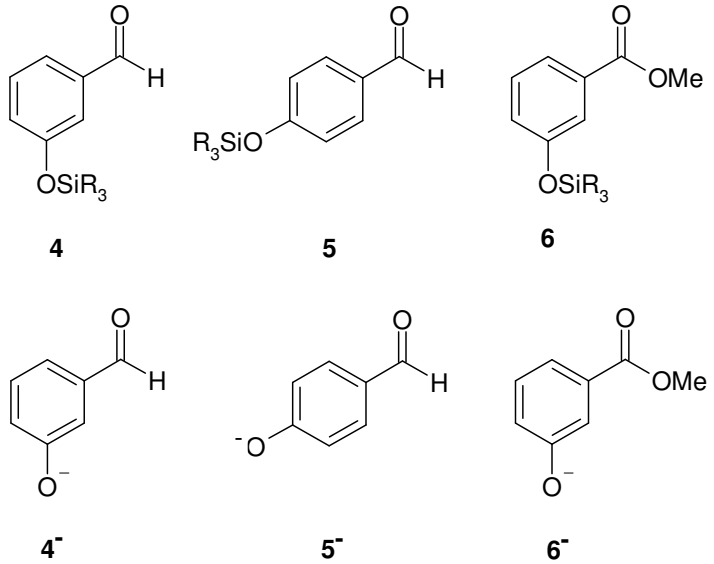
As cinéticas com todos os ativadores foram realizadas a 50°C. Aparelho: Varian Cary Eclipse. Condições: [a] fenda = 20 nm, tensão = 750 V; [b] fenda = 20 nm, tensão = 800 V; [c] fenda = 20 nm, tensão = 900 V; [d] fenda = 20 nm, tensão = 800 V; [e, f, g] fenda = 20 nm, tensão = 1000 V. Para cálculo do $k_{cat}$ utilizou-se $k_D = k_{obs}$ para a respectiva concentração de ativador.

Deve-se mencionar que no caso do rubreno em altas concentrações foi notada uma pequena variação na constante de velocidade observada, determinando-se $k_{cat}$ dessa maneira seu valor foi igual a $k_{cat}$ = 0,55 $M^{-1}$ $s^{-1}$. Entretanto, existem limitações que tornam difícil trabalhar em outras faixas de concentração, por exemplo, em concentrações mais altas há o problema de solubilidade do ativador bem como fenômenos de reabsorção, e em concentrações menores a contribuição da emissão direta pode se tornar significativa.

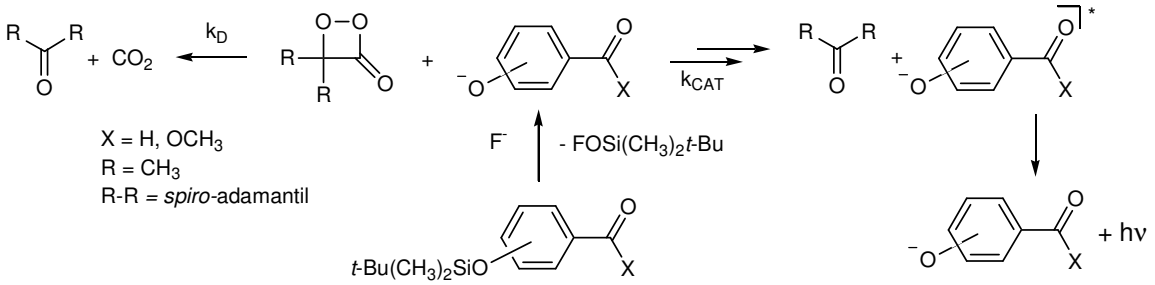
## *3.6. Estudo Cinético da Decomposição Catalisada por Fenolatos de Peróxidos Cíclicos*

Nesta parte do trabalho foram efetuados experimentos da decomposição dos três peróxidos em estudo utilizando-se fenolatos gerados *in situ* a partir dos correspondentes trialquilsilil éteres. O objetivo destes estudos é de estudar um sistema intermolecular, que serve como análogo para os sistemas de decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituidos [34-36, 56, 57, 61, 105-107]. Como fenolatos ativadores foram escolhidos os correspondentes fenolatos do m-hidroxibenzaldeído (**4**$^-$), do p-hidroxibenzaldeído (**5**$^-$), e do *m*-hidróxibenzoato de metila (**6**$^-$) os quais são gerados a partir dos seus correspondentes *t*-butil-dimetilsilil éteres **4**, **5** e **6** (Esquema 16).

Na presença do fluoreto de tetrabutil amônio (TBAF), os silil éteres sofrem desproteção, levando à formação dos correspondentes fenolatos, os quais podem agir como ativadores na decomposição dos peróxidos (Esquema 17).




**Esquema 16:** Precursores e respectivos fenolatos utilizados como ativadores na decomposição catalisada dos peróxidos.




**Esquema 17:** Decomposição de 1,2-dioxetanonas catalisada por fenolatos gerados *in situ* a partir dos correspondentes trialquilsililéteres.

Com o objetivo de entender bem a reação de desproteção dos silil éteres pelo TBAF, foram efetuados alguns experimentos nos quais a formação do fenolato foi observada pelo espectro de absorção. Destes experimentos preliminares podem-se extrair as seguintes informações: (i) para quantidades [TBAF] = [**6**], a banda característica do fenolato **6**$^{-}$, que surge após a adição de TBAF ao sistema, não sofre alteração em intensidade nem em posição até 30 minutos depois, e exposta ao ar. (ii) Para [TBAF] = [**6**] e [TBAF] = 2 x [**6**], não há diminuição nem deslocamento na banda característica do fenolato até 30 minutos depois da adição. Para concentrações maiores de TBAF ocorre uma diminuição de intensidade da banda do

fenolato. (iii) Os espectros possuem a mesma aparência quando se borbulha argônio no solvente antes dos experimentos. (iv) Quando se realiza o experimento em uma solução 1 M de água em THF, a absorção característica do fenolato não mostra alteração. Portanto, nesta concentração de água, não ocorre a protonação do fenolato para o fenol correspondente. (v) Quando se adiciona água a uma solução do fenolato **5**$^-$ (2,5 $10^{-5}$ M), observa-se uma leve diminuição de intensidade na banda do fenolato somente a partir de [$H_2O$] > 5 $10^{-2}$ M, correspondente a uma diminuição da absorbância menor do que 8%. Portanto, o fenolato formado nestas condições de reação parece estável e não sujeito à protonação por traços de água. Mesmo com grande quantidade de água em solução (100 µL em 3 mL, ou 3,33%), a adição de TBAF à solução de fenol protegido gera o fenolato, em mais de 50% do esperado. Deve-se mencionar ainda que soluções de TBAF 1 mM em THF não mostram absorção significativa em comprimentos de onda maiores do que 275 nm (Figura 22).

Cinéticas com quantidades equimolares de **4** e TBAF, ou com excesso de TBAF, mostram um aumento instantâneo da absorbância no comprimento de onda de absorção do fenolato e não mostram mais variação significativa de absorbância (< 1%), indicando que a desproteção com TBAF ocorre de maneira praticamente instantânea. Além disso, as bandas de absorção dos fenolatos **4**$^-$ **e 5**$^-$ não decrescem significativamente até 30 minutos após a desprotonação (< 5%).

Foram feitos experimentos em absorção, com os três diferentes fenolatos, onde se variou a concentração de TBAF. Pode-se perceber um aumento de intensidade na banda relativa ao fenolato, ao mesmo tempo em que ocorre a diminuição da banda referente ao fenol (protegido com o grupo *t*-butildimetilsilila),

atingindo um máximo para concentrações equimolares (Figuras 22, 23 e 24). Estes fatos indicam que o fluoreto reage estequiometricamente com o silil éter na reação de desproteção.

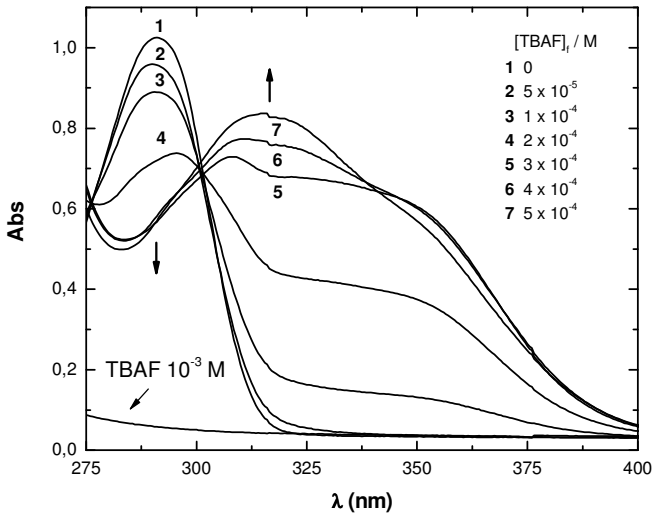



**Figura 22:** Variação na absorbância de uma solução 5 10$^{-4}$ M de 3-*t*-butildimetilsilanil-oxifenilmetanoato de metila (**6**) em THF a medida que se adiciona fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF).

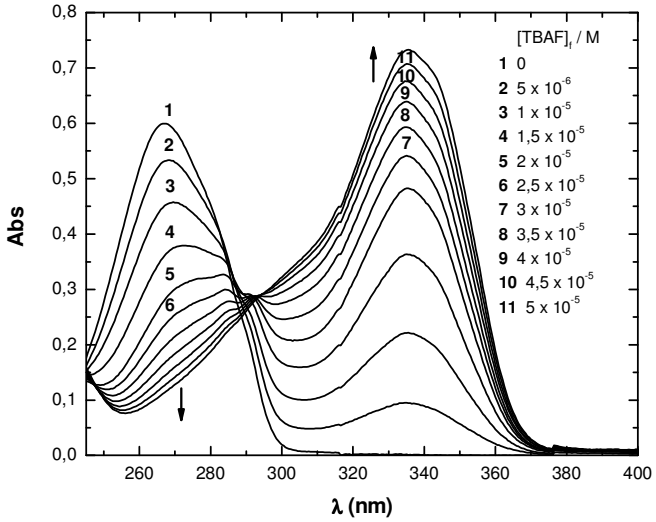



**Figura 23:** Variação na absorbância de uma solução 5 10$^{-5}$ M de 4-*t*-butildimetilsilanil-oxifenilbenzaldeido (**5**) em THF, a medida que se adiciona TBAF.

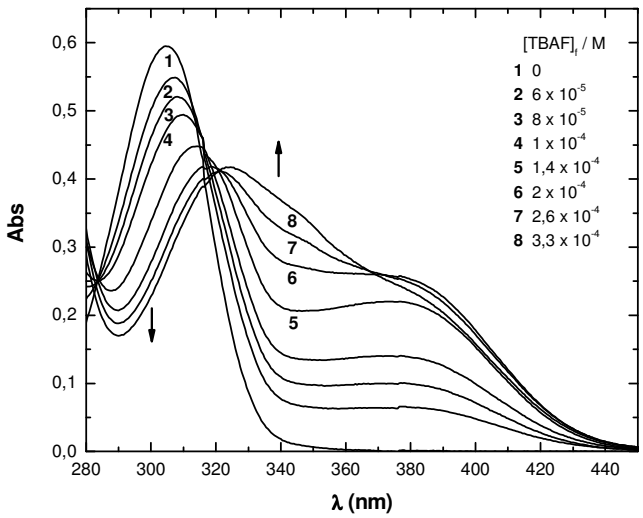



**Figura 24:** Variação na absorbância de uma solução 3 $10^{-4}$ M de 3-*t*-butildimetilsilanil-oxifenilbenzaldeido (**4**) em THF, a medida que se adiciona TBAF.

Após a caracterização do sistema de desproteção pelos experimentos de absorção pode-se constatar o seguinte: (i) utilizando-se THF como solvente em 25 $^{o}$C, TBAF reage de maneira instantânea e estequiométrica com os três silil éteres estudados, levando à formação dos correspondentes íons fenolato; (ii) estes fenolatos permanecem estáveis em solução durante ao menos 30 min, não sofrendo oxidação perceptível pelo oxigênio dissolvido no solvente; (iii) a protonação dos fenolatos ocorre somente na presença de grandes quantidades de água (> 50 mM), ou seja um excesso de 3 ordens de grandeza em relação à concentração do fenolato. Tendo isto em vista, podemos constatar que é possível formar os fenolatos por desproteção dos correspondentes silil éteres, aqueles são suficientemente estáveis em solução nestas condições experimentais e podem agir como ativadores na decomposição catalisada dos peróxidos. Como o íon fluoreto não age como catalisador nesta reação, mas é usado de maneira estequiométrica, este não permanece livre em solução (devido à formação de $FSiR_3$). Este fato é importante devido a uma possível decomposição do peróxido por fluoreto [108].

### *3.6.1. Estudo Cinético da Decomposição Catalisada por Fenolatos do Peróxido de Difenoíla*

Os estudos da decomposição de peróxidos catalisada por fenolatos, foram iniciados com o peróxido de difenoíla, numa tentativa de se estabelecer melhor as condições e o comportamento do sistema, já que este peróxido é menos instável do que as dioxetanonas. Em um primeiro momento, as concentrações de peróxido, fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) e de fenolato, foram estimadas com base nos experimentos anteriores de decomposição de peróxidos com ativadores convencionais nesse tipo de estudo (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos). Foram feitos testes com DMSO anidro como solvente, mas devido tanto a problemas de solubilidade quanto de intensidade de emissão, o solvente que se mostrou mais adequado foi THF 99,9% Aldrich ou THF grau HPLC da Acros Organics. Além disso, o uso de THF permite a comparação com resultados anteriores do grupo, realizados neste mesmo solvente sobre a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituidos. [105, 109]

Inicialmente verificou-se a cinética de emissão na adição do peróxido de difenoíla (1 $10^{-3}$ M) à mistura de 3-*t*-butildimetilsilaniloxifenilmetanoato de metila (**6**, 0,1 mM) e diferentes concentrações de TBAF, em THF a 25 $^{o}$C. A intensidade inicial de emissão mostra um aumento aparentemente linear com o aumento da concentração do TBAF até 0,1 mM, resultando em uma curva de saturação para concentrações maiores (Figura 25). Este fato, é compatível com a observação anterior que o fluoreto reage de maneira estequiométrica e instantânea com os silil éteres, produzindo os correspondentes fenolatos (Figuras 22, 23 e 24). O leve aumento da intensidade para [TBAF] > 0,1 mM pode ser devido a inexatidões

das concentrações das soluções estoque utilizadas, principalmente da solução de TBAF em THF que é utilizada conforme recebida pelo fabricante. Da mesma maneira, a área abaixo da curva de emissão, que corresponde ao rendimento quântico da reação, mostra uma curva de saturação com uma parte linear em baixas [TBAF] até cerca de quantidades equimolares com as do fenolato protegido (Figura 26).

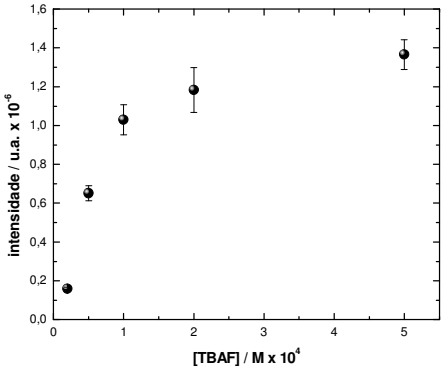



**Figura 25**: Dependência da intensidade inicial de emissão com a [TBAF], de 3-*t*-butildimetilsilaniloxifenilmetanoato de metila (1 $10^{-4}$ M) e TBAF, após adição do peróxido de difenoíla(1 $10^{-3}$ M).

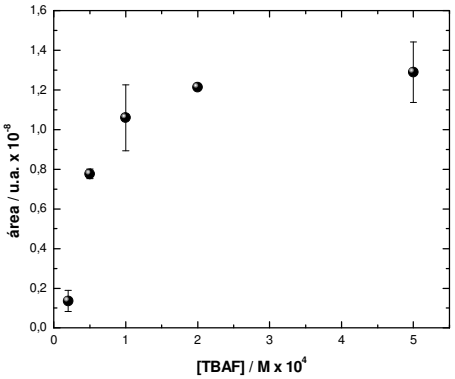



**Figura 26**: Dependência da área abaixo da curva de emissão com a [TBAF], de 3-*t*-butildimetilsilaniloxifenilmetanoato de metila (1 $10^{-4}$ M) e TBAF, após adição do peróxido de difenoíla (1 $10^{-3}$ M).

As constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) mostram-se linearmente dependentes da concentração de TBAF adicionada e com isso da concentração do fenolato gerado na solução (Figura 27). Observa-se que os valores de $k_{obs}$ obtidos para os diferentes fenolatos ativadores são consideravelmente diferentes, entretanto, as inclinações das correlações lineares obtidas em cada caso mostram diferenças menores. A partir dos gráficos obtiveram-se as constantes de velocidade de decomposição unimolecular ($k_1$) e catalisada ($k_{cat}$) (Tabela 14).

Os valores de $k_1$ mostram-se consideravelmente diferentes para as três séries de experimentos, tendo uma variação de uma ordem de grandeza (Tabela 14). Este

resultado surpreendente demonstra a sensibilidade do sistema em estudo, mesmo se tratando aqui do peróxido de difenoíla, o peróxido mais estável dos três estudados. Por outro lado, os valores da constante catalítica mostram pouca variação com a natureza do fenolato utilizado, a maior constante é observada para o fenolato $4^-$, os valores para os outros dois fenolatos sendo aproximadamente a metade deste valor (Tabela 14).

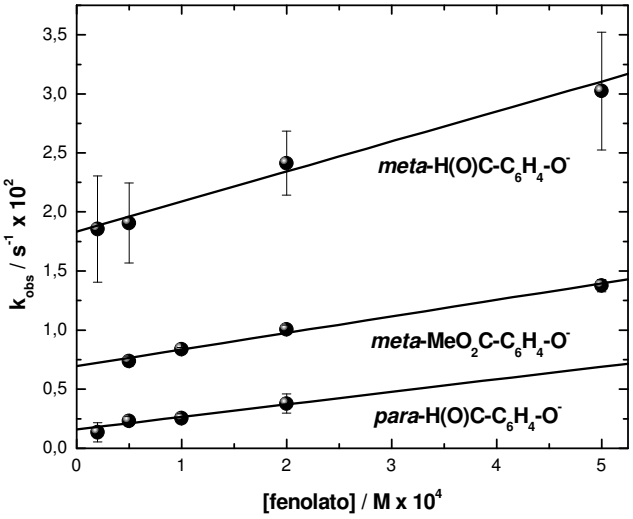



**Figura 27:** Dependência das constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) com a [ativador], para os três diferentes fenolatos utilizados neste trabalho, na reação com o peróxido de difenoíla (1 $10^{-3}$ M), em THF a 25°C.

**Tabela 14:** Constantes de velocidade obtidas na reação do peróxido de difenoíla (1 $10^{-3}$ M) com diferentes fenolatos.

| ACT | $k_1$ / $s^{-1}$ | $k_{cat}$ / $M^{-1}$ $s^{-1}$ |
|---|---|---|
| $4^-$ | (1,83 ± 0,27) $10^{-2}$ | 25,4 ± 12,1 |
| $5^-$ | (1,58 ± 0,49) $10^{-3}$ | 10,6 ± 5,3 |
| $6^-$ | (6,95 ± 0,21) $10^{-3}$ | 14,0 ± 1,3 |

As integrais abaixo das curvas cinéticas (áreas) foram determinadas por integração numérica, transformadas em unidades absolutas (Einstein - E) com o fator de calibração do padrão luminol ($F_{CF}$) e corrigidos pelo fator de sensibilidade da fotomultiplicadora do sistema de contador de fótons ($F_{SF}$). Para os cálculos dos

rendimentos quânticos singlete (Equação 12), foram ainda determinados os rendimentos quânticos de fluorescência das espécies emissoras fenolatos $4^-$ e $5^-$ em condições experimentais equivalentes as usadas nos experimentos de decomposição catalisada do peróxido de difenoíla, utilizando-se sulfato de quinino como padrão. Para o rendimento quântico $\phi_F$ do fenolato $6^-$ foi utilizado o valor relatado na literatura (Tabela 15).

**Tabela 15:** Rendimentos quânticos de fluorescência ($\phi_F$) e máximos de absorção ($\lambda_{max}^{abs}$) e emissão ($\lambda_{max}^{fl}$) para os fenolatos **4⁻**, **5⁻** e **6⁻** utilizados neste trabalho.

| fenolato | $\lambda_{max}^{abs}$ / nm | $\lambda_{exc}$ / nm (A)[c] | $\lambda_{max}^{fl}$ / nm | $\phi_F$ |
|---|---|---|---|---|
| **$4^-$** [a] | 330 | 365 (0,0876) | 500 | $(1,95 \pm 0,10)\ 10^{-2}$ |
| **$5^-$** [b] | 336 | 336 (0,0813) | 370 | $(2,84 \pm 0,12)\ 10^{-4}$ |
| **$6^-$** | 317 | [d] | 460 | $0,230 \pm 0,015$ [e] |

Aparelho: Hitachi F-4500. [a] Fenda de excitação = 10 nm, fenda de emissão = 10 nm, tensão = 700 V, velocidade de varredura = 240 nm/min; [b] Fenda de excitação = 10 nm, fenda de emissão = 10 nm, tensão = 950 V, velocidade de varredura = 240 nm/min; [c] $\lambda_{exc}$: comprimento de onda de excitação, A: absorbância da amostra no comprimento de onda de excitação; [d] não disponível na literatura [55]; [e] [55].

Com os rendimentos quânticos dos fenolatos determinados foi possível calcular os rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) e os respectivos rendimentos do caminho catalítico ($\phi_S^{cat}$) que considera a fração do peróxido que sofre decomposição catalisada pelo ACT ($P^{cat}$). Observa-se que os rendimentos $\phi_S^{cat}$ encontram-se na ordem de grandeza de $10^{-6}$ E $mol^{-1}$ com o fenolato **$6^-$** como ativador e na ordem de grandeza de $10^{-3}$ E $mol^{-1}$ com o fenolato **$5^-$** como ativador (Tabela 16). Os valores de rendimentos quânticos de quimi-excitação não foram determinados com o fenolato **$4^-$** como ativador, pois não foi possível efetuar a calibração do luminômetro utilizado nesses experimentos com o padrão luminol, além disso a curva de eficiência quântica da fotomultiplicadora não é disponível para

este instrumento e com isso o fator de sensibilidade da fotomultiplicadora ($F_{FS}$) não é conhecido.

**Tabela 16:** Rendimentos quânticos de quimi-excitação, e do caminho catalisado, na reação do peróxido de difenoíla (**1**) com fenolatos.

| ACT | [ACT] / M | $\phi_S$ / E mol$^{-1}$ | $P^{cat}$ / % | $\phi_S^{cat}$ / E mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| **6$^-$** | 5 10$^{-5}$ | (4,30 ± 0,46) 10$^{-8}$ | 9,15 | (4,70 ± 0,50) 10$^{-7}$ |
| | 1 10$^{-4}$ | (7,88 ± 1,07) 10$^{-8}$ | 16,8 | (4,69 ± 0,64) 10$^{-7}$ |
| | 2 10$^{-4}$ | (8,92 ± 1,28) 10$^{-8}$ | 28,7 | (3,11 ± 0,45) 10$^{-7}$ |
| | 5 10$^{-4}$ | (7,70 ± 0,55) 10$^{-8}$ | 50,2 | (1,53 ± 0,11) 10$^{-7}$ |
| **5$^-$** | 2 10$^{-5}$ | (2,93 ± 0,92) 10$^{-5}$ | 11,8 | (2,48 ± 0,78) 10$^{-4}$ |
| | 5 10$^{-5}$ | (6,88 ± 0,12) 10$^{-5}$ | 25,1 | (2,74 ± 0,05) 10$^{-4}$ |
| | 1 10$^{-4}$ | (1,95 ± 0,12) 10$^{-4}$ | 40,2 | (4,85 ± 0,30) 10$^{-4}$ |
| | 2 10$^{-4}$ | (9,65 ± 0,66) 10$^{-5}$ | 57,3 | (1,68 ± 0,11) 10$^{-4}$ |

### *3.6.2. Estudo Cinético da Decomposição Catalisada por Fenolatos da Spiro-adamantil α-peróxi lactona*

A *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**) mostra decomposição catalisada na presença dos fenolatos **4$^-$**, **5$^-$** e **6$^-$**, gerados a partir dos correspondentes trialquilsilil éteres **4**, **5** e **6**, e a cinética pode ser observada pela intensidade de emissão com o auxílio do contador de fótons. Para a geração do fenolato correspondente são utilizadas concentrações estequiométricas entre o silil éter e TBAF. A intensidade de emissão na presença do fenolato mostrou-se ao menos uma ordem de grandeza maior do que a da decomposição unimolecular (Figuras 28, 29 e 30).

Contrariamente ao que foi observado com os hidrocarbonetos poli-condensados, a constante de velocidade observada da decomposição do peróxido, mostra dependência com a concentração do fenolato, e da regressão linear (Figura 31) é possível obter os valores para a constante catalítica bimolecular ($k_{cat}$) e para a decomposição unimolecular ($k_1$) (Tabela 17).

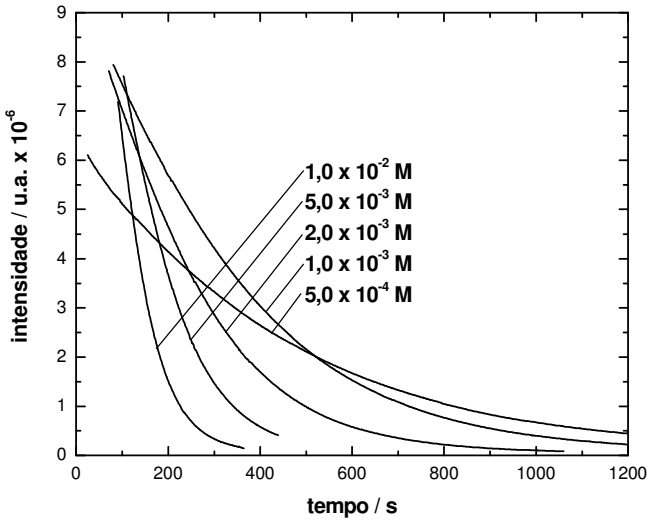



**Figura 28:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão na reação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (3,7 $10^{-5}$ M) com diferentes concentrações de **6**$^{-}$ a 25°C. Aparelho: contador de fótons. Tensão = 1100 V.

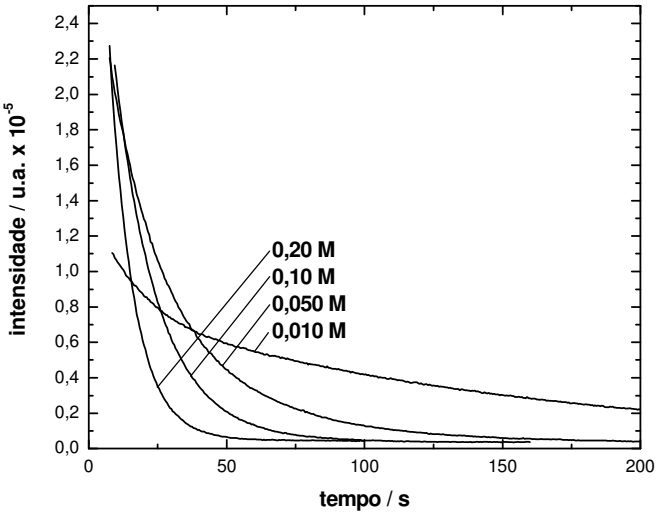



**Figura 29:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão na reação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (5,8 $10^{-5}$ M) com diferentes concentrações de **5**$^{-}$ a 25°C. Aparelho: contador de fótons. Tensão = 1100 V.

A decomposição da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**) com **4**$^{-}$ apresentou problemas, já que, na faixa de concentração utilizada, a emissão direta (da decomposição unimolecular do peróxido) era de intensidade comparável à que se observava na presença deste fenolato. Assim, a estratégia para separar a emissão proveniente da 2-adamantanona em 420 nm (formado no estado excitado singlete

na decomposição unimolecular da α-peróxi lactona) [110] da emissão proveniente do fenolato **4**$^-$ com $\lambda_{max}^{fl}$ = 500 nm, foi a utilização de filtros de corte. Existem filtros de corte para determinados comprimentos de onda, abaixo do qual a transmitância é igual a zero, e acima do qual a transmitância é cerca de 90% (Figura 32).

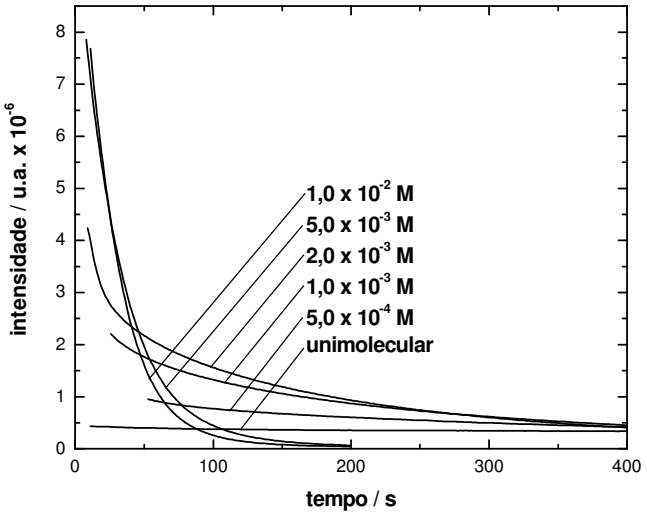



**Figura 30:** Curvas cinéticas de intensidade de emissão na reação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (5,8 10$^{-5}$ M) com diferentes concentrações de **4**$^-$ a 25°C. Aparelho: contador de fótons.. Tensão = 1100 V, na presença do filtro de corte 515.

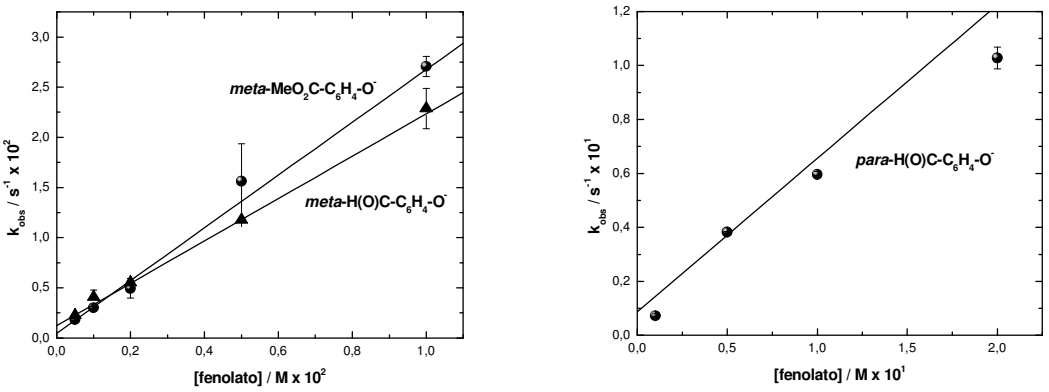



**Figura 31:** Dependência das constantes de velocidade observadas ($k_{obs}$) com a [fenolato], na decomposição catalisada da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**).

A partir de experimentos com os filtros foi possível verificar que o uso do filtro 515 proporciona uma diferença de intensidade de uma a duas ordens de grandeza entre a emissão devida ao *meta*-fenolato **4**$^-$ e as outras emissões possíveis do sistema (inclusive da decomposição unimolecular).

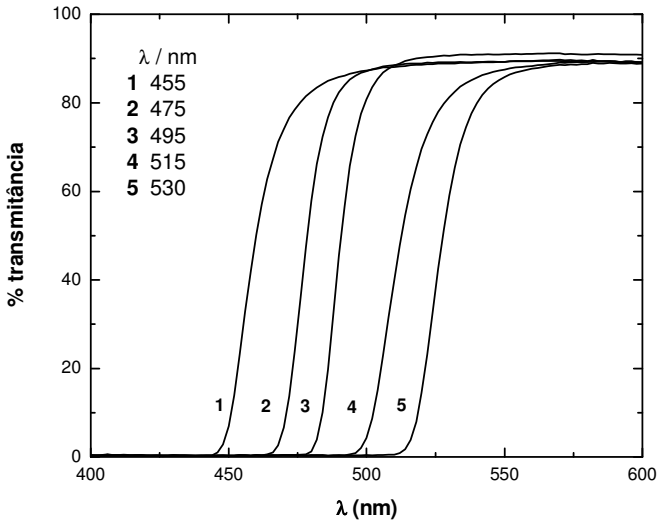



**Figura 32:** Espectro de transmitância para uma série de filtros do tipo *cut-off*.

O espectro de quimiluminescência da reação apresenta um máximo de emissão em torno de 500 nm, coincidente com o espectro de fluorescência de **4**$^-$, indicando assim ser esta última a espécie emissora (Figura 33).

Foi possível observar a cinética da decomposição da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**) catalisada por **4**$^-$ utilizando-se o filtro de corte 515 nm. Nestas condições observa-se uma dependência linear entre o $k_{obs}$ e a concentração do fenolato (Figura 31), da qual se obtém os parâmetros cinéticos $k_{cat}$ e $k_1$ (Tabela 17). Por outro lado, a 1,2-dioxetanona mostra também decomposição catalisada pelo *para*-fenolato **5**$^-$, porém, devido ao baixo rendimento quântico de fluorescência deste fenolato, a intensidade da emissão direta (na ausência do fenolato) possui valores próximos aos

da observada na reação catalisada. Neste caso, não foi possível a utilização de filtros de corte já que a emissão de fluorescência a partir do **5**$^-$ ($\lambda_{max}^{fl}$ = 370 nm) ocorre em comprimento de onda mais baixo que a da 2-adamantanona ($\lambda_{max}^{fl}$ = 420 nm). Mesmo assim foi possível observar a cinética da decomposição do peróxido com este fenolato, na qual o $k_{obs}$ mostra dependência linear com a [fenolato] (Figura 31), resultando nos parâmetros cinéticos $k_{cat}$ e $k_1$ (tabela 17).

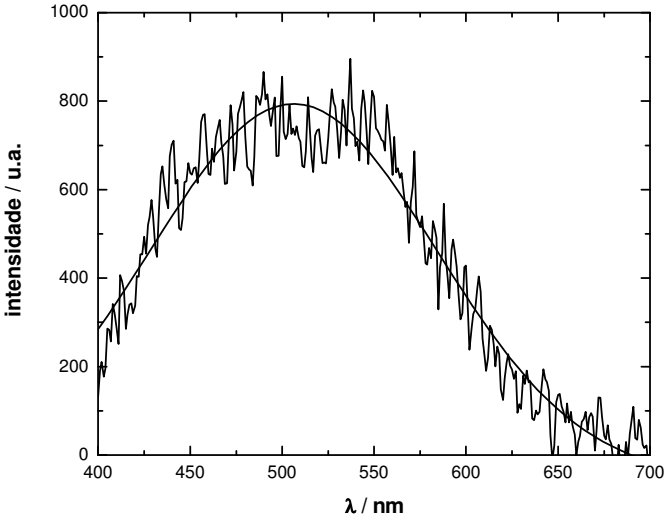



**Figura 33:** Espectro de quimiluminescência para a reação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**) (3,6 $10^{-4}$ M) com **4**$^-$ (1,0 $10^{-2}$ M). Aparelho: SPEX –FLUOROLOG 1681. Condições: fenda de excitação = 8 nm, fenda de emissão = 8 nm, tensão = 950 V.

**Tabela 17:** Constantes de velocidade obtidas na reação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**) com fenolatos.

| ACT | $k_1$ / $s^{-1}$ | $k_{cat}$ / $M^{-1}$ $s^{-1}$ |
|---|---|---|
| **4**$^-$ | (1,22 ± 0,04) x $10^{-3}$ | 2,11 ± 0,02 |
| **5**$^-$ | (8,71 ± 0,67) x $10^{-3}$ | 0,569 ± 0,0127 |
| **6**$^-$ | (4,59 ± 1,07) x $10^{-4}$ | 2,63 ± 0,10 |

Dos resultados obtidos com o fenolato **6**$^-$ foi possível calcular os rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) em cada concentração do ativador, utilizando-se as integrais abaixo das curvas de emissão, corrigidos pelos fatores da fotomultiplicadora do

contador de fótons, considerando-se o rendimento quântico de fluorescência ($\phi_{FL}$) do fenolato (Tabela 15).

A partir dos valores de $\phi_S$ foram obtidos os rendimentos quânticos singlete do caminho catalítico ($\phi_S^{cat}$), os quais representam os rendimentos obtidos daquela fração do peróxido que interagiu com o ativador fenolato, descontando desta maneira a fração do peróxido que sofreu decomposição unimolecular nestas condições experimentais. Os valores de $\phi_S^{cat}$ são obtidos a partir do cálculo da contribuição do caminho catalítico para a reação total ($P^{cat}$), utilizando-se as constantes cinéticas $k_1$ e $k_{cat}$ (Tabela 18).

**Tabela 18:** Rendimentos quânticos de quimi-excitação ($\phi_S$), e do caminho catalisado ($\phi_S^{cat}$), na reação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**) com fenolatos.[a]

| ACT | [ACT] / mM | $P^{cat}$ | $\phi_S$ / E mol$^{-1}$ | $\phi_S^{cat}$ / E mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 0,5 | 46,4 | (9,31 ± 0,65) $10^{-4}$ | (2,01 ± 0,14) $10^{-3}$ |
| | 1,0 | 63,4 | (1,29 ± 0,02) $10^{-3}$ | (2,04 ± 0,04) $10^{-3}$ |
| **4**$^-$ | 2,0 | 77,6 | (1,17 ± 0,15) $10^{-3}$ | (1,50 ± 0,19) $10^{-3}$ |
| | 5,0 | 89,6 | (1,13 ± 0,10) $10^{-3}$ | (1,26 ± 0,11) $10^{-3}$ |
| | 10 | 94,5 | (1,21 ± 0,12) $10^{-3}$ | (1,28 ± 0,13) $10^{-3}$ |
| | 0,5 | 74,1 | (3,34 ± 0,23) $10^{-6}$ | (4,51 ± 0,31) $10^{-6}$ |
| | 1,0 | 85,1 | (3,24 ± 0,43) $10^{-6}$ | (3,80 ± 0,51) $10^{-6}$ |
| **6**$^-$ | 2,0 | 92,0 | (3,11 ± 0,40) $10^{-6}$ | (3,38 ± 0,44) $10^{-6}$ |
| | 5,0 | 96,6 | (2,84 ± 0,58) $10^{-6}$ | (2,94 ± 0,60) $10^{-6}$ |
| | 10 | 98,3 | (3,69 ± 0,34) $10^{-6}$ | (3,76 ± 0,35) $10^{-6}$ |

[a] A porcentagem do caminho catalítico para cada [fenolato] foi calculada utilizando-se as constantes de velocidade $k_1$ e $k_{cat}$ e a [fenolato] (Tabela 17). Os rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) foram obtidos das áreas abaixo das curvas de emissão, transformados em valores absolutos com o fator de correção luminol ($F_{CF}$), corrigidos pelo fator de sensibilidade da fotomultiplicadora com o comprimento de onda de emissão ($F_{SF}$) e correlacionados com a concentração inicial do peróxido. Para o caso do fenolato **4**$^-$ foi ainda utilizado o fator de correção $F_{515}$ = 2,27, que considera que somente parte da emissão foi observada devido ao uso do filtro (*vide* Parte Experimental e texto abaixo). Os rendimentos quânticos do caminho catalítico ($\phi_S^{cat}$) foram calculados a partir de $\phi_S$ considerando-se a porcentagem do caminho catalítico ($P^{cat}$).

Os rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) em cada concentração do ativador podem ser obtidos também para o fenolato **4**$^-$ a partir das integrais abaixo das curvas de emissão, entretanto, como nestes experimentos foi utilizado o filtro de

corte 515 nm, além dos fatores de correção da fotomultiplicadora do contador de fótons e $\phi_{FL}$ do fenolato, há a necessidade do uso de um fator de correção para o filtro 515 nm ($F_{515}$). Este fator $F_{515}$ é obtido pela determinação da área relativa do espectro de fluorescência do fenolato (que é equivalente ao espectro de quimiluminescência do sistema) acima de 515 nm (que constitui a parte da emissão espectral que incide na fotomultiplicadora na presença do filtro 515 nm) Esta área relativa foi determinada como sendo 49,6 % da área espectral total por integração numérica do espectro de emissão a partir de 515 nm, em comparação com a área total. Considerando-se ainda que a transmitância do filtro 515 nm acima deste comprimento de onda é de somente 89 %, obtém-se o fator de correção $F_{515}$ = 2,27, pelo qual os valores absolutos de emissão total de luz devem ser multiplicados para a obtenção dos rendimentos quânticos (Tabela 18). Os valores obtidos para $\phi_S$ e $\phi_S^{cat}$, estes últimos calculados somente para a fração do peróxido que sofre decomposição catalisada (vide acima), são na ordem de grandeza de $\phi_S \approx \phi_S^{cat} \approx 10^{-3}$ E / mol, ou seja, duas a três ordens de grandeza maiores que os valores obtidos para o correspondente fenolato do éster benzóico (Tabela 18).

Não foi possível determinar o rendimento quântico singlete da *spiro*-adamantil $\alpha$-peróxi lactona (**3**) com o **5**$^-$, devido ao seu baixo rendimento de fluorescência (Tabela 18), aliado ao fato de que para este fenolato, o comprimento de onda de emissão máximo ser localizado em $\lambda_{max}^{fl}$ = 370 nm, fato que impossibilita separar por meio de filtros esta emissão da emissão de fluorescência da 2-adamantanona ($\lambda_{max}^{fl}$ = 420 nm), proveniente da decomposição unimolecular do peróxido.

# 4. Discussão

Para os estudos mecanísticos deste trabalho houve a necessidade de sintetizar os peróxidos cíclicos: peróxido de difenoíla (**1**), dimetil-1,2-dioxetanona (**2**) e *spiro*-adamantil $\alpha$-peróxi lactona (**3**). Apesar de todas as dificuldades inerentes à preparação e manipulação desses compostos, todos os produtos foram obtidos em um grau de pureza satisfatória e completamente caracterizados utilizando-se principalmente ressonância magnética nuclear à baixa temperatura. No caso da dimetil-1,2-dioxetanona, foi necessária a sua preparação diretamente em clorofórmio deuterado para obtenção do espectro de RMN.

Deve-se destacar que após a primeira síntese de uma $\alpha$-peróxi lactona, a *t*-butil-1,2-dioxetanona, no grupo do Prof. W. Adam em 1972 [10], apenas três grupos de pesquisa (dos Profs. W. Adam, G. B. Schuster e N. J. Turro) efetuaram a síntese e estudo desta classe de compostos, apesar destes peróxidos cíclicos serem considerados bons modelos para transformações bioluminescentes [26, 111, 112] e terem sido fundamentais para o desenvolvimento do mecanismo CIEEL [19]. Isto se deve ao fato das dificuldades sintéticas e instabilidade.

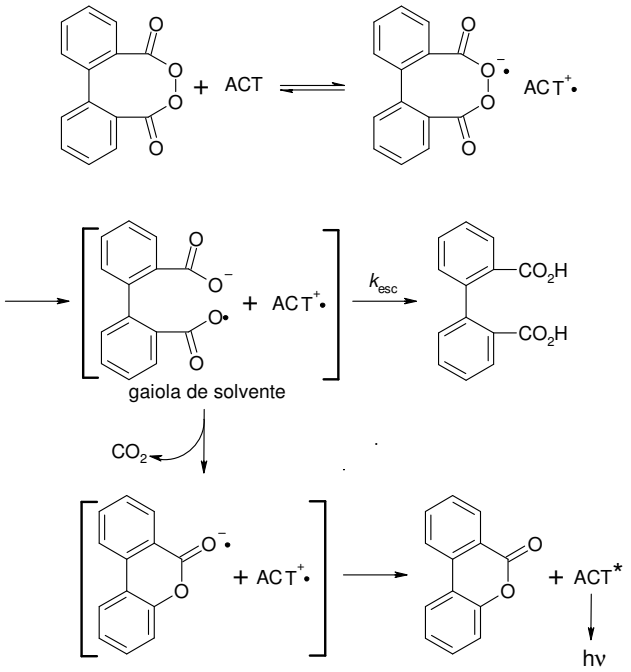
A compilação dos resultados obtidos a partir das cinéticas de emissão na decomposição catalisada do peróxido de difenoíla (**1**) com perileno e rubreno como ativadores em alguns solventes mostra que há diferenças consideráveis nas constantes de decomposição unimolecular ($k_1$), sendo que o peróxido parece ser mais estável em THF e menos estável em difenilmetano (Tabela 19). Os valores de $k_{cat}$ são geralmente maiores para catálise com rubreno, conforme esperado pelo seu menor potencial de oxidação, conforme pode ser visto em THF onde foram obtidos valores para os dois ativadores. Entretanto, os valores de $k_{cat}$ para perileno em

diclorometano e rubreno em THF mostram-se muito similares, indicando um efeito significativo do solvente, o qual deve depender tanto da polaridade quanto da viscosidade. Por outro lado, os valores para $\phi_S^{cat}$ mostram uma diferença de duas ordens de grandeza o que também demonstra a complexidade do sistema (Tabela 19).

**Tabela 19:** Constantes de velocidade e rendimentos quânticos médios do caminho catalisado, para a decomposição do peróxido de difenoíla em diversos solventes e ativadores.

| Solvente | Ativador | $k_1$ / $s^{-1}$ x $10^4$ | $k_{cat}$ / $M^{-1}s^{-1}$ | $\phi_S^{cat}$ / E $mol^{-1}$ x $10^3$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_2Cl_2$ | Perileno | 6,50 ± 0,23 | 1,32 ± 0,01 | 0,0332 ± 0,0022 |
| $\phi CH_3$ | Rubreno | 6,91 ± 0,18 | 3,15 ± 0,05 | 0,809 ± 0,050 |
| $CH_2\phi_2$ | Rubreno | 10,9 ± 1,8 | 5,33 ± 0,24 | 1,14 ± 0,05 |
| THF [a] | Perileno | 1,90 ± 0,03 | 0,082 ± 0,003 | 0,183 ± 0,079 |
| THF [b] | Rubreno | 4,68 ± 0,21 | 1,24 ± 0,06 | 2,11 ± 0,24 |

Todos os experimentos no aparelho Varian Cary Eclipse. Condições: [a] fenda = 20 nm, tensão = 800 V; [b] fenda = 20 nm, tensão = 600 V.




**Esquema 18:** Mecanismo CIEEL para o peróxido de difenoíla mostrando a partir da gaiola de solvente as alternativas que levam à produtos no estado fundamental ($k_{esc}$) e a produtos no estado excitado [113].

Pode-se dizer que mesmo que seja pequeno, um aumento na viscosidade influencia o rendimento quântico singlete, favorecendo a formação de estados

excitados do ativador através da diminuição da probabilidade de difusão das espécies através da gaiola de solvente ($k_{esc}$), assim as chances de se gerar estados excitados através da reação de aniquilamento tornam-se maiores (Esquema 18). Surpreendentemente, Schuster observou que em éter dietílico, um solvente de baixa constante dielétrica e baixa viscosidade, foram obtidos os maiores rendimentos quânticos singlete [113]. Assim, pode-se afirmar que as variáveis constante dielétrica e viscosidade não são as únicas a influenciar a formação de estados excitados. Segundo Adam [55] deve-se usar solventes polares para facilitar a formação dos pares iônicos, porém, a polaridade deve ser de média a baixa para evitar a separação destes pares, a qual não levaria à formação de estados eletronicamente excitados. Além disso, o uso de solventes próticos deve ser evitado para se excluir a formação de ligações de hidrogênio, as quais poderiam levar a uma diminuição do rendimento de quimi-excitação. De acordo com a Teoria de Marcus para reações de transferência de elétron [70-73], além da energia livre para a transferência de elétron ($\Delta G^0$), há também a barreira de ativação "intrínseca" $\Delta G_0$* (Equação 16). Costuma-se associar tal barreira de ativação com mudanças nos comprimentos de ligação e com a reorganização do solvente. Na maioria dos casos, em reações de transferência de elétron entre moléculas orgânicas em solução, a energia de reorganização associada com a camada de solvatação é considerada o termo mais importante [73]. Essa energia reflete mudanças na polarização de moléculas de solvente durante a reação [70, 114].

$$\Delta G^*_{BET} = \Delta G^*_0 \left( 1 + \frac{\Delta G^0}{4\Delta G^*_0} \right)^2$$

**Equação 16**

$$\Delta G_0^* = \frac{e^2}{4}\left(\frac{1}{2r_D} + \frac{1}{2r_A} - \frac{1}{r_{DA}}\right)\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

e = carga do elétron
$r_D$ e $r_A$ = raio do doador e do aceptor de elétron
$r_{DA}$ = diâmetro de colisão
ε = constante dielétrica do solvente
n = índice de refração

**Equação 17**

A partir da fórmula para cálculo da barreira de ativação intrínseca (Equação 17), pode-se perceber que uma variação no solvente pode afetar o processo de transferência de elétron através de mudanças na energia de reorganização, especialmente quando os valores de ($1/n^2 - 1/\varepsilon$) diferem significativamente para os solventes. Assim, para se efetuar um estudo do efeito da viscosidade do solvente sobre os parâmetros de quimi-excitação em um sistema binário de solventes, o valor do termo composto pela constante dielétrica e índice de refração deve ser aproximadamente o mesmo para os dois solventes escolhidos. Nessa situação, o efeito observado nos rendimentos quânticos singlete deve ser devido apenas à mudança de viscosidade do sistema. Os estudos iniciais utilizavam uma mistura de benzeno e difenilmetano, no entanto, neste trabalho utilizou-se uma mistura de tolueno e difenilmetano mantendo-se os valores ($1/n^2 - 1/\varepsilon$) dentro da mesma ordem de grandeza (Tabela 20). A mistura tolueno/difenilmetano já foi utilizada também em estudos do efeito da gaiola do solvente sobre os rendimentos quânticos singlete na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos, obtendo-se resultados similares aos relatados para o sistema benzeno/difenilmetano [84].

**Tabela 20:** Propriedades físicas dos solventes utilizados no estudo da viscosidade. [a]

| solvente | η / mPa s [b] | ε | $n_D^{20}$ | $(1/n^2 - 1/\varepsilon)$ |
|---|---|---|---|---|
| benzeno | 0,604 | 2,283 [d] | 1,501 | 0,006 |
| tolueno | 0,560 | 2,379 [e] | 1,496 | 0,03 |
| difenilmetano | 2,64 [c] | 2,540 [f] | 1,577 [g] | 0,008 |

[a] todos os valores [115], exceto quando indicado; [b] todos os valores à 25°C; [c] [84]; [d] 293,2 K; [e] 296,35 K; [f] 303,2 K; [g] fornecido pelo fabricante (Aldrich).

No caso do peróxido de difenoíla, a mudança do solvente de tolueno para difenilmetano leva a um aumento de 1,3 vezes no rendimento quântico singlete da decomposição do peróxido catalisada por rubreno, enquanto que na literatura [55] para o *spiro*-adamantil dioxetano **I** há relatado um aumento de 2,5 vezes. Isto é um fato surpreendente, já que o sistema composto de peróxido de difenoíla/ativador, pelo fato de ser intermolecular (a retrotransferência de elétron só pode ocorrer de maneira intermolecular) deveria estar mais sujeito à variação da viscosidade do meio. Estes resultados devem ser interpretados com muito cuidado devido ao fato de se tratar de sistemas extremamente sensíveis a interferência de quantidades mínimas de impurezas. Tendo isso em vista, poder-se-ia em primeiro instante suspeitar que em difenilmetano fossem obtidos rendimentos $\phi_S$ mais baixos devido a impurezas presentes neste solvente, incluindo impurezas ácidas, conforme já observado na literatura [84]. Entretanto, no nosso grupo de pesquisa estudou-se o efeito da viscosidade sobre a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos utilizando este solvente e reproduzindo os resultados obtidos pela literatura com o dioxetano **I** [84]. Como o procedimento da purificação do difenilmetano usado no presente trabalho foi o mesmo que nos estudos anteriores do grupo, parece-nos pouco provável um efeito de impurezas explicar os rendimentos surpreendentemente baixos obtidos neste solvente. Além disso, o mesmo sistema de solventes foi utilizado para o estudo do efeito da viscosidade sobre o $\phi_S$ na reação peróxi-oxalato, um sistema CIEEL intermolecular de alta eficiência [104], tendo obtido um aumento no $\phi_S$ de até dez vezes para difenilmetano em relação ao sistema em tolueno [97]. Em vista do exposto acima, nos parece pouco provável se tratar de um artefato experimental em nossos resultados obtidos, que aparentemente demonstram a

ausência de um efeito de gaiola de solvente sobre os $\phi_S$ na decomposição do peróxido de difenoíla catalisada por rubreno.

Uma possível interpretação, apesar de altamente tentativa, para os fatos experimentais seria que os resultados obtidos com os sistemas de solvente tolueno/difenilmetano e benzeno/difenilmetano não são primordialmente causados por um efeito de viscosidade, seja este descrito pelo modelo difusional ou friccional, mas outros parâmetros destes solventes poderão causar os efeitos observados experimentalmente. Um parâmetro de solvente até então ainda não considerado neste contexto na literatura é a polarizibilidade, a qual varia consideravelmente de benzeno e tolueno para difenilmetano, tendo valores iguais a 10,44, 12,40 e 21,90 $Å^3$ para benzeno, tolueno e difenilmetano, respectivamente [116]. Esta hipótese foi levantada recentemente no nosso grupo de pesquisa, porém, encontra-se ainda em fase de avaliação [117]. No contexto desta hipótese e dos resultados apresentados aqui resta ainda verificar porque no sistema do peróxido de difenoíla o efeito da polarizibilidade possa ser menor do que nos outros sistemas estudados nesta mistura de solventes.

Foram determinados os rendimentos quânticos de quimi-excitação de sistemas CIEEL intermoleculares conhecidos; a decomposição do peróxido de difenoíla (**1**) e da dimetil $\alpha$-peróxi lactona (**2**) catalisada por ativadores adequados, com o objetivo de determinar os $\phi_S$ em condições equivalentes àquelas usadas nos estudos da decomposição dos 1,2-dioxetanos e desta maneira se obter valores comparáveis para ambos os sistemas. Além disso, foram determinados os rendimentos quânticos com diversos ativadores e estudadas pela primeira vez as propriedades quimiluminescentes da *spiro*-adamantil $\alpha$-peróxi lactona (**3**).

A determinação de rendimentos quânticos de quimi-excitação tem sido controversa, sendo que já foram relatados vários resultados conflitantes [15-17, 102], podendo as diferenças entre rendimentos obtidos por diferentes grupos de pesquisa chegar a várias ordens de grandeza (Tabela 21).

**Tabela 21:** Rendimentos quânticos de quimi-excitação para os peróxidos **1**, **2** e **3** e alguns ativadores selecionados.

| Peróxido | ACT | $\phi_S$ / E mol$^{-1}$ |
|---|---|---|
| peróxido de difenoíla (**1**) | PER | 0,10 ± 0,05 [a]<br>(2 ± 1) $10^{-5}$ [b]<br>(3,3 ± 0,2) $10^{-5}$ [c] |
| dimetil-1,2-dioxetanona (**2**) | RUB | 0,10 ± 0,05 [d]<br>(1,0 ± 0,2) $10^{-3}$ [e] |
| *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**) | RUB<br>PER | (9,71 ± 3,10) $10^{-3}$ [f]<br>(1,39 ± 0,07) $10^{-3}$ [f] |

[a] em $CH_2Cl_2$ a 32°C, valor obtido após extrapolação para a concentração infinita de ativador, calibração realizada com soluções de tetrametil dioxetano (TMD) em $CCl_4$ contendo DBA ($\phi_T$ = 0,3 E mol$^{-1}$) [113]; [b] em $CH_2Cl_2$ a 32,5°C, valor calculado considerando apenas o caminho catalisado, calibração realizada com o padrão de Hastings-Weber [27, 118, 119]; [c] ***este trabalho***, em $CH_2Cl_2$ a 32,5°C, valor médio calculado considerando apenas a reação bimolecular com perileno, calibração realizada com o padrão luminol; [d] em $CH_2Cl_2$ a 24,5°C, valor calculado considerando apenas o caminho catalisado, calibração realizada com soluções de TMD em acetonitrila contendo DBA [21]; [e] ***este trabalho***, em $CH_2Cl_2$ a 25°C, valor médio calculado considerando apenas a reação bimolecular com rubreno, calibração realizada com padrão luminol; [f] ***este trabalho***, em tolueno a 50°C, valor obtido após extrapolação para a concentração infinita de ativador, calibração realizada com o padrão luminol.

O mecanismo CIEEL tem sua história intimamente ligada ao peróxido de difenoíla (**1**). Pode-se dizer que as características principais da reação de **1** com hidrocarbonetos aromáticos (ACT) são o efeito catalítico do ativador e a recombinação do par de íons radicais formados para dar origem à formação de estados excitados [87, 113]. O mecanismo CIEEL foi proposto tendo em vista tais observações feitas para a decomposição catalisada de **1**, mas logo em seguida foi aplicado também para explicar a quimiluminescência da dimetil α-peróxi lactona (**2**) [19] e de alguns outros peróxidos [4, 20] na presença de ACTs, sendo que os compostos modelos para o mecanismo CIEEL, ou para os quais há maior número de

evidências experimentais que justifiquem o mecanismo são os peróxidos cíclicos **1** e **2**.

O mecanismo CIEEL foi recebido com entusiasmo pelos pesquisadores da área, e chegou a ser usado para explicar o mecanismo de bioluminescência do vaga-lume [26]. Os rendimentos quânticos de estados singlete inicialmente determinados para **1** e **2** eram consideravelmente altos, iguais a 0,1 E $mol^{-1}$, ou seja 10% das moléculas de peróxido decompostas pela interação com o ACT levavam à emissão de um fóton. Mais tarde, o valor para **1** foi redeterminado [27] e desta vez o rendimento foi quatro ordens de grandeza abaixo do originalmente reportado. Isso colocou a própria validade do mecanismo em questão, já que outros sistemas-modelo poderiam ser igualmente ineficientes. Neste trabalho foi realizada a redeterminação dos $\phi_S$ para os sistemas compostos por **1** e **2** e verificou-se que ambos são de uma eficiência mais baixa do que o inicialmente divulgado. No caso de **2** o valor foi superestimado em duas ordens de grandeza enquanto para **1** a diferença foi ainda maior, quatro ordens de grandeza, de acordo com a redeterminação por Catalani e Wilson [27] (Tabela 21).

Os rendimentos determinados para **3** também são baixos, na faixa de $10^{-5}$ a $10^{-3}$ E $mol^{-1}$, sendo que para ACTs com menores potenciais de oxidação o rendimento quântico obtido é maior, no caso para rubreno tem-se um rendimento máximo de 1% (Tabela 21). Devido a todos esses resultados, é evidente que nenhum dos compostos utilizados pode ser considerado um sistema quimiluminescente eficiente.

De acordo com o mecanismo CIEEL, a etapa determinante na formação de estados excitados consiste na transferência inicial de um elétron do ativador para o

peróxido (no caso a dioxetanona). A constante de velocidade para esse processo é representada por $k_{cat}$, e deve depender do potencial de oxidação do ativador, do potencial de redução do peróxido e da força de atração de Coulomb entre os íons radicais de cargas opostas (Equação 18) [113].

**Tabela 22:** Parâmetros de quimiluminescência obtidos na reação de **3** na presença de diversos ativadores, juntamente com seus potenciais de oxidação ($E_{p/2}^{ox}$) e energias singlete ($E_S$).

| ACT | $k_1$ x $10^3$ / $s^{-1}$ | $k_{cat}$ / $M^{-1}$ $s^{-1}$ | $\phi_S^{\infty}$ / E $mol^{-1}$ | $E_{p/2}^{ox}$ / V *vs* SCE | $E_s$ / kJ $mol^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| RUB | 8,83 ± 0,19 | 1,57 ± 0,5 | (9,71 ± 3,10) $10^{-3}$ | 0,61 [a] | 221 |
| PER | 5,64 ± 0,09 | 1,81 ± 0,09 | (1,39 ± 0,07) $10^{-3}$ | 0,88 [a] | 275 |
| DPA | 6,38 ± 0,06 | 0,81 ± 0,26 | (5,16 ± 1,58) $10^{-4}$ | 1,06 [a] | 304 |
| BPEA | 6,25 ± 0,02 | 1,94 ± 0,30 | (1,71 ± 0,25) $10^{-3}$ | 1,10 [b] | [d] |
| ANT | 6,47 ± 0,07 | 0,80 ± 0,21 | (2,72 ± 0,57) $10^{-4}$ | 1,18 [a] | 318 |
| DBA | 6,53 ± 0,09 | 0,88 ± 0,37 | (1,15 ± 0,45) $10^{-3}$ | 1,42 [c] | 295 |
| PPO | 5,99 ± 0,07 | 0,54 ± 0,11 | (3,33 ± 0,25) $10^{-5}$ | 1,46 [a] | 357 |

[a] [103]; [b] valor determinado anteriormente em nosso grupo, e convertido a forma de eletrodo saturado de calomelano (SCE – Saturated Calomel Electrode) de maneira a se facilitar comparações com o restante dos valores obtidos na literatura [27, 104]; [c] [27]; [d] valor para $E_s$ não relatado na literatura.

$$k_{cat} = A\exp\left[\frac{-\alpha}{RT}\left(E_{ox} - E_{red} - \frac{e^2}{\varepsilon R_0}\right)\right]$$

**Equação 18**

$$\ln(k_{cat}) = \ln A + \alpha B - \left(\frac{\alpha}{RT}\right)E_{ox}$$

$$B = \frac{e^2}{R_0 \varepsilon RT} + \frac{E_{red}}{RT}$$

**Equação 19**

e = carga do elétron
ε = constante dielétrica do solvente
$R_0$ = distância entre os íons radicais no estado de transição
R = constante geral dos gases (8,613 x $10^{-5}$ eV $K^{-1}$)
T = temperatura em Kelvin
$E_{ox}$ = potencial de oxidação do ativador
$E_{red}$ = potencial de redução do peróxido
α = coeficiente de transferência de elétron [120]

Assim espera-se uma correlação dos valores de $k_{cat}$ com o potencial de oxidação dos ativadores, já que o potencial de redução do peróxido permanece constante (Equação 19). Esta correlação é observada na decomposição catalisada de **3** com vários ativadores, embora seja pouco pronunciada (Figura 34, Tabela 22). Nessas condições, o coeficiente de transferência de elétron (α) obtido a partir da Equação 19 é α = 0,03, sendo que para a maioria dos sistemas CIEEL este valor é

dez vezes maior ($\alpha$ = 0,3) [76], porém, para o sistema peróxi-oxalato que é altamente eficiente foram obtidos valores de $\alpha \cong 0,1$ [104]. Admite-se que esse coeficiente esteja relacionado com a extensão com que ocorre a transferência de elétron no estado de transição, e como a quebra da ligação oxigênio-oxigênio ocorre quase simultaneamente com a transferência de elétron, o valor de $\alpha$ também pode ser considerado uma medida da extensão na qual ocorre a clivagem da ligação oxigênio-oxigênio no estado de transição.

A decomposição induzida por transferência de elétron explicaria a correlação entre o $k_{cat}$ e o potencial de oxidação de vários ativadores. Em um determinado solvente e em uma mesma temperatura, o módulo de $k_{cat}$ deve depender apenas do potencial de oxidação do ativador, assim, quanto mais fácil de reduzir o peróxido maior seria o valor de $k_{cat}$ para um determinado ativador. Essa dependência confirmaria a ocorrência de uma transferência de elétron, ou pelo menos o envolvimento de uma transferência de carga entre os reagentes. [87, 121-123] Como a transferência de carga é endergônica, deve ocorrer apenas se a ligação oxigênio-oxigênio for distendida [124], Assim a transferência de elétron inicial deve ser irreversível e seguida da clivagem da ligação O-O a fim de evitar uma retro-transferência de elétron exotérmica.

A baixa dependência apresentada pelo valor de $k_{cat}$ com o potencial de oxidação (Figura 34), pode estar ligada ao impedimento estérico provocado pelo grupo *spiro*-adamantila, impedindo a aproximação do ACT (hidrocarboneto policondensado) ao peróxido e desta maneira levando a uma catálise de decomposição pouco eficiente (esta interpretação está de acordo também com o fato de que não se observou dependência do $k_{obs}$ com a [ACT], indicando catálise

pouco eficiente). Porém, deve-se destacar novamente que a emissão de luz, ao menos em altas concentrações de ACTs com baixos potenciais de oxidação, é predominantemente devido ao caminho catalítico da decomposição do peróxido; os rendimentos quânticos $\phi_S^\infty$ se referem aqueles do caminho catalítico. No caso de baixas concentrações ou ACTs com maiores potenciais de oxidação, a decomposição unimolecular de **3** ($k_1$) ocorre com velocidade significativamente maior do que a do caminho catalisado pelo ACT ($k_{cat}$[ACT]).

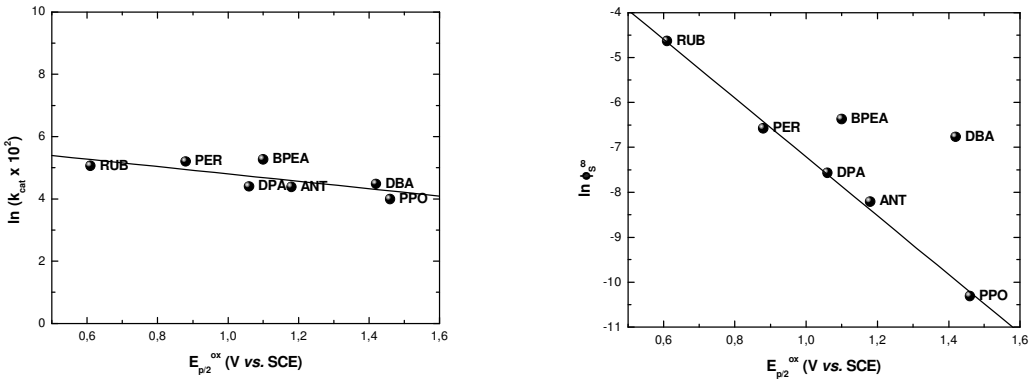



**Figura 34:** Correlação dos parâmetros de quimiluminescência $k_{cat}$ e $\phi_S^\infty$ com o potencial de oxidação dos ativadores.

Por outro lado observa-se uma boa correlação entre $\phi_S^\infty$ e o potencial de oxidação dos ativadores, quando se exclui os pontos referentes ao BPEA e ao DBA (Figura 34). Como o rendimento quântico $\phi_S^\infty$ é obtido quando a concentração de ativador tende ao infinito, não depende de $k_{cat}$ e consequentemente não seria esperada uma correlação com o potencial de oxidação do ativador. Porém, os ativadores comumente usados em estudos de CIEEL são hidrocarbonetos aromáticos policondensados, para os quais existe uma correlação entre o potencial de oxidação ($E_{ox}$) e a energia singlete ($E_S$) (Tabela 22). Sendo assim, a correlação entre o rendimento quântico e o potencial de oxidação, reflete na verdade, em uma

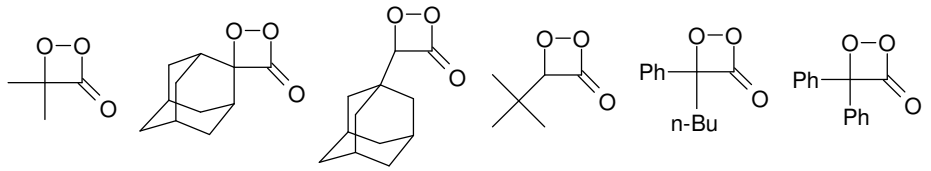
correlação do $\phi_S^\infty$ com a $E_s$, conforme observado anteriormente no nosso grupo de pesquisa para o sistema peróxi-oxalato [104]. O valor de $\phi_S^\infty$ significativamente maior apresentado pelo DBA, pode ser atribuído ao fato de que o composto é um bom aceptor de energia triplete. Este composto possui seu segundo estado triplete ($T_2$) acima do $S_1$, e apresenta cruzamento inter-sistemas inverso ("reverse inter-system crossing") do $T_2$ para o $S_1$ [102]. Sendo assim, a transferência de energia triplete da 2-adamantanona no $T_1$ para o $T_2$ do DBA leva a população do $S_1$ deste ACT (transferência de energia T-S). Consequentemente, o rendimento quântico de emissão apresentado na decomposição de 3 com DBA é devido tanto ao CIEEL com o peróxido, quanto a transferência de energia triplete formando o $S_1$ do DBA [8, 102].

Em resumo desta parte pode-se afirmar que, mesmo tendo em vista a baixa eficiência catalítica dos ACTs utilizados, a α-peróxi lactona **3** é sujeita a decomposição catalisada por transferência de elétron, levando à formação de estados eletronicamente excitados, embora o efeito estérico seja mais importante do que nas outras α-peróxi lactonas. Porém, da mesma maneira que os outros sistemas intermoleculares de CIEEL estudados aqui, também no caso desta 1,2-dioxetanona, os rendimentos quânticos singlete observados são significativamente mais baixos que os determinados para sistemas intramoleculares de CIEEL.

Os parâmetros de ativação para a decomposição unimolecular e catalisada da dioxetanona **3** foram determinados, e serão comparados com os valores para outras α-peróxi lactonas **2**, **7**, **8**, **9** e **10**, disponíveis na literatura (Tabela 23).

Através dos dados disponíveis, pode-se dizer que os valores típicos de entalpia de ativação para a termólise das α-peróxi lactonas estão compreendidos na

faixa de 14 – 22 kcal / mol. Utilizando-se o valor de $\Delta G^{\neq}$ como uma medida de estabilidade térmica, conclui-se também que a dioxetanona **3** é a mais estável já sintetizada até hoje. Mesmo assim, esta é ainda menos estável do que o 1,2-dioxetano não substituído ($\Delta G^{\neq}$ = 23,2 kcal / mol) [125], cuja síntese só foi atingida em 1985, mais de 15 anos após o início da química de dioxetanos em 1969 [9].




**2** **3** **7** **8** **9** **10**

**Tabela 23:** Parâmetros de ativação na decomposição unimolecular e catalisada de α-peróxi lactonas.

| α-peróxi lactona | $\Delta H^{\neq}$ / kcal mol$^{-1}$ | $\Delta S^{\neq}$ / cal mol$^{-1}$ K$^{-1}$ | $\Delta H_{CL}^{\neq}$ / kcal mol$^{-1}$ | $\Delta G^{\neq}$ / kcal mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| | | ***Decomposição unimolecular*** | | |
| **3**[a] | **21,7 ± 0,54** | **-1,09 ± 0,85** | **27,5 ± 1,60** | **22,0 ± 0,54** |
| **2**[b] | 19,2 ± 0,2 | -8,2 ± 0,5 | | 21,7 |
| **2**[c] | 21,7 ± 0,3 | 0 ± 1 | 25,0 ± 0,1 | 21,7 |
| **2**[d] | 21,7 ± 0,6 | | 21,0 ± 0,8 | |
| **7**[e] | 13,7 ± 0,3 | -24,1 ± 1,0 | | 20,9 ± 0,5 |
| **8**[f] | 18,8 | -8,9 | | 21,5 |
| **9**[g] | 19,3 ± 1,4 | -4,85 ± 0,52 | 16,6 ± 2,0[h] | 20,8 ± 1,4 |
| **10**[g] | 17,5 ± 0,14 | -12,0 ± 0,18 | 16,6 ± 1,3 | 21,1 ± 0,2 |
| | | ***Decomposição catalisada*** | | |
| **3**[i] | **23,1 ± 0,35** | **3,49 ± 0,52** | **24,9 ± 0,97** | **22,1 ± 0,4** |
| **2**[j] | 15,0 ± 0,4 | -5,7 ± 1,2 | | 16,7 |

[a] ***este trabalho***, em tolueno; [b] em $CH_2Cl_2$ [100]; [c] em $C_2Cl_3F_3$ [126], $\Delta H_{CL}^{\neq}$ calculado a partir da energia de ativação a 300 K; [d] em $CFCl_3$, parâmetros calculados a 300 K a partir da energia de ativação reportada na literatura [127]; [e] em $CCl_4$ [128], acompanhada pelo desaparecimento da banda em 1875 cm$^{-1}$ (IV); [f] em $CCl_4$ [128]; [g] em $CFCl_3$, parâmetros calculados a partir das constantes de velocidade e intensidades iniciais, reportados na literatura [127]; [h] parâmetro calculado a partir das intensidades iniciais para emissão a partir de valerofenona triplete reportados na literatura [127], considerando-se a energia de ativação da fosforescência [127]; [i] ***este trabalho***, rubreno 1,0 mM em tolueno; [j] rubreno 1,0 mM em $CH_2Cl_2$ [100].

O efeito estabilizante em **3** atribuído ao grupo *spiro*-adamantila pode ser percebido em dioxetanos bastante estáveis que já foram preparados tais como o adamantilidenoadamantano-1,2-dioxetano [110] cuja energia de ativação é cerca de 37 kcal / mol, e do fosfato de 3-(4-metoxispiro[1,2-dioxetano-3,2'-triciclo [3.3.1.13,7]

decano] 4-ilfenila (2-*spiro*-adamantil-1-metóxi-1-(3-fenilfosfato)-1,2-dioxetano - AMPPD) usado em análises clínicas cuja decomposição (com emissão de luz) é disparada pela ação da enzima fosfatase alcalina [33]. Por outro lado, as dioxetanonas menos estáveis são **7** (com o substituinte 1-adamantila) e **9** (com os substituintes fenila e n-butila).

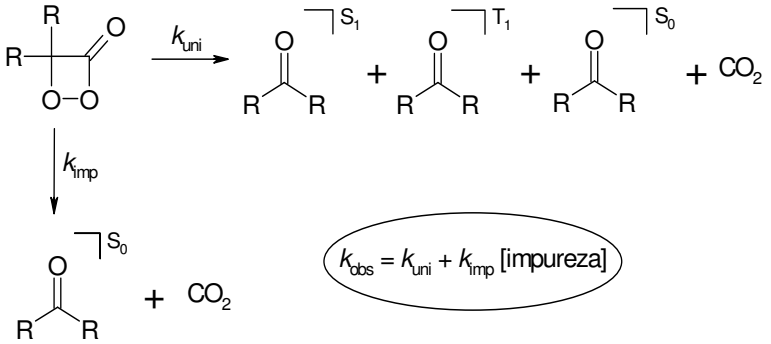
Nota-se também que a entropia de ativação para a decomposição unimolecular das 1,2-dioxetanonas varia desde valores altamente negativos (caso de **7**) até valores próximos a zero. Como se trata de um processo supostamente unimolecular que leva a formação de dois produtos a partir de uma molécula de reagente, deve-se esperar valores de $\Delta S^{\neq}$ ~ 0 cal $mol^{-1}$ $K^{-1}$ ou valores positivos (aumento da desordem no estado de transição). Valores negativos de $\Delta S^{\neq}$ na decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos foram interpretados na literatura como sendo devido à participação de catálise escura causada por impurezas [98, 125]. Esta interpretação pode ser aplicada para explicar os valores consideravelmente mais baixos para o $\Delta H^{\neq}$ dos derivados **7** e **10**, para os quais são relatados valores de $\Delta S^{\neq}$ altamente negativos; curiosamente, os valores de $\Delta G^{\neq}$ destes compostos encontram-se dentro do esperado (Tabela 23).

Os valores de entalpia de ativação da reação quimiluminescente (que corresponde à fração da reação que conduz a estados excitados) por outro lado, ora se apresentam maiores ora menores do que a entalpia de ativação da reação (Tabela 23). Em um estudo realizado com o tetrametil-1,2-dioxetano (TMD), os autores sugerem que o desaparecimento do reagente e a formação de produtos no estado excitado teriam o mesmo estado de transição [129]. Lembrando que para uma decomposição unimolecular a intensidade de emissão pode ser escrita como I

$\propto$ k [peróxido]$\phi_S\phi_F$ (onde k é a constante de velocidade, e $\phi_S$ e $\phi_F$ são os rendimentos quânticos singlete e de fluorescência, respectivamente), em uma dada temperatura onde a variação da concentração de peróxido e dos rendimentos quânticos seja desprezível, uma mudança na intensidade de emissão pode ser associada à uma mudança na constante de velocidade. Assim, interpreta-se que, se a entalpia de ativação da reação quimiluminescente é diferente da entalpia de ativação da reação, existem dois "caminhos" para a decomposição do peróxido. Aplicando-se esse raciocínio ao caso da decomposição unimolecular de **3**, onde $\Delta H_{CL}^{\neq} > \Delta H^{\neq}$, poderia se argumentar que a formação de 2-adamantanona (produto da clivagem de **3**) no estado excitado $S_1$ possuiria maior energia de ativação do que a reação que conduziria à formação de 2-adamantanona no estado fundamental $S_0$. Porém, um estudo da decomposição de três $\alpha$-peróxi lactonas (**2**, **9** e **10**) mostrou que não existem caminhos de reação diferente para a formação do estado fundamental de excitado para estes peróxidos [127], entretanto, para o composto **2** foram anteriormente relatados resultados que indicaram a existência de caminhos distintos ($\Delta H_{CL}^{\neq} > \Delta H^{\neq}$) (Tabela 23).

Como então se podem interpretar resultados experimentais onde $\Delta H_{CL}^{\neq} > \Delta H^{\neq}$? O Esquema 19 mostra os possíveis caminhos reacionais na decomposição de dioxetanonas, gerando produtos tanto no estado fundamental quanto nos estados excitados singlete e triplete. Eventualmente a constante de velocidade medida pode ter a contribuição de uma constante ($k_{esc}$) devido à chamada catálise escura, que necessita de menor energia de ativação. Essa catálise seria provocada por impurezas presentes no sistema, gerando somente produtos no estado fundamental sem emissão de luz (por isso o nome de "escura"). Assim, a ocorrência de $\Delta H_{CL}^{\neq} >$

$\Delta H^{\neq}$ , associado a valores baixos de $\Delta H^{\neq}$ e valores de $\Delta S^{\neq}$ negativos (característicos de cinéticas bimoleculares [98]) geralmente indicam a ocorrência de uma decomposição catalisada por impurezas.

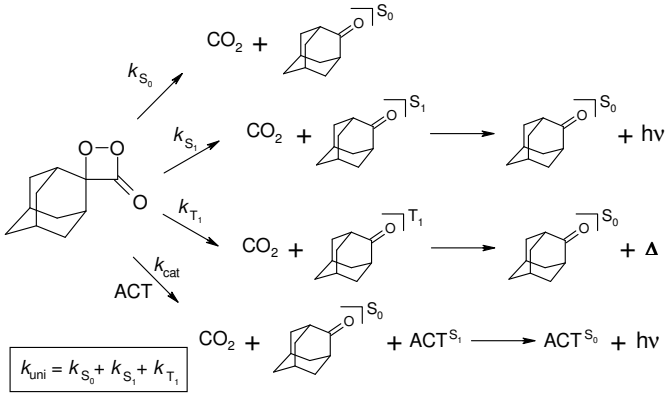



**Esquema 19:** Decomposição unimolecular e catalisada por impurezas de 1,2-dioxetanonas.

No caso da decomposição unimolecular de **3**, devido ao valor de $\Delta S^{\neq}$ próximo de zero pode-se afirmar se tratar de um sistema razoavelmente "limpo" com baixa probabilidade de ocorrência de catálise escura. Tendo isso em vista e devido ao fato de que o $\Delta H_{CL}^{\neq}$ possui um valor 5,8 kcal/mol maior que o $\Delta H^{\neq}$, podemos concluir, tentativamente, que na decomposição unimolecular da 1,2-dioxetanona **3** há o envolvimento de dois caminhos distintos, um para formação dos produtos no estado fundamental e outro para a formação da 2-adamantanona no estado excitado singlete (Esquema 20). Esta interpretação está de acordo com os dados obtidos por Schuster *et al.* [126] para a 1,2-dioxetanona (**2**), os quais, porém, foram corrigidos posteriormente pelo grupo do Prof. N. Turro, [127] o que demonstra a discrepância existente na literatura relativa ao mecanismo de decomposição unimolecular destes peróxidos. Como a α–peróxi lactona **3** é o derivado mais estável desta classe de compostos até agora sintetizado e pode ser purificado adequadamente por recristalização, os dados cinéticos obtidos para este derivado são mais confiáveis do

que os obtidos com os derivados menos estáveis, os quais podem ter maiores quantidades de impurezas.

Com base nestes dados obtidos e a discussão acima se pode concluir que na decomposição unimolecular da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona (**3**) ocorrem caminhos de decomposição diferentes para a formação de estados excitados (no caso isso foi verificado somente para a formação do $S_1$) e do estado fundamental do produto carbonílico (2-adamantanona), um fato já discutido na literatura tanto para 1,2-dioxetanos quanto para 1,2-dioxetanonas, pórem, não houve evidências experimentais claras a favor desta proposta [100, 126, 127] (Esquema 20).




**Esquema 20:** Decomposição unimolecular da 1,2-dioxetanona **3** por caminhos diferentes para a formação de estados excitados ($k_{S1}$ e $k_{T1}$) e do estado fundamental ($k_{S0}$) do composto carbonílico.

A entalpia de ativação observada para a decomposição catalisada de **3** mostrou-se maior do que para a decomposição unimolecular. Efeito inverso se observa para a dioxetanona **2**, um dos modelos para a formulação do mecanismo CIEEL [19]. Esta observação está em acordo com o fato de não se observar uma dependência de $k_{obs}$ com a concentração e natureza do ACT adicionado na decomposição de **3** (*vide* acima). Porém, a diferença de pouco mais de 1 kcal/mol observada deve ser considerada não significativa considerando-se a alta sensibilidade do sistema estudado, mesmo se tratando da 1,2-dioxetanona mais

estável até então sintetizada. Podemos concluir então que a energia de ativação aparente é a mesma para a decomposição na presença de 1 mM de rubreno que para a decomposição unimolecular e o efeito catalítico do rubreno não pode ser quantificado pelas determinações da energia de ativação da decomposição do peróxido.

O surpreendente fato, ao menos em primeira análise, da observação de uma entropia de ativação positiva nesta decomposição na presença do rubreno, onde deve haver a participação de uma reação bimolecular entre o peróxido e o rubreno, levando supostamente a um $\Delta S^{\neq} < 0$ cal $K^{-1}$ $mol^{-1}$, deve ser considerado com cautela. Primeiramente, um valor de $\Delta S^{\neq} < \sim 3{,}5$ cal $K^{-1}$ $mol^{-1}$ deve ser ainda considerado perto de zero e não significativamente positivo tendo em vista as incertezas destas medidas [98]. Além disso, e mais importante, deve-se destacar aqui que os parâmetros de ativação para a decomposição catalisada não foram obtidos da dependência com a temperatura das constantes de segunda ordem ($k_{cat}$), mas com as constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem na presença de rubreno (a concentração do rubreno não varia durante a reação). Em vista disso e do fato de que nestas condições a contribuição do caminho catalítico para a decomposição do peróxido ($k_{obs}$ de desaparecimento do peróxido) ser baixa, podemos concluir que os parâmetros de ativação para a decomposição unimolecular e catalisada por rubreno (1 mM) de **3** são muito próximos e não se pode observar o efeito catalítico do rubreno sobre a sua decomposição por medidas cinéticas de decomposição deste peróxido.

A energia de ativação quimiluminescente ($\Delta H_{CL}^{\neq}$) na decomposição catalisada por rubreno de **3**, mostra-se 1,8 kcal / mol mais alta que o parâmetro obtido para o

desaparecimento do peróxido, o que pode indicar a ocorrência de catálise por rubreno por um caminho reacional de energia mais baixa. Mais importante, porém, neste contexto é a comparação entre os valores de $\Delta H_{CL}^{\neq}$ para a reação unimolecular e catalisada por rubreno. O valor de $\Delta H_{CL}^{\neq}$ para a reação catalisada por rubreno é 2,6 kcal/mol mais baixo do que o da reação unimolecular (Tabela 23) indicando que, a formação de estados eletronicamente excitados na decomposição de **3** é catalisada por rubreno e a energia de ativação para a formação de rubreno excitado singlete é mais baixa do que a energia necessária para a formação da 2-adamantanona no estado excitado $S_1$.

Em conclusão desta parte pode-se constatar que a decomposição unimolecular de **3** deve ocorrer por caminhos de energia de ativação diferentes para a formação de estados excitados e do estado fundamental (Esquema 20); além disso, a catálise escura por impurezas (Esquema 19) não desempenha um papel importante nas condições experimentais utilizadas. Principalmente a diferença entre as energias de ativação quimiluminescente para a decomposição unimolecular e catalisada por rubreno demonstra o papel catalítico do ACT para a formação de estados eletronicamente excitados na decomposição desta α–peróxi lactona relativamente estável. Porém, o efeito catalítico não se reflete em um aumento da velocidade de decomposição na presença do rubreno; a velocidade de desaparecimento do peróxido é sempre dominada pela decomposição unimolecular.

A baixa eficiência da catálise por rubreno pode ser explicada pelo impedimento estérico entre o grupo adamantila de **3** e o hidrocarboneto policondensado rubreno. Desta maneira, a catálise da decomposição do peróxido é pouco eficiente, apesar do baixo potencial de oxidação do rubreno, não alterando

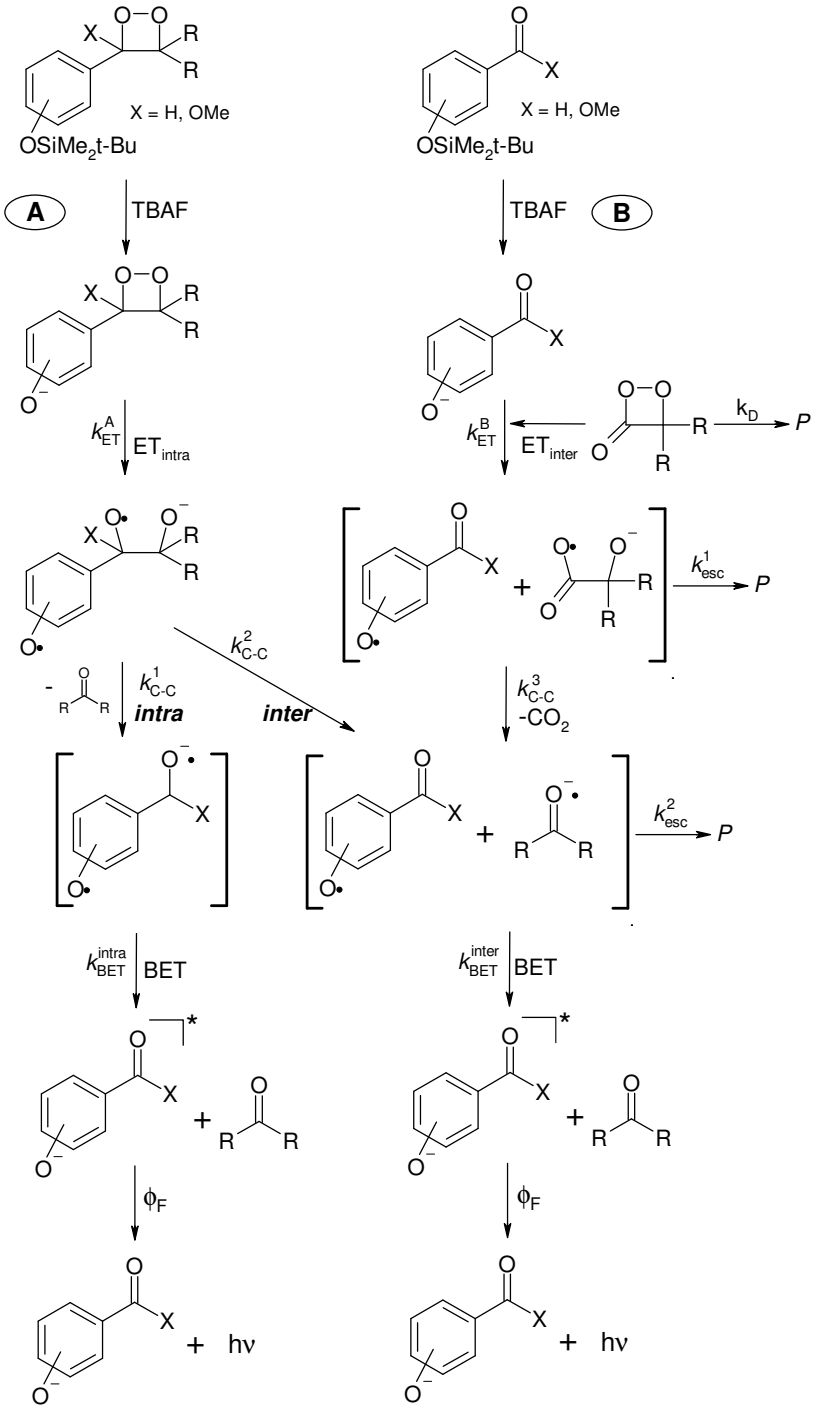
significativamente a velocidade de decomposição do peróxido, porém, mostrando uma contribuição significativa para a formação de estados eletronicamente excitados.

Neste trabalho foi proposta ainda uma abordagem independente para verificação da ocorrência de uma etapa de retro-transferência de elétron inter ou intramolecular na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituídos. Usou-se um sistema modelo composto por fenolatos e peróxidos cíclicos, que é o sistema mais direto e adequado para se obter informações a respeito de tal decomposição.

No Esquema 21 está representado o mecanismo de decomposição induzida de um 1,2-dioxetano fenóxi-substituido (reação A) junto com o mecanismo CIEEL intermolecular para a decomposição de uma 1,2-dioxetanona, na presença de um fenolato como ativador (reação B). Em ambas as reações ocorre inicialmente a desproteção do silil éter pelo TBAF, conduzindo à formação de um fenolato. Em seguida ocorre uma transferência de elétron (ET), intramolecular no caso do 1,2-dioxetano (reação A) ou intermolecular do fenolato para a 1,2-dioxetanona (reação B), resultando na clivagem da ligação oxigênio-oxigênio dos peróxidos cíclicos.

Na reação A, a clivagem da ligação carbono-carbono pode ocorrer de duas maneiras distintas: (i) Pelo caminho intramolecular ($k_{C\text{-}C}^{1}$) ocorre a liberação de um composto carbonílico neutro e forma-se um diradical ânion que pode ser considerado um equivalente do estado excitado singlete do fenolato do composto carbonílico aromático; alternativamente se pode considerar uma transferência de elétron intramolecular ($k_{BET}^{intra}$), levando à formação do estado excitado do fenolato.

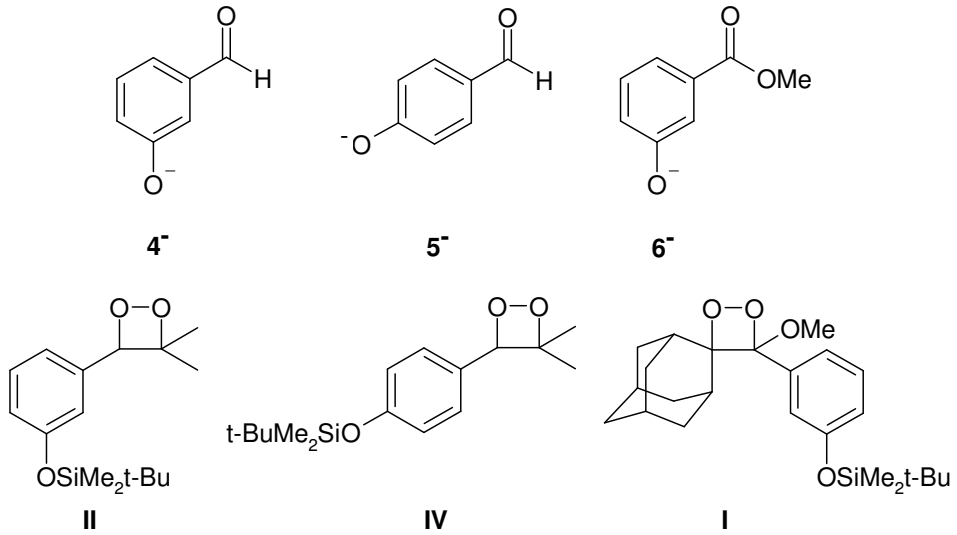
(ii) O caminho intermolecular ($k_{C-C}^2$) leva à formação de um radical fenoxíla e o ânion radical de um composto carbonílico (Esquema 21).




**Esquema 21:** Mecanismo CIEEL mostrando as etapas de transferência e retro-transferência de elétron (ET e BET) para formação de estados excitados na decomposição induzida de um 1,2-dioxetano fenóxi-substituído (reação A) e na decomposição catalisada de uma 1,2-dioxetanona na presença de um fenolato (reação B). P: produtos no estado fundamental.

Na reação B, o radical ânion do peróxido inicialmente formado sofre clivagem da ligação carbono-carbono ($k_{C-C}$) levando a $CO_2$ e ao ânion radical de um composto carbonílico, que se encontra junto com o radical fenoxíla dentro da gaiola de solvente. Este par de radicais é idêntico ao formado no caminho intermolecular da reação A (Esquema 21). O aniquilamento dos radicais por retro-transferência de elétron intermolecular ($k_{BET}^{inter}$), ocorrendo necessariamente dentro da gaiola de solvente, pode levar à formação do estado excitado singlete do correspondente fenolato, responsável pela emissão de luz. O passo da BET intermolecular ($k_{BET}^{inter}$), o qual é determinante para a formação de estados eletronicamente excitados, e com isso para o $\phi_S$, envolve as mesmas espécies para a reações A e B. Sendo assim, espera-se obter valores de $\phi_S$ muito próximos para os dois sistemas se a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos ocorresse realmente por uma BET intermolecular (reação A), conforme sugerido como caminho principal na literatura [55-57].

Neste trabalho foi estudada, pela primeira vez, a decomposição catalisada por fenolatos dos peróxidos **1**, **2** e **3**, a qual ocorre com emissão de luz. No caso da dimetil $\alpha$-peróxi lactona (**2**), que se mostrou um sistema extremamente sensível e de difícil manipulação, não foi possível obter resultados cinéticos com reprodutibilidade suficiente para o cálculo de valores de $k_{cat}$ e de rendimentos quânticos singlete. Entretanto, foi possível verificar que este peróxido sofre decomposição catalisada pelos três fenolatos estudados (**4**$^-$, **5**$^-$ e **6**$^-$), os quais são os emissores na decomposição induzida dos 1,2-dioxetanos fenóxi-substituidos **II**, **IV** e **I**, respectivamente.




O peróxido de difenoíla (**1**), como já mencionado, foi inicialmente estudado com fenolatos a fim de se achar as melhores condições do sistema. Embora as espécies geradas na etapa da BET na reação do peróxido de difenoíla com fenolatos não sejam as mesmas que na decomposição dos dioxetanos, os emissores são os mesmos, e num primeiro momento pode-se comparar os rendimentos obtidos. Pode-se perceber que os rendimentos quânticos obtidos para a decomposição de **1** com os fenolatos **5⁻** e **6⁻** são várias ordens de grandeza menores do que para a decomposição induzida dos correspondentes 1,2-dioxetanos **IV** e **I**, respectivamente (Tabela 24).

No caso de **5⁻** o $\phi_S$ obtido é duas ordens de grandeza menor do que no dioxetano correspondente **IV**, sugerindo que a BET no caso de **IV** ocorre de maneira intramolecular. No caso de **6⁻**, o $\phi_S$ também é menor do que no dioxetano correspondente **I**, mas mostra uma diferença de seis ordens de grandeza (Tabela 24). De maneira geral dioxetanos fenilóxi-substituídos com fenolato em posição *meta* em relação ao anel peroxídico são mais estáveis e possuem maiores rendimentos de quimi-excitação, quando comparados com seus isômeros *para*. Atribui-se essa

diferença a uma maior estabilização do estado excitado com a unidade fenolato em *meta*, enquanto que no caso do isômero *para* seria favorecida a formação de produtos no estado fundamental. Esse efeito pode ser observado quando se compara **II** com **IV** ou mesmo **I** com **IV**. Assim, o fato dos rendimentos serem menores para **5**$^-$ e **6**$^-$ quando comparados com **IV** e **I** sugerem que estes dois últimos envolvem uma BET intramolecular. Porém, a diferença de rendimentos entre o fenolato e o dioxetano correspondente, no caso de **6**$^-$ / **I** (um sistema em *meta*) é muito maior do que em **5**$^-$ / **IV** (um sistema em *para*), o que poderia indicar que o efeito *meta* não seja operante no caso de sistemas intermoleculares. Os valores de $k_{cat}$ obtidos para a decomposição de **1** catalisada por fenolatos são uma ordem de grandeza maiores que o obtido para a sua decomposição catalisada por rubreno no mesmo solvente (THF) (Tabela 19 e Tabela 24), indicando que a decomposição do peróxido de difenoíla (**1**) é catalisada de maneira mais eficiente por fenolatos do que pelo ACT rubreno.

**Tabela 24:** Rendimentos quânticos de quimi-excitação do caminho catalisado ($\phi_S^{cat}$) para a decomposição do peróxido de difenoíla (**1**) catalisada por fenolatos, e rendimentos quânticos de quimi-excitação na decomposição induzida dos 1,2-dioxetanos com a mesma espécie emissora ($\phi_S^{cat}$ (diox)).

| ACT | $\phi_S^{cat}$ / E mol$^{-1}$ | $k_{cat}$ / M$^{-1}$ s$^{-1}$ | diox | $\phi_S$ (diox) / E mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| **4**$^-$ | [a] | 25,4 ± 12,1 | **II** | 1,00 ± 0,30 [b] |
| **5**$^-$ | (2,94 ± 0,21) $10^{-4}$ | 10,6 ± 5,3 | **IV** | (6,34 ± 1,09) $10^{-2}$ [c] |
| **6**$^-$ | (3,51 ± 0,23) $10^{-7}$ | 14,0 ± 1,3 | **I** | 0,66 ± 0,09 [d] |

[a] valores não determinados devido a problemas de calibração do luminômetro usado para estes experimentos; [b] em THF a 25°C [59, 61]; [c] em THF a 25°C, valor calculado a partir do rendimento quântico de quimiluminescência ($\phi_{CL}$) reportado na literatura [105] utilizando-se $\phi_F$ = (2,84 ± 0,12) $10^{-4}$, determinado neste trabalho; [d] em DMSO a 25°C [53], calibrado utilizando-se o padrão de Hastings-Weber [118, 119].

Comportamento semelhante se observa na reação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona **3** com fenolatos. Neste caso as espécies geradas na etapa da BET são as mesmas (as espécies são idênticas para a decomposição induzida de **I** e a

reação de **3**, catalisada pelo fenolato **6**$^-$) e percebe-se que os rendimentos quânticos obtidos são ao menos três ordens de grandeza menores do que na decomposição induzida do 1,2-dioxetano correspondente (Tabela 25). Também neste caso observa-se que a decomposição catalisada de **3** como o fenolato **6**$^-$ possui rendimentos quânticos cinco ordens de grandeza menores que a decomposição induzida do correspondente 1,2-dioxetano **I**, de acordo com os resultados obtidos com o peróxido de difenoíla. Os valores de $k_{cat}$ são significativamente menores do que os observados para o peróxido de difenoíla (Tabela 24) e diferem pouco entre si sugerindo que a interação de **3** com fenolatos seja prejudicada devido ao efeito estérico do grupo *spiro*-adamantila.

**Tabela 25:** Rendimentos quânticos de quimi-excitação do caminho catalisado ($\phi_S^{cat}$) para a decomposição da *spiro*-adamantil $\alpha$-peróxi lactona (**3**) catalisada por fenolatos, e rendimentos quânticos de quimi-excitação na decomposição induzida dos 1,2-dioxetanos com a mesma espécie emissora ($\phi_S^{cat}$ (diox)).

| ACT | $\phi_S^{cat}$ / E mol$^{-1}$ | $k_{cat}$ / M$^{-1}$ s$^{-1}$ | diox | $\phi_S$ (diox) / E mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| **4**$^-$ | (1,62 ± 0,06) $10^{-3}$ | 2,11 ± 0,02 | **II** | 1,00 ± 0,30 [b] |
| **5**$^-$ | [a] | 0,57 ± 0,013 | **IV** | (6,34 ± 1,09) $10^{-2}$ [c] |
| **6**$^-$ | (3,68 ± 0,20) $10^{-6}$ | 2,63 ± 0,10 | **I** | 0,66 ± 0,09 [d]<br>0,55 ± 0,12 [e] |

[a] não foi possível obter o valor com o fenolato **5**$^-$ (*vide* Resultados); [b] em THF a 25°C [59, 61]; [c] em THF a 25°C, valor calculado a partir do rendimento quântico de quimiluminescência ($\phi_{CL}$) reportado na literatura [105] utilizando-se $\phi_F$ = (2,84 ± 0,12) $10^{-4}$ determinado neste trabalho; [d] em DMSO a 25°C [53], calibrado utilizando-se o padrão de Hastings-Weber [118, 119]; [e] em acetonitrila, calibrado utilizando-se o padrão luminol [84].

Pela análise do Esquema 21 (caminho B) é fácil perceber que a constante de velocidade de transferência de elétron do fenolato para a 1,2-dioxetanona ($k_{ET}^B$), corresponde à constante de velocidade bimolecular ($k_{cat}$) medida experimentalmente para o sistema intermolecular (Tabela 25). Sabendo-se que esses peróxidos possuem um outro caminho de decomposição (unimolecular, $k_D$), para uma comparação mais realista, considerou-se no cálculo dos rendimentos quânticos singlete a decomposição do peróxido que ocorre exclusivamente pelo caminho

catalisado, ou seja, foi utilizado para a comparação o rendimento $\phi_S^{cat}$. Além disso, percebe-se no Esquema 21 que as espécies radicalares geradas no caminho B estão sujeitas ao escape da gaiola de solvente em dois lugares diferentes ($k_{esc}^1$ e $k_{esc}^2$), enquanto que a partir do caminho A há apenas uma chance de escape ($k_{esc}^2$). Como a transferência inicial de elétron, do ativador (no caso o fenolato) para o peróxido, se trata da etapa limitante, pode-se supor que $k_{C\text{-}C} \approx k_{BET} >> k_{ET}$. Supondo-se também que $k_{esc}^1 \approx k_{esc}^2$ ou que seja da mesma ordem de grandeza, é razoável admitir que os valores de $\phi_S$ determinados neste trabalho (caminho B) não devam diferir em ordens de grandeza do valor que seria esperado se não ocorresse $k_{esc}^1$.

Aqui mais uma vez é importante recordar a surpreendente proposta na literatura da ocorrência de uma BET intermolecular na decomposição induzida de dioxetanos [55-57]. Isto retoma a questão do porque da baixa eficiência dos sistemas intermoleculares, quando comparados aos intramoleculares [27, 61]. Tendo em vista que, no caso da ocorrência do caminho intermolecular na reação A (Esquema 21), o processo da BET é análogo aquele que ocorre em sistemas CIEEL intermoleculares, e como este passo deve ser o determinante para os rendimentos quânticos, a grande diferença nos $\phi_S$ para os sistemas inter e intramoleculares (na literatura [27] e determinada nesta tese) não pode ser entendida com base nos modelos existentes.

Com base nestes fatos propomos a ocorrência de uma retro-transferência intramolecular na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituidos o que se encontra de acordo com a diferença de várias ordens de grandeza entre os rendimentos quânticos singlete neste processo e de sistemas CIEEL intermoleculares, incluindo o sistema modelo estudado neste trabalho. Este sistema

modelo envolve, no passo da retro-transferência intermolecular, que leva à formação de estados eletronicamente excitados, as mesmas espécies radicalares que a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos. Além disso, a observação de um efeito de gaiola de solvente na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-subsituidos, verificada pelo grupo do Prof. Waldemar Adam [55-57] e confirmado em nosso grupo de pesquisa [84], ainda pode ser compatível com a BET intramolecular utilizando-se o modelo friccional [84] (vide Introdução).

# 5. Conclusões

Apesar de todas as dificuldades inerentes a tais tipos de substâncias, foi possível sintetizar e purificar os peróxidos **1**, **2** e **3**. Todos foram completamente caracterizados, principalmente por ressonância magnética nuclear (RMN) em baixa temperatura. Verificou-se a menor eficiência de **1** e **2** na geração de estados eletronicamente excitados quando comparados com os estudos iniciais da literatura. Foi feito também um estudo da influência da viscosidade do solvente sobre a decomposição catalisada de **1**, demonstrando o pouco efeito exercido sobre os rendimentos quânticos de quimi-excitação.

No caso de **3**, foram estudadas pela primeira vez suas propriedades quimiluminescentes e determinados os parâmetros de ativação na sua decomposição unimolecular e catalisada. Do estudo de **3** com diversos hidrocarbonetos aromáticos como ativadores confirmou-se o envolvimento de uma transferência de elétron na sua decomposição catalisada, apesar do fato da catálise neste caso ser de baixa eficiência, supostamente devido ao efeito estérico exercido pelo substituinte *spiro*-adamantila de **3** sobre a interação com o ativador. Além disso, foi comprovada, mais uma vez, a baixa eficiência dos sistemas intermoleculares com este peróxido. A partir dos parâmetros de ativação obtidos da decomposição unimolecular interpretou-se a ocorrência de dois caminhos de energia de ativação diferentes, um deles levando a um produto no estado excitado e outro a produtos no estado fundamental.

No entanto, o objetivo final e mais importante deste trabalho consistia nos estudos da decomposição desses peróxidos cíclicos catalisada por fenolatos. Assim, todos os rendimentos quânticos singlete ($\phi_S$) foram determinados em condições

equivalentes às usadas nos estudos da decomposição induzida dos 1,2-dioxetanos fenóxi-substituidos, realizados no mesmo grupo, mostrando que no sistema modelo intermolecular da decomposição dos peróxidos **1** a **3** catalisada por fenolatos, os $\phi_S$ obtidos são várias ordens de grandeza menores que na decomposição induzida dos 1,2-dioxetanos fenóxi-substituidos. A utilização de um mesmo padrão de calibração em todas as determinações tornou possível uma comparação direta entre os resultados obtidos.

Baseando-se nos resultados do presente trabalho podemos afirmar que o mecanismo de decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituídos não deve ocorrer por uma retro-transferência de elétron intermolecular, mas deve envolver processos inteiramente intramoleculares. Esta proposta, que se baseia principalmente na diferença entre os rendimentos quânticos singlete obtidos de sistemas intermoleculares (**1** a **3** com fenolatos como ativadores) e intramoleculares (decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituídos), encontra-se de acordo com todos os dados disponíveis na literatura em relação a sistemas de CIEEL intra e intermoleculares.

# 6. Parte Experimental

## 6.1. Introdução

Para a concentração de soluções e eliminação do solvente, utilizou-se um evaporador rotatório da Büchi Labortechnik AG acoplado a uma bomba de vácuo Büchi Vac V-500. No caso de soluções de compostos instáveis, onde durante a retirada de solvente é necessário manter a temperatura do sistema abaixo de 0°C, utilizou-se um evaporador rotatório da Büchler Instruments equipado com uma bomba de vácuo Welch duo-seal vacuum pump (Sargent Welch, scientific co.) ou alternativamente por meio de uma bomba de alto vácuo da BOC Edwards. Para a obtenção de sulfatos de sódio e magnésio anidros, bem como para a secagem de peneiras moleculares, utilizou-se um forno (vacuum oven Precision) ligado a uma bomba de alto vácuo BOC Edwards. Os valores de ponto de fusão foram determinados em um aparelho Electrothermal 9100. Utilizou-se um aparelho Büchi Glass Oven B-580 (Kugelrohr) para efetuar destilações finais de produtos estáveis em pequenas quantidades.

## 6.2. Solventes e Reagentes

***Trimetil fosfito***: a substância foi aquecida a refluxo na presença de sódio metálico durante 4 horas, decantada e destilada sob fluxo de argônio.

***Dimetilsulfóxido (DMSO)***: o solvente foi aquecido na presença de $CaH_2$ durante 4 horas, e em seguida destilado a pressão reduzida e armazenado sobre peneira molecular de 4 Å.

***Pentano***: o solvente foi agitado com EDTA e destilado, em seguida aquecido a refluxo na presença de fios de sódio por 4 horas e destilado via coluna vigreux.

***Metanol***: aqueceu-se 50-75 mL do solvente com 5 g de raspas de magnésio e 0,5 g de iodo, até o completo desaparecimento do iodo e formação do metóxido. Completou-se o volume até 1 L com metanol e aqueceu-se a refluxo por 4 horas, em seguida destilou-se a quantidade necessária.

***Iodeto de metila***: a substância foi destilada e guardada ao abrigo da luz, na geladeira.

***Fenantreno quinona***: recristalizada em dioxano. Ponto de fusão = 206 – 207 °C (literatura: 209-211°C, ).

***Hexano***: destilado de EDTA ou refluxado na presença de sódio metálico e destilado.

***Benzeno***: o solvente foi aquecido a refluxo na presença de fios de sódio. Adicionou-se uma ponte de espátula de benzofenona e aqueceu-se novamente a refluxo até apresentar coloração azul, e em seguida destilou-se a quantidade necessária.

***Trifluoreto de boro eterado***: a substância foi refluxada na presença de $CaH_2$, em seguida destilada a pressão reduzida e armazenada em atmosfera inerte.

***Tetra-hidrofurano (THF)***: O solvente foi aquecido a refluxo na presença de fios de sódio e benzofenona até apresentar coloração azul, e em seguida destilou-se a quantidade necessária. O THF utilizado nos experimentos de cinética, absorção e fluorescência era comercial: anidro 99,9% da Aldrich Chemical Co. ou grau HPLC da Acros Organics.

***Diisopropilamina***: a substância foi aquecida a refluxo na presença de $CaH_2$, em seguida destilada sob atmosfera inerte, e armazenada sobre peneira molecular 4Å.

***Éter etílico***: O solvente foi aquecido a refluxo na presença de $H_2SO_4$ (100 mL / 1 L éter etílico), e destilado. Ao destilado adicionou-se fios de sódio e benzofenona. O

solvente foi aquecido a refluxo até apresentar coloração azul, e em seguida destilou-se a quantidade necessária.

***Acetato de etila***: O solvente foi seco sobre $CaCl_2$ (1 dia), filtrado e submetido a agitação mecânica durante 30 minutos com NaOH (40 g / L) a 0°C. Filtrou-se novamente e destilou-se lentamente na presença de $P_2O_5$ em atmosfera inerte.

***Ácido isobutírico***: a substância foi refluxada na presença de $KMnO_4$ e destilada. Adicionou-se $P_2O_5$, refluxou-se e destilou-se novamente.

***Diclorometano***: o solvente foi agitado pernoite com EDTA dissódico, aquecido a refluxo e destilado. Em seguida foi aquecido a refluxo na presença de $P_2O_5$ e destilado imediatamente antes do uso.

***Álcool t-butílico***: foi aquecido a refluxo na presença de $CaH_2$, em seguida destilado e armazenado sobre peneira molecular de 4 Å.

***Tolueno***: o solvente foi aquecido a refluxo na presença de sódio metálico e em seguida destilado para os estudos de viscosidade. Para o preparo das soluções estoque de peróxidos, foi agitado com EDTA, filtrado e destilado descartando-se 20 % iniciais. Em seguida foi aquecido a refluxo na presença de sódio metálico e destilado.

***Difenilmetano***: o solvente foi aquecido a refluxo na presença de sódio metálico, e em seguida destilado a pressão reduzida (PE: 72-75$^o$C, 4 mm Hg), e armazenado em atmosfera inerte. A pureza do líquido incolor, especificamente a ausência de impurezas ácidas, foi verificada com a sonda solvatocrômica $E_T(30)$ [130].

***Fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF)***: o TBAF utilizado nos experimentos de cinética, absorção e fluorescência era comercial: solução 1 M em THF da Aldrich Chemical Co.

***Isopropanol***: foi aquecido a refluxo na presença de $CaH_2$, em seguida destilado e armazenado sobre peneira molecular de 4 Å.

***Éter de petróleo (30 – 70 ºC)***: o solvente foi agitado pernoite com EDTA e filtrado. Ao filtrado adicionou-se sódio metálico, aqueceu-se a refluxo durante 3 horas e destilou-se a quantidade necessária.

***Sulfato de quinino monohidratado***: recristalizado em etanol.

***Reagente de Jones*** [131, 132]: dissolveu-se o trióxido de cromo em água gelada (aproximadamente 0°C), adicionou-se cuidadosamente o ácido sulfúrico concentrado e diluiu-se com a água restante. Uma receita típica consiste em 10,3 g de $CrO_3$, 8,7 mL de $H_2SO_4$ concentrado e 30 mL de água.

Os ativadores hidrocarbonetos aromáticos utilizados (RUB, PER, DPA, BPEA, ANT, DBA, PPO) eram comerciais (Aldrich, Acros e E. Merck) e foram purificados por recristalização quando necessário [133].

Os demais solventes e reagentes utilizados não foram submetidos a nenhum tipo de tratamento.

## *6.3. Instrumentação*

**Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear**

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram registrados em um espectrômetro Bruker AC200 (200 MHz), um espectrômetro Bruker DPX 300 (300 MHz) e em um espectrômetro Bruker DRX 500 (500 MHz) com controle de temperatura. Este último foi utilizado para os espectros a baixa temperatura, para minimizar a decomposição dos compostos instáveis preparados neste trabalho.

Os deslocamentos químicos (δ) dos espectros obtidos estão relatados em partes por milhão (ppm). Utilizou-se como padrão interno tetrametilsilano (TMS), e em alguns casos $CDCl_3$.

**Espectrometria de Massa**

Os espectros de massa de baixa resolução (LR-MS) foram obtidos através de um cromatógrafo à gás acoplado a um analisador de massas GC-MS Shimadzu 14B/QP5050A com analisador tipo quadrupolo. Utilizou-se uma coluna Zebron ZB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm), com split, gás de arraste hélio e energia de ionização igual a 70 eV. Temperatura do injetor = 250°C, temperatura do forno = 60°C (0 – 1 minuto) e depois 10 °C/minuto até 280°C, em seguida mantém-se a temperatura constante até 33 minutos.

**Espectroscopia de Infravermelho**

Os espectros de infravermelho (IV) foram registrados em um equipamento FTIR Bomem MB100, com faixa de operação entre 350 – 4000 $cm^{-1}$. Foram obtidos espectros em pastilha de KBr e em alguns casos em solução.

**Análise Elementar**

A composição porcentual das amostras foi determinada em um aparelho Perkin-Elmer CHN 2400. O aparelho é padronizado com uma amostra de ácido benzóico apresentando um erro de ± 0,3 %.

**Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-Vis)**

Os espectros foram registrados em um aparelho Shimadzu MultiSpec-1501, em um Shimadzu UV-VIS Recording Spectrophotometer UV-2401 PC e em um espectrofotômetro Beckman DU-70.

**Medidas de Emissão de Luz**

As medidas de emissão de luz (quimiluminescência e fluorescência) foram efetuadas em um fluorímetro SPEX-FLUOROLOG 1681, em um fluorímetro VARIAN Cary eclipse (fotomultiplicadora Hamamatsu R928), em um fluorímetro Hitachi F-4500, e em um luminômetro Berthold Lumat LB9507.

No caso de emissões fracas utilizou-se um aparelho contador de fótons (*photon counter*) composto de: fonte de alimentação com controle de temperatura e refrigerador termoelétrico (contendo sensor de temperatura, módulos *peltier* e a fotomultiplicadora) da Thorn Emi Electron Tubes inc., modelo FACT 50 MK III; pré amplificador modelo 9301 (Perkin Elmer); discriminador amplificador modelo 9302 (EG&G ORTEC); dual counter/timer modelo 994 (EG&G ORTEC); placa de aquisição e software MCS-32 (EG&G ORTEC); sistema modular modelo 4001A (EG&G ORTEC), e uma fonte de alta tensão para alimentação da fotomultiplicadora modelo 556H (EG&G ORTEC). A fotomultiplicadora (9658B) é da empresa Electron Tubes Limited.

## *6.4. Técnicas Experimentais*

**Cromatografia em Camada Delgada Analítica**

Os ensaios de cromatografia em camada delgada (CCD) analítica foram feitos em folhas de sílica gel 60F 254 (com indicador de fluorescência) sobre alumínio, com espessura da camada igual a 0,2 mm (Riedel-de Häen).

A detecção dos compostos foi feita através de uma solução aquosa de KI 10 % (no caso de peróxidos), e de uma solução alcoólica de vanilina. Quando

necessário utilizou-se também a revelação em câmara de iodo e soluções de anisaldeído e ácido molibdofosfórico.

**Cromatografia em Coluna Preparativa**

Foram utilizadas colunas de vidro encamisadas (de maneira que se pudesse circular o líquido refrigerante em torno delas), de diversos comprimentos e diâmetros. Para as separações foi utilizada sílica gel de 70 – 230 mesh, 60 Å da Aldrich Chemical Co.

**Titulação das soluções de n-Butil-lítio** [134]

As soluções de n-BuLi em hexano foram foram tituladas com t-butanol utilizando-se 1,10-fenantrolina como indicador, como descrito na literatura. Em um balão de duas bocas, provido de agitação magnética e sob fluxo de gás inerte, foram colocados cerca de 20 mL de hexano seco (armazenado sobre fios de sódio) e alguns cristais de 1,10-fenantrolina (usada como indicador da titulação).

Adicionou-se com auxílio de uma seringa 1 mL da solução do organometálico, tornando a mistura vermelho-alaranjado. O t-butanol seco foi então adicionado gota a gota, através de uma seringa, até que a solução se tornasse amarelo-claro. Pela massa de álcool utilizada é possível calcular a concentração da solução. Repete-se o procedimento algumas vezes no mesmo balão, até a concordância dos dados obtidos. Alternativamente, utilizou-se também THF seco como solvente, e isopropanol no lugar de t-butanol.

**Titulação das Soluções Peroxídicas** [135]

Em uma cubeta de caminho óptico 1,0 cm, contendo 3,0 mL de uma solução 0,05 M de KI em tampão de ácido acético e acetato de sódio (pH = 3,8), adiciona-se

6 μL de solução estoque $10^{-5}$M de peroxidase de raiz forte do tipo IV (HRP – IV). Em seguida adiciona-se o peróxido a ser determinado e mede-se a absorbância da solução em 353 nm, utilizando-se o coeficiente de absortividade molar $\varepsilon = 2,55 \times 10^4$ $M^{-1}cm^{-1}$. Quando necessário, as soluções peroxídicas foram diluídas em metanol (para aumentar sua solubilidade), e depois adicionadas à solução aquosa de iodeto de potássio.

**Determinação dos Rendimentos Quânticos de Fluorescência** [136]

Os rendimentos quânticos de fluorescência dos fenolatos foram determinados utilizando-se como referência sulfato de quinino, que possui $\phi_F$ = 0,55 em uma solução 1 N de ácido sulfúrico [137].

As medidas foram realizadas a 25°C, sob agitação e os solventes foram purgados com gás inerte por alguns minutos. Em uma cubeta contendo THF e quantidade adequada do fenol protegido com o grupo *t*-butildimetilsilila adicionou-se uma solução de fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) até a formação quantitativa do fenolato, evidenciada por sua absorção característica. Prepara-se essa solução de maneira que a absorbância esteja no intervalo 0,4-0,5 e dilui-se 10 vezes. A solução resultante é excitada e registra-se o espectro corrigido. Calculou-se então a área sob a curva de emissão. Prepara-se uma outra solução de sulfato de quinino com absorbância conhecida e obtém-se o espectro de fluorescência nas mesmas condições experimentais da amostra desconhecida. Calcula-se a área sob a curva de emissão, e correlaciona-se o rendimento quântico da amostra com aquele de uma substância padrão (Equação 20):

$$\phi_F^{amostra} = \frac{Abs_{padrão}}{Abs_{amostra}} \times \frac{Área_{amostra}}{Área_{padrão}} \times \left(\frac{n_{amostra}}{n_{padrão}}\right)^2 \times \phi_F^{padrão}$$

**Equação 20**

Onde:

$\phi_F$ = rendimento quântico de fluorescência
Abs = absorbância no comprimento de onda de excitação
Área = área abaixo da curva de emissão
n = índice de refração do solvente

**Medidas cinéticas de emissão de luz**

Os diversos peróxidos em solução foram injetados diretamente na cubeta contendo apenas o solvente (no caso da termólise) ou na solução contendo solvente e ativador. No caso dos experimentos utilizando fenolatos como ativadores, adicionou-se à cubeta contendo solvente, o fenol protegido, em seguida o TBAF, e por último a solução de peróxido. As soluções foram deixadas termostatizar o tempo necessário antes da adição das soluções de peróxido. As medidas de intensidade de luz em função do tempo foram registradas até pelo menos 3 meia-vidas. As unidades arbitrárias de intensidade de emissão foram convertidas para unidades absolutas por meio da calibração da fotomultiplicadora com o padrão luminol (veja abaixo).

As soluções de ativadores (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e fenolatos) foram preparadas imediatamente antes dos experimentos e guardadas ao abrigo da luz. A partir de uma solução estoque concentrada, as outras foram obtidas por diluições. Para verificação da concentração das soluções (no caso dos hidrocarbonetos aromáticos), registrou-se seus espectros de absorção e fez-se o cálculo com o valor de absortividade molar, para o máximo de absorção, da literatura. Para cálculo dos rendimentos quânticos singlete nos experimentos onde se usou filtro, considerou-se a área correspondente ao espectro de emissão visto

com o uso de filtro, e também a porcentagem de transmitância deste. No caso de **4**$^-$ o fator de correção é igual a 2,265 para o filtro 515.

**Calibração das intensidades de luz**

Normalmente as intensidades de emissão de luz são obtidas em unidades arbitrárias, assim é necessária a utilização de um padrão para conversão em unidades absolutas. Para evitar a tediosa e complicada calibração com padrões primários (p. ex. com uma lâmpada padrão de fluxo conhecido), onde a intensidade é muito mais alta do que a geralmente observada em quimiluminescência, e problemas associados com a geometria do sistema, nosso grupo utiliza o padrão secundário luminol em água [104], cuja oxidação por peróxido de hidrogênio, catalisada por hemina, em um meio tamponado (pH = 11,6), gera luz com um rendimento quântico conhecido e igual a $(1,14 \pm 0,06) \times 10^{-2}$ E x mol$^{-1}$ [138]. Este rendimento é independente da concentração inicial de luminol numa determinada faixa de concentração ($10^{-9}$ à $2 \times 10^{-3}$ mol/L) [139].

Os experimentos para calibração foram realizados nas mesmas condições do instrumento (geometria, cela, tensão da fotomultiplicadora, fenda, etc.) utilizadas para os estudos cinéticos, em total escuridão e com as luzes da sala apagadas.

O procedimento padrão é o seguinte [140]: prepara-se um solução estoque de luminol em NaOH 0,01 M de maneira que tenha absorbância igual a 0,8 em 347 nm. A solução para calibração é feita pela diluição da solução anterior em tampão fosfato (pH = 11,6), ajustada em função da sensibilidade do instrumento (fluorímetro, contador de fótons ou luminômetro) e da intensidade de emissão do ensaio cinético. A solução contendo luminol em tampão é colocada no recipiente do instrumento e

deixada termostatizar durante 10 minutos. Inicia-se a aquisição de dados e adiciona-se 100 μL de $H_2O_2$ 0,3 % em água (solução recém preparada). Em seguida adiciona-se 100 μL de uma solução básica aquosa de hemina (cuja absorção, em 414 nm é de 0,2). Ao final da reação (intensidade próxima de zero), adiciona-se mais 100 μL de solução básica aquosa de hemina mais concentrada (cuja absorção, em 414 nm é de 0,6) para garantir o consumo total do luminol. As soluções de hemina e peróxido de hidrogênio devem ser preparadas imediatamente antes do uso. Ocasionalmente pode ser necessária uma terceira ou quarta adição de catalisador até não se observar mais emissão considerável e se ter certeza de que todo o luminol foi consumido. Por fim, determina-se a área abaixo da curva de emissão e calcula-se o fator de correção da fotomultiplicadora (Equação 21).

$$F_{CF} = \frac{\phi_{lum} n_{lum}}{\int I dt}$$

**Equação 21**

Onde:

$F_{CF}$ = fator de correção da fotomultiplicadora
$\phi_{lum}$ = rendimento quântico do luminol
$n_{lum}$ = número de mols de luminol empregados no experimento
$\int I dt$ = área abaixo da curva de emissão do luminol

Foram realizadas calibrações periódicas para cada condição do aparelho, em dias diferentes, e para cada uma delas cerca de dez experimentos.

No caso do aparelho contador de fótons, a tensão utilizada, foi igual a 1100 V sendo o fator de correção da fotomultiplicadora igual a 2,581 $10^{-22}$ E u.a.$^{-1}$ e a quantidade de luminol utilizado nos experimentos igual a 3,246 $10^{-12}$ mol.

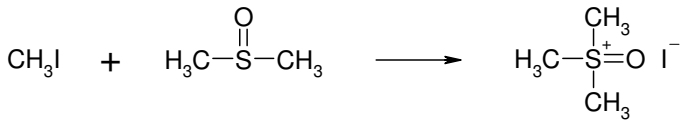
**Tabela 26:** Fatores de correção da fotomultiplicadora ($F_{CF}$) obtidos na calibração do fluorímetro Varian em diversas condições do instrumento.

| Fenda (nm) | Tensão (V) | $F_{CF}$ (E / u.a.) | $n_{luminol}$ (mol) |
|---|---|---|---|
| 1,5 | 600 | $5,529 \times 10^{-13}$ | $3,200 \times 10^{-9}$ |
| 2,5 | 1000 | $9,682 \times 10^{-14}$ | $3,200 \times 10^{-11}$ |
| 5 | 600 | $1,118 \times 10^{-14}$ | $3,200 \times 10^{-9}$ |
| 5 | 1000 | $3,802 \times 10^{-16}$ | $3,200 \times 10^{-11}$ |
| 10 | 750 | $4,097 \times 10^{-15}$ | $3,085 \times 10^{-10}$ |
| 20 | 600 | $2,086 \times 10^{-14}$ | $3,183 \times 10^{-10}$ |
| 20 | 750 | $7,714 \times 10^{-16}$ | $2,781 \times 10^{-10}$ |
| 20 | 800 | $1,059 \times 10^{-15}$ | $3,200 \times 10^{-11}$ |
| 20 | 850 | $7,056 \times 10^{-16}$ | $2,925 \times 10^{-10}$ |
| 20 | 900 | $3,706 \times 10^{-16}$ | $3,200 \times 10^{-11}$ |
| 20 | 950 | $1,640 \times 10^{-16}$ | $5,331 \times 10^{-11}$ |
| 20 | 1000 | $1,601 \times 10^{-16}$ | $3,24 \times 10^{-12}$ |

## *6.5. Preparação dos Peróxidos e Intermediários Sintéticos*

### *6.5.1. Preparação da Spiro-adamantil α-peróxi lactona* [94]

**Preparação do iodeto de trimetil sulfoxônio** [141]

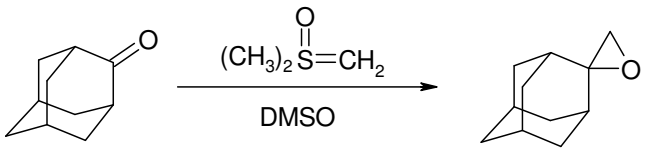


Em um balão provido com condensador de bolas e tubo secante, foram colocados 50 mL (55 g, 0,70 mol) de DMSO e 92 mL (210g, 1,48 mol) de iodeto de metila. A mistura foi refluxada durante 90 horas, depois filtrada em trompa de vácuo num funil de Büchner, e o precipitado lavado com $CHCl_3$. Transferiu-se o precipitado para um balão e secou-se sob vácuo (25 $^{o}$C. 1 mm Hg) durante aproximadamente 2 horas. Em seguida, o iodeto de trimetil sulfoxônio foi seco por um dia sob $P_2O_5$ a vácuo e armazenado num frasco ao abrigo da luz na geladeira. O ponto de fusão não pode ser determinado pois o composto se decompõe a partir de 200°C. A substância foi identificada por comparação com o espectro de IV da literatura.

Rendimento: 63,4 g (45%).

IV (KBr): 3700-3000, 2972, 2879, 1406, 1230, 1038, 952, 756 $cm^{-1}$.

**Preparação do 2-epóximetilenoadamantano** [92]




Um balão de 3 bocas (250 mL), equipado com condensador, septo, agitador magnético e borbulhador foi flambado com bico de Bunsen sob atmosfera de Ar, e em seguida adicionaram-se 4,1 g de dispersão de hidreto de sódio 60% em óleo mineral (2,46 g NaH, 0,103 mol). Para a retirada do óleo mineral, a mistura foi lavada por três vezes com pentano e o solvente restante após a última lavagem evaporado pela passagem de Ar. Adicionaram-se 110-120 mL de DMSO seco (armazenado sobre peneira molecular), e em seguida 15,55 g (0,0706 mol) de iodeto de trimetilsulfoxônio sólido, em porções durante 10 minutos. Durante e após a adição do iodeto, houve a formação de espumas e bolhas. Após o término da liberação de gás esperou-se mais 30 minutos até se iniciar a adição de 9,44 g (0,0628 mol) de 2-adamantanona sólida, em porções durante 5 minutos.

A mistura de reação foi agitada durante 1 hora em temperatura ambiente, e mais 1 hora e 30 minutos em T = 52-60°C. Durante este tempo a mistura de reação foi adquirindo uma coloração amarelo / laranjado escuro.

A mistura foi despejada em cerca de 300 mL de água gelada (cerca de 0°C). Dissolveu-se o epóxido precipitado em hexano sem agitação e separaram-se as camadas. Houve formação de uma poeira cinzenta na camada de hexano. Extraiu-

se a camada aquosa novamente com hexano (5 x 50 mL). O extrato orgânico foi seco com $MgSO_4$, filtrado e rotoevaporado em T ≤ 25°C. Secou-se o sólido branco sob vácuo (1 mm Hg) a temperatura ambiente. Guardou-se num dessecador com $P_2O_5$ sob vácuo, para utilização na próxima etapa.

*Rendimento:* 9,62 g (93%).

*Ponto de fusão*: 180-184,4°C (Ocorre sublimação parcial quando se faz a medida em um tubo fechado)

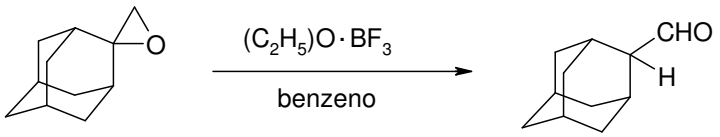
*Análise elementar de $C_{11}H_{16}O$* (164,2): C = 80,66 % (teórico: 80,44 %); H = 10,13 % (teórico: 9,83%); N = 0,06 % (teórico: 0,00%).

*IV ($CS_2$):* 3680-3150, 2909, 2851, 1723, 1450, 917, 875, 826, 530 $cm^{-1}$.

*RMN $^1H$ ($CDCl_3$, 200 MHz):* δ = 1,35 (bs, 2H) ppm; δ = 1,5-2,3 (complexo, 12H) ppm; δ = 2,46 (s, 2H, O-$CH_2$) ppm.

*LR-MS (70 eV):* m/z (%) = 164 (95, $M^+$); m/z (%) = 149 (13); m/z (%) = 135 (22); m/z (%) = 122 (100); m/z (%) = 109 (14); m/z (%) = 93 (38); m/z (%) = 91 (83); m/z (%) = 77 (48); m/z (%) = 53 (22); m/z (%) = 39 (59).

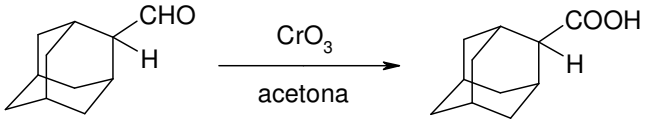
**Preparação do 2-adamantanocarboxaldeído** [92]




Em um funil de separação adicionaram-se 7 mL de trifluoreto de boro eterado destilado de $CaH_2$ (PE 49-52°C, 10 mm Hg), através de uma seringa, diretamente dentro da solução de benzeno (135 mL) com 12,2 g (0,0743 mol) de 2-epóximetilenoadamantano. Assim que começou a se adicionar o trifluoreto de boro

eterado, a solução benzênica tornou-se amarela e bastante quente. Agitou-se vigorosamente durante 1-2 minutos, deixou-se descansar a solução por 1 minuto e lavou-se com água gelada (3 x 50 mL). A mistura fica branca/leitosa. As fases aquosas foram reunidas e extraídas com benzeno (5 x 30 mL). As soluções benzênicas unidas foram secas com $Na_2SO_4$ e filtradas. O produto não é isolado por causa de sua instabilidade [132], e a solução benzênica utilizada diretamente para a próxima etapa.

**Preparação do ácido 2-adamantanocarboxílico** [92]




A maior parte do benzeno da solução anterior foi rotoevaporado em T ≤ 25°C. Adicionou-se acetona periodicamente até que a maior parte do benzeno houvesse sido substituída. A solução resultante de acetona teve seu volume reduzido até cerca de 90 mL e adicionaram-se 116 mL do reagente de Jones durante 50 minutos em T = 17-21°C com agitação. Após a adição do reagente de Jones, a mistura foi agitada por 2 horas em T = 16-21°C. Foram feitas várias adições de acetona (total 80 ml) durante este intervalo lavando-se as paredes do balão. A mistura foi despejada em 1 L de água.

A solução aquosa foi dividida e extraída várias vezes com clorofórmio, sendo que há formação de espuma na separação. A fase orgânica apresenta-se com diversas gotículas verdes em suspensão. O clorofórmio foi rotoevaporado em T ≤ 27°C. O resíduo obtido foi aquecido até 50°C durante 30 minutos com 500 mL de solução de NaOH 1 M e em seguida diluído com 1,5 L de NaOH 0,5 M. Filtrou-se e

acidulou-se a solução. Ocorre a precipitação do ácido com liberação de calor. Dividiu-se a mistura em 4 porções de 500 mL e extraiu-se o ácido de cada parte com $CHCl_3$ (3 x 50 mL).

As fases orgânicas reunidas da extração da mistura foram secas com $Na_2SO_4$ e rotoevaporadas em T ≤ 30°C. O resíduo sólido foi seco sob vácuo (1 mm Hg).

*Rendimento*: 9,82 g (78%, calculado a partir do 2-epóximetilenoadamantano).

*Ponto de fusão*: 131-140°C

*Análise Elementar de $C_{11}H_{16}O_2$ (180,25):* C = 73,58 % (teórico: 73,3 %); H = 8,77 % (teórico: 8,95 %); N = 0,3 % (teórico: 0,00 %)

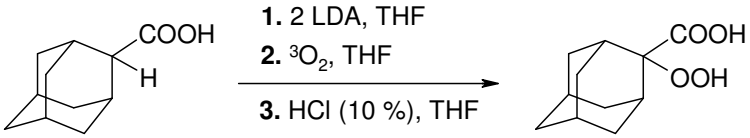
*IV (KBr):* 1697 $cm^{-1}$

*RMN $^1H$ ($CDCl_3$, 500 MHz):* δ = 1,60-1,97 (cs, 12H, H-Ad) ppm; δ = 2,36 (bs, 2H, H-Ad) ppm; δ = 2,67 (bs, 1H, H-Ad) ppm

*RMN $^{13}C$ ($CDCl_3$, 500 MHz):* δ = 181,2 ppm (C=O).

*LR-MS (70 eV):* m/z (%) = 180 (30, $M^+$); m/z (%) = 163 (6, $M^+$ - OH); m/z (%) = 162 (48); m/z (%) = 135 (47, $M^+$ - COOH); m/z (%) = 134 (100); m/z (%) = 91 (47); m/z (%) = 79 (81); m/z (%) = 41 (52).

**Preparação do 2-carbóxi-2-hidroperóxiadamantano** [94]




Um balão de 3 bocas (250 mL) equipado com septo, condensador, agitador magnético e borbulhador foi flambado sob vácuo e depois sob fluxo de argônio. Adicionou-se 5,6 mL (4,03 g, 0,040 mol) de diisopropilamina seca e 45 mL de THF

destilado de fio de sódio e benzofenona. Resfriou-se com banho de acetona e gelo seco (cerca de -80°C). Em seguida adicionou-se gota a gota 27 mL (0,042 mol) de solução de BuLi 1,54 M (determinado por titulação) em hexano. Após a adição, a solução foi deixada aquecer até 0°C por 20 minutos.

A esta mistura em -20°C foram adicionados, gota a gota, por meio de uma seringa, 3,0 g (0,017 mol) de ácido 2-adamantanocarboxílico em 20 mL de THF seco. A solução foi deixada sob agitação até chegar à temperatura ambiente (25 °C). Removeu-se o solvente a vácuo (5 mmHg) com forte agitação.

O resíduo sólido assim obtido foi redissolvido em cerca de 200 mL de THF seco e a solução resultante foi adicionada, gota a gota com o auxílio de uma cânula, para outro balão, contendo 150 mL de THF seco saturado com oxigênio, em banho de acetona e gelo seco (-80°C), também com forte agitação. A transferência foi realizada em 3 horas, sendo que o tempo total de reação foi de 4 horas. Em seguida, ainda sob atmosfera inerte adicionaram-se com seringa 30 mL de uma solução aquosa de HCl 10%. Deixou-se a temperatura subir até cerca de -20°C e a mistura de reação foi extraída com éter etílico (3 x 50 mL) e as fases orgânicas secas com $MgSO_4$ (5 minutos a 0°C), filtrada e rotoevaporada em banho de gelo até um volume mínimo. Esta foi armazenada no freezer (-80°C). O produto bruto foi purificado através de cromatografia em coluna à -45°C, utilizando como eluente a mistura 1:1 de éter de petróleo (30-70°C)/éter etílico (razão sílica:substrato = 100:1). Obtém-se o 2-carbóxi-2-hidroperóxi-adamantano como um sólido branco/incolor.

Rendimento: 0,71 g (20%)

$R_f$: 0,3 (éter de petróleo/éter etílico = 1:1)

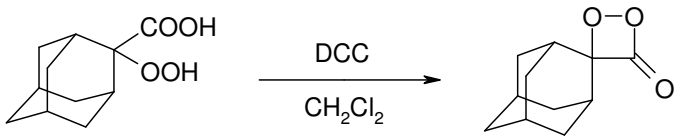
*IV (KBr):* 3600-2300, 3429, 2932, 2861, 1691, 1454, 1296, 1274, 1104, 1065 $cm^{-1}$.

*Análise elementar de $C_{11}H_{16}O_4$ (212,3):* C = 63,13 % (teórico: 62,25%); H = 7,34 % (teórico: 7,60%); N = 0,54 % (teórico: 0,00 %).

*RMN $^1H$ (acetona $d_6$, 500 MHz, -20°C):* δ = 1,45-2,16 (cs, 12H, H-Ad) ppm; δ = 2,39 (bs, 2H, 1-H) ppm; δ = 11,0 (bs, 1H, -OH) ppm; δ = 11,2 (bs, 1H,-OH) ppm.

*RMN $^{13}C$ (acetona $d_6$, 500 MHz, -20°C):* δ = 27,4 ppm; δ = 27,7 ppm; δ = 32,1 ppp; δ = 32,7 ppm; δ = 35,2 ppm; δ = 37,7 ppm; δ = 88,0 ppm; δ = 172,9 ppm.

**Preparação da *spiro*-adamantil α-peróxi lactona** [94]




Um balão de 2 bocas, equipado com condensador, septo, agitador magnético e borbulhador foi flambado à vácuo com bico de bunsen e depois sob fluxo de argônio. Adicionou-se uma solução de 0,231 g (1,09 mmol) de 2-carbóxi-2-hidroperóxiadamantano em 50 mL de diclorometano à -40°C. Em seguida adicionaram-se, gota a gota, 4,3 mL de uma solução de 0,225 g (1,09 mmol) de diciclohexilcarbodiimida em diclorometano. A mistura de reação foi agitada durante 5 horas à -40°C e o progresso da reação acompanhado por cromatografia em camada delgada (CCD). O derivado insolúvel de uréia formado na reação foi removido através de uma filtração em coluna com florisil (ca. 3 g), à -45°C. O solvente foi evaporado em temperatura não superior a -20°C, resultando em um sólido amarelo-claro. Diversas recristalizações com pentano à -50°C forneceram a spiro-adamantil α-peróxi lactona pura na forma de cubos/agulhas amarelos.

*Rendimento:* 0,12 g (55%).

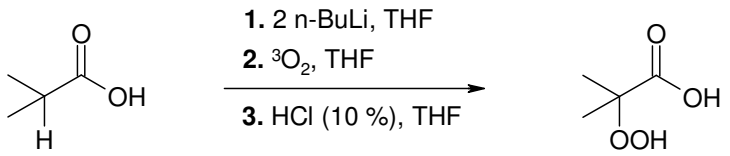
*$R_f$:* 0,7 (hexano/acetato de etila = 1:1)

*RMN $^1$H ($CDCl_3$, 500 MHz, -38°C):* δ = 1,71-1,97 (cs, 10H, H-Ad) ppm; δ = 2,07-2,10 (cs, 2H, H-Ad) ppm; δ = 2,61 (bs, 2H, 1-H) ppm.

*RMN $^{13}$C ($CDCl_3$, 500 MHz, -38°C):* δ = 25,2 ppm; δ = 25,3 ppm; δ = 31,7 ppm; δ = 33,0 ppm; δ = 33,5 ppm; δ = 35,3 ppm; δ = 104,6 (C-2) ppm; δ = 169,3 (C=O) ppm.

### *6.5.2. Preparação da Dimetil-1,2-dioxetanona* [88, 89]

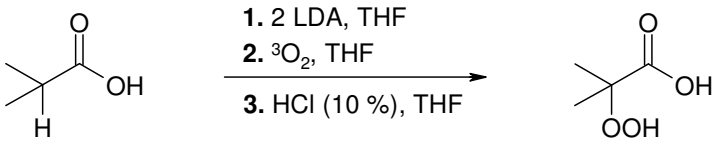
**Tentativa de preparação do ácido 2-hidroperóxi-2-metilpropanóico**




Um balão de três bocas de 125 mL com agitação magnética foi acoplado a um borbulhador e protegido com septos. A aparelhagem foi flambada com bico de bunsen sob atmosfera de $N_2$. Foram introduzidos através de uma seringa 0,37 g (4,2 mmol) de ácido isobutírico em 30 mL de THF anidro. O frasco com a solução de THF foi resfriado à -60°C (banho de acetona e gelo seco) e com agitação magnética, adicionaram-se 4,2 mmol de n-BuLi em hexano, com auxílio de uma seringa, durante 5 minutos. Após uma hora a mistura foi aquecida à - 40°C e adicionou-se o segundo equivalente de n-BuLi. A mistura foi agitada durante aproximadamente 3 horas e tornou-se amarelo claro. A mistura foi resfriada a -78°C e borbulhou-se oxigênio durante 2 horas. A mistura foi hidrolisada adicionando-se HCl aquoso 10% e extraiu-se com éter. Entretanto não houve indicação de formação significativa de um

composto peroxídico (verificado através de CCD usando KI 10% em água como revelador), indicando o insucesso a reação.

**Preparação do ácido 2-hidroperóxi-2-metilpropanóico** [88, 142, 143]




Um balão de 3 bocas (250 mL) foi equipado com agitador magnético, septo, condensador e borbulhador. A aparelhagem foi flambada com bico de bunsen, sob fluxo de nitrogênio e/ou vácuo. Adicionaram-se no frasco de reação 4,2 mL (30 mmol) de diisopropilamina seca e 70 mL de THF seco. Através de um banho de acetona e gelo seco, a temperatura foi mantida entre -60°C e -40°C, e com agitação vigorosa foram adicionados, gota a gota, 20 mL (31,5 mmol) de n-BuLi 1,6 M em n-hexano através de uma seringa. Após a adição completa (cerca de 5 minutos), o banho de resfriamento foi removido e a mistura de reação foi agitada enquanto chegava até a temperatura ambiente.

A mistura de reação foi deixada em temperatura ambiente (25-30°C) por 10 minutos e então resfriada à -78°C. Adicionaram-se a seguir 1,2 mL (12,5 mmol) de ácido isobutírico em 5 mL de THF seco, através de um funil de adição. Em seguida deixou-se a mistura de reação atingir a temperatura ambiente e aqueceu-se até 50°C durante 1 hora com agitação. Obtém-se uma solução amarelo clara do diânion. Um outro balão de 3 bocas (250 mL) foi equipado com septo, agitação mecânica (selada com graxa) e fluxo de nitrogênio. Foi deixado passar nitrogênio durante 5 minutos. Adicionaram-se 70 mL de THF seco e resfriou-se com banho de nitrogênio líquido e etanol. Este banho é preparado pela adição cuidadosa de nitrogênio líquido

ao solvente desejado, sob agitação. A mistura refrigerante deve ser mexida periodicamente para evitar sua solidificação. A temperatura foi mantida em T ≤ -70°C. A solução de THF foi saturada com oxigênio por meio de uma agulha (10 minutos). Com o auxílio de uma cânula, a solução do diânion foi transferida para a solução de THF saturada de oxigênio. O frasco de oxigenação foi mantido resfriado com o banho de nitrogênio líquido enquanto se passava um forte fluxo de oxigênio, com agitação mecânica intensa dentro da mistura de reação. Após a adição da solução do diânion, a mistura ainda foi deixada em agitação durante 2 horas e 30 minutos. Ainda sob agitação forte e resfriamento, foram adicionados 5 mL de HCl aquoso 36% e agitou-se durante mais 30 minutos. A mistura resultante foi deixada aquecer até cerca de -20°C e transferida para um funil de separação de 500 mL, que já continha 100 mL de água gelada saturada com NaCl. A camada aquosa foi extraída com éter (5 x 25 mL) e diclorometano (5 x 25 mL), mantendo-se a temperatura durante todo o processo próxima de 0°C pela adição de gelo picado e NaCl. Os extratos orgânicos reunidos foram secos com $MgSO_4$ no freezer (-20°C), durante aproximadamente 15 minutos. Filtrou-se a 0°C e guardou-se no freezer. A CCD para o composto peroxídico apresentou $R_f$ = 0,2 em hexano/acetato de etila (1:1), $R_f$ = 0 em $CH_2Cl_2$, e $R_f$ = 0,3 em acetato de etila (revelação com KI aquoso).

O extrato orgânico foi rotoevaporado (0°C) obtendo-se um óleo amarelo. Procedeu-se à recristalização do composto sob atmosfera inerte dissolvendo-se o óleo entre 0 e 5°C e resfriando-se a solução até -20 °C para iniciar a cristalização. Foi usada uma mistura de éter etílico e pentano, obtendo-se cristais brancos, que quando expostos a umidade atmosférica liquefazem-se em segundos, também se

decompõe com liberação de gás, acima de 10°C. O sólido assim obtido é seco sob vácuo a -30°C.

*Rendimento*: 0,69 g (46%).

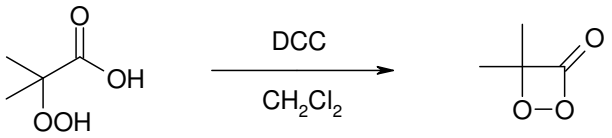
*$R_f$:* 0,2 (hexano/acetato de etila = 1:1)

*IV ($CHCl_3$):* 3620 $cm^{-1}$, 3450 $cm^{-1}$, 1715 $cm^{-1}$

*RMN $^1H$ ($CDCl_3$, 500 MHz, 0°C):* $\delta$ = 1,51 (s, 6H, $-CH_3$) ppm; $\delta$ = 9,51 (bs, 2H, $-CO_2H$ e $-O_2H$) ppm.

*RMN $^{13}C$ ($CDCl_3$, 500 MHz, 0°C):* $\delta$ = 22,4 (C1) ppm; $\delta$ = 83,5 (C2) ppm; $\delta$ = 180,3 (C3) ppm.

**Preparação da Dimetil-1,2-dioxetanona** [88, 89]

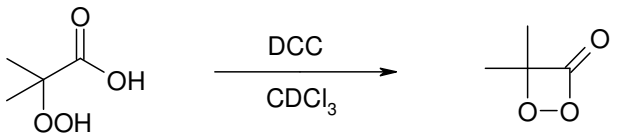



Em um balão de 3 bocas de 250 mL, provido com septo e agitação magnética, foi acoplada uma conexão que se ligava à um pequeno balão de 2 bocas de modo a fazer uma destilação *bulb-to-bulb*. Nesta conexão foi colocada um pouco de lã de vidro para evitar a passagem de partículas sólidas de um balão para outro. A aparelhagem foi flambada com bico de Bunsen sob vácuo, e a seguir preenchida com nitrogênio. Através de uma seringa, adicionou-se 0,75 g do ácido 2-hidroperóxi-2-metilpropanóico (0,0063 mol) dissolvido em cerca de 2 mL de $CH_2Cl_2$. Resfriou-se com um banho de acetona e gelo seco e adicionaram-se 6,5 mL (0,0065 mol) de diciclohexilcarbodiimida (DCC) 1 M em $CH_2Cl_2$. Após 15 minutos adicionou-se mais 0,5 mL de DCC e deixou-se agitar por 30 minutos.

A α-peróxilactona foi destilada junto com o solvente para o pequeno balão de duas bocas (dentro de um Dewar com nitrogênio líquido) sob vácuo (1 mm Hg). Deixou-se a temperatura no frasco de reação subir até cerca de -30°C. Durante todo este processo a mistura de reação estava sob forte agitação. A destilação foi feita até a secura, restando uma pasta branca, então adicionou-se mais 1,5 mL de diclorometano e continuou-se a destilação. Ao todo, foram feitas 6 adições de diclorometano. Tempo total de destilação 2 horas. Não foi possível obter CCD para o composto, mesmo em baixa temperatura. Determinação do conteúdo peroxídico da solução estoque indicou uma faixa de concentração de 1,1 x $10^{-2}$ a 2,2 x $10^{-2}$ mol/L.

*Rendimento*: 5% (obtido pela determinação do conteúdo peroxídico da solução)

**Preparação da Dimetil-1,2-dioxetanona em clorofórmio deuterado** [88]




Seguiu-se o procedimento geral descrito acima. A aparelhagem toda foi flambada diversas vezes sob atmosfera de argônio. Dissolveram-se 260 mg (2,2 mmol) do ácido 2-hidroperóxi-2-metilpropanóico em 1 mL de $CDCl_3$ (tratado previamente com $K_2CO_3$) e adicionou-se esta solução ao frasco de reação a -40°C. Manteve-se a temperatura do banho sempre entre -20 e -25°C. Adicionou-se gota a gota 450 mg (2,2 mmol) de DCC dissolvido em uma quantidade mínima de $CDCl_3$ (< 1 mL). Deixou-se agitar durante 5 minutos, em seguida, a mistura foi sujeita a destilação *bulb-to-bulb* (1 mm Hg) até secura do frasco de reação, recolhendo-se o destilado em temperatura de nitrogênio líquido. Adicionou-se mais $CDCl_3$, deixando

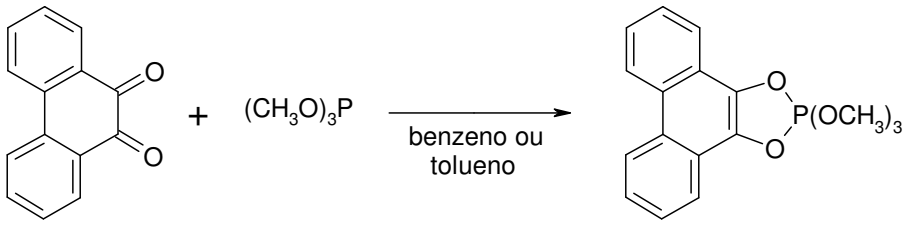
agitar durante 5 minutos e repetindo-se a destilação. A adição de $CDCl_3$ seguida pela destilação foi repetida até o resíduo apresentar teste peroxídico fraco.

*RMN $^1H$ ($CDCl_3$, 500 MHz, -20°C):* $\delta$ = 1,80 (s, 6H, $-CH_3$) ppm.

RMN $^{13}C$ ($CDCl_3$, 500 MHz, -20°C): $\delta$ = 22,1 ($-CH_3$) ppm; $\delta$ = 99,0 ($-CMe_2$) ppm; $\delta$ = 169,8 (C=O) ppm.

### *6.5.3. Preparação do Peróxido de Difenoíla* [85, 86]

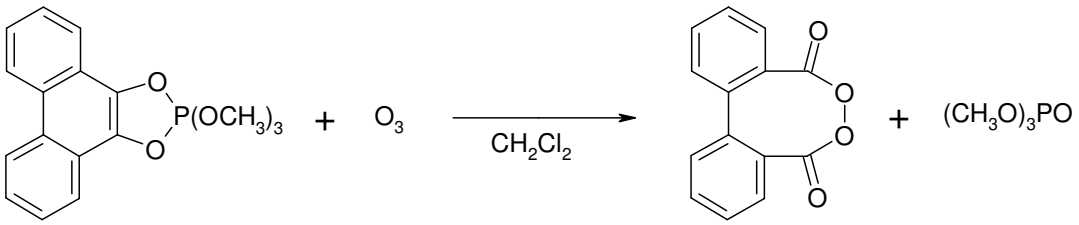
**Preparação do aduto 1:1 fenantrenoquinona-trimetil fosfito** [86]




Um balão de duas bocas de 125 mL, equipado com septo, condensador de bolas, borbulhador e agitador magnético foi flambado sob fluxo de argônio. Adicionaram-se cerca de 60 mL de tolueno seco e em seguida 1,21 g (5,8 mmol) de fenantreno quinona. A fenantreno quinona dissolve muito pouco, e mesmo com agitação obtém-se assim uma suspensão amarelo/laranja pálido. Adicionou-se então 0,75 mL (6,4 mmol) de trimetilfosfito seco através de uma seringa. Após cerca de 30 minutos, a suspensão vai mudando de cor e tornando-se homogênea, até que todo o sólido desaparece e a solução fica límpida e transparente amarelo/laranja claro. Esta solução resultante foi então agitada sob atmosfera de argônio durante 6 horas à temperatura ambiente. Em seguida rotoevaporou-se o solvente em temperatura ambiente. Obtém-se um óleo amarronzado. Adicionaram-se cerca de 3 mL de

hexano seco e resfriou-se em banho de gelo. Deixou-se recristalizar, retirou-se o solvente com uma pipeta e no final secou-se com fluxo de gás inerte.

**Preparação do Peróxido de Difenoíla** [85, 86]




O aduto obtido acima foi dissolvido em $CH_2Cl_2$, e transferido por meio de uma cânula até o balão de reação. Resfriou-se até cerca de -80°C com um banho de acetona e gelo seco, e passou-se ozônio durante 6 horas, utilizando-se um ozonizador Aqua Zone da Red sea fish pHarm ltd., na potência máxima (100 %). Nessa condições produção de ozônio ≈ 0,1 mmol / minuto. Retirou-se o solvente por rotoevaporação em temperatura ≤ 10°C. Adicionou-se 30 mL de $CH_3OH$ e resfriou-se até cerca de -70 °C durante 40 minutos. Retirou-se o sobrenadante com uma pipeta e sob $N_2$. Adicionou-se então 2 mL de $CH_2Cl_2$ e 3,5 mL de $CH_3OH$ e deixou-se em repouso durante 1 hora em banho de gelo. Em seguida, com auxílio de uma pipeta e sempre sob $N_2$, retirou-se cuidadosamente o sobrenadante. Os cristais amarelo claro-incolor (310 mg) em forma de agulhas assim obtidos, foram secos em bomba de vácuo à 0°C, durante 10 minutos e guardados no freezer (CUIDADO! Os cristais explodem com o menor impacto, além de serem sensíveis também ao aumento de temperatura). Alternativamente o produto bruto foi purificado através de uma cromatografia em coluna resfriada a -45°C, utilizando com eluente $CH_2Cl_2$ (razão sílica:substrato = 50:1). As frações contendo o produto peroxídico foram

reunidas, rotoevaporadas em banho de gelo e o peróxido recristalizado diversas vezes em uma mistura de $CH_2Cl_2$ e $CH_3OH$, obtendo-se cristais incolores.

*Rendimento:* 0,31 g (22%)

*$R_f$:* 0,8 ($CH_2Cl_2$).

*IV (KBr):* 1758, 1281, 1230, 1065, 1012, 771 $cm^{-1}$.

*Análise elementar de $C_{14}H_8O_4$ (240,2):* C = 69,45 % (teórico: 70,00%); H = 2,91 % (teórico: 3,36 %); N = 0,50 % (teórico: 0,00%).

*RMN $^1H$ ($CDCl_3$, 500 MHz, -10°C):* δ = 7,37 (dd, $J_{orto}$ = 7,7 e $J_{meta}$ = 0,7 Hz, 1H) ppm; δ = 7,62 (td, $J_{orto}$ = 7,6 e $J_{meta}$ = 1,2 Hz, 1H) ppm; δ = 7,69 (td, $J_{orto}$ = 7,6 e $J_{meta}$ = 1,4 Hz, 1H) ppm; δ = 7,76 (dd, $J_{orto}$ = 7,5 e $J_{meta}$ = 1,1 Hz, 1H) ppm.

*RMN $^{13}C$ ($CDCl_3$, 500 MHz, -10°C):* δ = 128,0 ppm; δ = 128,3 ppm; δ = 129,4 ppm; δ = 130,6 ppm; δ = 132,9 ppm; δ = 136,0 ppm; δ = 171,3 (C=O) ppm.

### *6.5.4. Caracterização dos trialquil silil éteres precursores do fenolatos*

**Caracterização do 3-(t-butil-dimetil-silaniloxi)-benzoato de metila***

*Análise elementar de $C_{14}H_{22}O_3Si$ (266,42)*: C = 61,59 % (teórico: 63,12 %); H = 8,74 % (teórico: 8,32 %); N = 0,28 % (teórico: 0,00%).

*RMN $^1H$ ($CDCl_3$, 200 MHz)*: δ = 0,21 (s, 6H) ppm; δ = 0,99 (s, 9H) ppm; δ = 3,90 (s, 3H) ppm; δ = 6,99-7,68 (m, 4H) ppm.

*RMN $^{13}C$ ($CDCl_3$, 200 MHz)*: δ = -4,47 ppm; δ = 18,2 ppm; δ = 25,6 ppm; δ = 52,2 ppm;δ = 121,0 ppm; δ = 122,6 ppm; δ = 124,9 ppm; δ = 129,4 ppm; δ = 131,4 ppm; δ = 155,7 ppm; δ = 167,1 ppm.

*LR-MS (70 eV)*: m/z (%) = 266 (12, $M^+$); m/z (%) = 251 (2, $M^+$ - $CH_3$); m/z (%) = 235 (7, $M^+$ - $OCH_3$); m/z (%) = 209 (100, $M^+$ - $C(CH_3)_3$); m/z (%) = 177 (58); m/z (%) = 151 (6, $M^+$ - $SiMe_2$t-Bu); m/z (%) = 149 (28); m/z (%) = 135 (12, $M^+$ - $OSiMe_2$t-Bu); m/z (%) = 89 (55).

**Caracterização do 3-(t-butil-dimetil-silanilóxi)-benzaldeído***

*Análise elementar de $C_{13}H_{20}O_2Si$ (236,39):* C = 65,53 % (teórico = 66,05 %); H = 8,47 % (teórico = 8,53 %); N = 0,12 % (teórico = 0,00%).

*RMN $^1$H ($CDCl_3$, 200 MHz):* δ = 0,23 (s, 6H) ppm; δ = 1,00 (s, 9H) ppm; δ = 7,04-7,52 (m, 4H) ppm; δ = 9,95 (s, 1H) ppm.

*RMN $^{13}$C ($CDCl_3$, 200 MHz):* δ = -4,46 ppm; δ = 18,2 ppm; δ = 25,6 ppm; δ = 119,8 ppm; δ = 123,6 ppm; δ = 126,5 ppm; δ = 130,1 ppm; δ = 137,9 ppm; δ = 156,4 ppm; δ = 192,1 ppm.

*LR-MS (70 eV):* m/z (%) = 236 (9, $M^+$); m/z (%) = 179 (100, $M^+$ - t-Bu); m/z (%) = 151 (44); m/z (%) = 149 (6, SiOPhCHO); m/z (%) = 121 (2, $M^+$ - $SiMe_2$t-Bu); m/z (%) = 105 (5, $M^+$ - $OSiMe_2$t-Bu); m/z (%) = 75 (14).

**Caracterização do 4-(t-butil-dimetil-silanilóxi)-benzaldeído***

*RMN $^1$H ($CDCl_3$, 200 MHz):* δ = 0,25 (s, 6H) ppm; δ = 0,99 (s, 9H) ppm; δ = 6,95 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H) ppm; δ = 7,80 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H) ppm; δ = 9,86 (s, 1H) ppm.

*LR-MS (70 eV):* m/z (%) = 236 (12, $M^+$); m/z (%) = 179 (100, $M^+$ - t-Bu); m/z (%) = 151 (49); m/z (%) = 149 (6, SiOPhCHO); m/z (%) = 121 (2, $M^+$ - $SiMe_2$t-Bu); m/z (%) = 105 (4, $M^+$ - $OSiMe_2$t-Bu); m/z (%) = 75 (19).

*Estes compostos foram preparados previamente no grupo [144], e portanto consta apenas sua caracterização da época em que foram utilizados.

# 7. Bibliografia

1. Campbell, A.K., Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine, Ellis Horwood Ltd, Chichester,1988.

2. Wiedemann, E., Ueber Fluorescenz und Phosphorescenz. I. Abhandlung. *Ann. d. Physik u. Chemie*, 1888. **34**: 446-463.

3. Albrecht, H.O., Über die Chemilumineszenz des Aminophthalsäurehydrazids Chemiluminescence of Aminophthalic Hydrazide. *Z. Physik. Chem.*, 1928. **136**: 321-330.

4. Schuster, G.B. e Schmidt, S.P., Chemiluminescence of Organic Compounds. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1982. **18**: 187-238.

5. Marcus, R.A., On the Theory of Chemiluminescent Electron-Transfer Reactions. *J. Chem. Phys.*, 1965. **43**(8): 2654-2657.

6. Marcus, R.A. e Siders, P., Theory of highly exothermic electron transfer reactions. *J. Phys. Chem.*, 1982. **86**(5): 622-630.

7. Marcus, R.A., *Electron Transfer Past and Future*, in *Electron Transfer—From Isolated Molecules to Biomolecules*, Jortner, J. e Bixon, M., Editors. 1999, John Wiley & Sons Inc, Chichester. p. 1-6.

8. Baader, W.J., Stevani, C.V., e Bastos, E.L., *Chemiluminescence of Organic Peroxides*, in *The Chemistry of Peroxides*, Rappoport, Z., Editor. 2006, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. p. 1211-1278.

9. Kopecky, K.R. e Mumford, C., Luminescence in the thermal decomposition of 3,3,4-trimethyl-1,2-dioxetane. *Can. J. Chem.*, 1969. **47**(4): 709-711.

10. Adam, W. e Liu, J., An alpha-Peroxy Lactone. Synthesis and Chemiluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972. **94**(8): 2894-2895.

11. Faulkner, L.R., Chemiluminescence in the Liquid Phase: Electron Transfer. *Int. Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. Two*, 1976. **9**: 213-263.

12. Faulkner, L.R. e Glass, R.S., *Electrochemiluminescence*, in *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Adam, W. e Cilento, G., Editors. 1982, Academic Press, New York. p. 191-227.

13. Staudinger, H., Über Autoxydation organischer Verbindungen, III.: Über Autoxydation des asymm. Diphenyl-äthylens. *Chem. Ber.*, 1925. **58**(6): 1075-1079.

14. Staudinger, H., Dyckerhoff, K., Klever, H.W., e Ruzicka, L., Über Autoxydation organischer Verbindungen, IV.: Über Autoxydation der Ketene. *Chem. Ber.*, 1925. **58**(6): 1079-1087.

15. Adam, W., Thermal Generation of Electronic Excitation with Hyperenergetic Molecules. *Pure Appl. Chem.*, 1980. **52**: 2591-2608.

16. Wilson, T., Chemiluminescence in the Liquid Phase: Thermal Cleavage of Dioxetanes. *Int. Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. Two*, 1976. **9**: 265-322.

17. Adam, W. e Cilento, G., Four-Membered-Ring Peroxides as Excited State Equivalents: A New Dimension in Bioorganic Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1983. **22**: 529-542.

18. Seliger, H.H. e McElroy, W.D., Spectral emission and quantum yield of firefly bioluminescence. *Arch. Biochem. Biophys.*, 1960. **88**(1): 136-141.

19. Schmidt, S.P. e Schuster, G.B., Dioxetanone Chemiluminescence by the Chemically Initiated Electron Exchange Pathway. Efficient generation of Excited Singlet States. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978. **100**: 1966-1968.

20. Dixon, B.G. e Schuster, G.B., Investigation of the mechanism of the unimolecular and the electron-donor-catalyzed thermal fragmentation of secondary peroxy esters. Chemiluminescence of 1-phenylethyl peroxyacetate by the chemically initiated electron-exchange luminescence mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979. **101**(11): 3116-3118.

21. Schmidt, S.P. e Schuster, G.B., Chemiluminescence of dimethyldioxetanone. Unimolecular generation of excited singlet and triplet acetone. Chemically initiated electron-exchange luminescence, the primary light generating reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980. **102**(1): 306-314.

22. Smith, J.P., Schrock, A.K., e Schuster, G.B., Chemiluminescence of organic peroxides. Thermal generation of an o-xylylene peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982. **104**(4): 1041-1047.

23. Darmon, M.J. e Schuster, G.B., Thermal chemistry of cyclopropyl-substituted malonyl peroxides. A new chemiluminescent reaction. *J. Org. Chem.*, 1982. **47**(24): 4658-4664.

24. Porter, J.E. e Schuster, G.B., Thermolysis of 4-methyl-4-phenylmalonyl peroxide: a new oxygen dependent chemiluminescent reaction. *J. Org. Chem.*, 1983. **48**(25): 4944-4947.

25. Little, C.B. e Schuster, G.B., Chemiluminescence from organic reactions. Formation of diphenoyl peroxide as an intermediate. *J. Org. Chem.*, 1986. **51**(11): 2050-2055.

26. Koo, J., Schmidt, S.P., e Schuster, G.B., Bioluminescence of the Firefly: Key Steps in the Formation of the Electronically Excited State for Model Systems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1978. **75**(1): 30-33.

27. Catalani, L.H. e Wilson, T., Electron Transfer and Chemiluminescence. Two Inefficient Systems: 1,4-Dimethoxy-9,10-diphenylanthracene Peroxide and Diphenoyl Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989. **111**: 2633-2639.

28. Lima, D.F. (1996). Estudos sobre o mecanismo de decomposição de 1,2-dioxetanos. *In* Dissertação de Mestrado, pp. 93. Universidade de São Paulo, São Paulo.

29. Lee, C. e Singer, L.A., Structural effects on the intramolecular electron transfer induced decomposition of a series of 1,2-dioxetanes derived from 9-alkylidene-10-methylacridans. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980. **102**(11): 3823-3829.

30. Nakamura, H. e Goto, T., Studies on Aminodioxetanes as a Model of Bioluminescence Intermediates. 1-(1-Methyl-3-indolyl)-6-phenyl-2,5,7,8-tetraoxabicyclo[4,2,0]octane, an aminodioxetane Resulting in Efficient Ultraviolet and Exciplex Chemiluminescence. *Photochem. Photobiol.*, 1979. **30**(1, Chemi-Bioenergized Processes): 27-33.

31. Zaklika, K.A., Kissel, T., Thayer, A.L., Burns, P.A., e Schaap, A.P., Mechanisms of 1,2-Dioxetane Decomposition: The Role of Electron Transfer. *Photochem. Photobiol.*, 1979. **30**(1, Chemi-Bioenergized Processes): 35-44.

32. Schaap, A.P. e Gagnon, S.D., Chemiluminescence from a phenoxide-substituted 1,2-dioxetane: a model for firefly bioluminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982. **104**(12): 3504-3506.

33. Adam, W., Reinhardt, D., e Möller, C.R.S., From the Firefly Bioluminescence to the Dioxetane-based (AMPPD) Chemiluminescence Immunoassay: a Retroanalysis. *Analyst (Cambridge, U. K.)*, 1996. **121**: 1527-1531.

34. Schaap, A.P., Chen, T.S., Handley, R.S., Desilva, R., e Giri, B.P., Chemical and enzymatic triggering of 1,2-dioxetanes. 2: fluoride-induced chemiluminescence from tert-butyldimethylsilyloxy-substituted dioxetanes. *Tetrahedron Lett.*, 1987. **28**(11): 1155-1158.

35. Schaap, A.P., Handley, R.S., e Giri, B.P., Chemical and enzymatic triggering of 1,2-dioxetanes. 1: Aryl esterase-catalyzed chemiluminescence from a naphthyl acetate-substituted dioxetane. *Tetrahedron Lett.*, 1987. **28**(9): 935-938.

36. Schaap, A.P., Sandison, M.D., e Handley, R.S., Chemical and enzymatic triggering of 1,2-dioxetanes. 3: alkaline phosphatase-catalyzed chemiluminescence from an aryl phosphate-substituted dioxetane. *Tetrahedron Lett.*, 1987. **28**(11): 1159-1162.

37. Bronstein, I., Voyta, J.C., Lazzari, K.G., Murphy, O., Edwards, B., e Kricka, L.J., Rapid and Sensitive Detection of DNA in Southern Blots with Chemiluminescence. *BioTechniques*, 1990. **8**(3): 310-314.

38. Mayer, A. e Neuenhofer, S., Luminescent Labels - More than Just an Alternative to Radioisotopes? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994. **33**(10): 1044-1072.

39. Bronstein, I., Edwards, B., e Voyta, J.C., 1,2-Dioxetanes: Novel chemiluminescent enzyme substrates. Applications to immunoassays. *J. Biolumin. Chemilumin.*, 1989. **4**(1): 99-111.

40. Bronstein, I. e Voyta, J.C., Chemiluminescent detection of herpes simplex virus I DNA in blot and in- situ hybridization assays. *Clin. Chem.*, 1989. **35**: 1856-1857.

41. Bronstein, I., Voyta, J.C., e Edwards, B., A comparison of chemiluminescent and colorimetric substrates in a hepatitis B virus DNA hybridization assay. *Anal. Biochem.*, 1989. **180**(1): 95-98.

42. Schaap, A.P., Akhavan, H., e Romano, L.J., Chemiluminescent substrates for alkaline phosphatase: application to ultrasensitive enzyme-linked immunoassays and DNA probes. *Clin. Chem.*, 1989. **35**: 1863-1864.

43. Bronstein, I., Voyta, J.C., Erve, Y.V., e Kricka, L.J., Advances in ultrasensitive detection of proteins and nucleic acids with chemiluminescence: novel derivatized 1,2-dioxetane enzyme substrates. *Clin. Chem.*, 1991. **37**: 1526-1527.

44. Thorpe, G.H., Bronstein, I., Kricka, L.J., Edwards, B., e Voyta, J.C., Chemiluminescent enzyme immunoassay of alpha-fetoprotein based on an adamantyl dioxetane phenyl phosphate substrate. *Clin. Chem.*, 1989. **35.**: 2319-2321.

45. Beale, E.G., Deeb, E.A., Handley, R.S., Tafti, H.A., e Schaap, A.P., A Rapid and Simple Chemiluminescent Assay for Escherichia coli Beta-Galactosidase. *BioTechniques*, 1992. **12**(3): 320-324.

46. Nery, A.L.P. e Baader, W.J., Quimiluminescência de Peróxidos Orgânicos: Geração de Estados Eletronicamente Excitados na Decomposição de 1,2-Dioxetanos. *Química Nova*, 2001. **24**(5): 626-636.

47. Adam, W. e Schulz, M.H., Base-Induced Chemiluminescence of Acetoxy-Substituted Benzofuran Dioxetanes by an Intramolecular Electron Transfer (CIEEL) Mechanism. *Chem. Ber.*, 1992. **125**(11): 2455-2461.

48. Adam, W., Fell, R., e Schulz, M.H., Synthesis and fluoride ion - Triggered chemiluminescence (CIEEL mechanism) of siloxy-substituted benzofuran dioxetanes. *Tetrahedron*, 1993. **49**(11): 2227-2238.

49. Adam, W. e Reinhardt, D., Indole Dioxetanes and Epoxides by Oxidation of N-Acylated Indoles with Singlet Oxygen and Dimethyldioxirane: Kinetics and Chemiluminescence Yields of the Thermal Dioxetane Decomposition and Fluoride-Ion-Induced CIEEL Emission. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994(7): 1503-1507.

50. Matsumoto, M., Ishihara, T., Watanabe, N., e Hiroshima, T., Synthesis of thermally stable 1,2-dioxetanes bearing a phenylethenyl or a phenylethynyl moiety and their base-induced decomposition. *Tetrahedron Lett.*, 1999. **40**(24): 4571-4574.

51. Watanabe, N., Suganuma, H., Kobayashi, H., Mutoh, H., Katao, Y., e Matsumoto, M., Synthesis of 3-alkoxy-3-aryl-4,4-diisopropyl-1,2-dioxetanes and their base-induced chemiluminescence. *Tetrahedron*, 1999. **55**(14): 4287-4298.

52. Watanabe, N., Kobayashi, H., Azami, M., e Matsumoto, M., Synthesis of 3,3-diisopropyl-4-methoxy-4-(siloxy-2-naphthyl)-1,2-dioxetanes and their F--induced chemiluminescent decomposition. *Tetrahedron*, 1999. **55**(22): 6831-6840.

53. Trofimov, A.V., Mielke, K., Vasil'ev, R.F., e Adam, W., Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence of Syliloxyaryl-Substituted Spiroadamantyl Dioxetanes: Kinetics and Excited State Yields. *Photochem. Photobiol.*, 1996. **63**(4): 463-467.

54. Adam, W., Bronstein, I., Edwards, B., Engel, T., Reinhardt, D., Schneider, F.W., Trofimov, A.V., e Vasil'ev, R.F., Electron Exchange Luminescence of Spiroadamantane-Substituted Dioxetanes Triggered by Alkaline Phosphatase. Kinetics and Elucidation of pH Effects. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996. **118**(43): 10400-10407.

55. Adam, W., Bronstein, I., Trofimov, A.V., e Vasil'ev, R.F., Solvent-Cage Effect (Viscosity Dependence) as a Diagnostic Probe for the Mechanism of the Intramolecular Chemically Initiated Electron-Exchange Luminescence (CIEEL) Triggered from a Spiroadamantyl-Substituted Dioxetane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999. **121**: 958-961.

56. Adam, W., Matsumoto, M., e Trofimov, A.V., Viscosity Dependence of the Chemically Induced Electron-Exchange Chemiluminescence Triggered from a Bicyclic Dioxetane. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000. **122**(36): 8631-8634.

57. Adam, W. e Trofimov, A.V., The Effect of meta versus para Substitution on the Efficiency of Chemiexcitation in the Chemically Triggered Electron-Transfer-Initiated Decomposition of Spiroadamantyl Dioxetanes. *J. Org. Chem.*, 2000. **65**(20): 6474-6478.

58. Catalani, L.H., Nery, A.L.P., e Baader, W.J., *Singlet Excited State Formation by Intramolecular Electron Transfer Catalyzed 1,2-Dioxetane Decomposition*, in *Bioluminescence and Chemiluminescence: Molecular Reporting with Photons. Proceedings of 9th International Symposium 1996*, Hastings, J.W., Kricka, L.J., e Stanley, P.E., Editors. 1997, John Wiley & Sons, Chichester. p. 23-26.

59. Nery, A.L.P., Röpke, S., Catalani, L.H., e Baader, W.J., Fluoride-triggered decomposition of m-sililoxyphenyl -substituted dioxetanes by an intramolecular electron transfer (CIEEL) mechanism. *Tetrahedron Lett.*, 1999. **40**(13): 2443-2446.

60. Nery, A.L.P., Catalani, L.H., Röpke, S., Nunes, G.I.P., e Baader, W.J., *Intramolecular Electron Transfer Catalyzed 1,2-Dioxetane Decomposition*, in *Bioluminescence and Chemiluminescence: Perspectives for the 21st Century. Proceedings of 10th International Symposium 1998*, Roda, A., Pazzagli, M., Kricka, L.J., e Stanley, P.E., Editors. 1999, John Wiley & Sons, Chichester. p. 45-48.

61. Nery, A.L.P., Weiss, D., Catalani, L.H., e Baader, W.J., Studies on the Intramolecular Electron Transfer Catalyzed Thermolysis of 1,2-Dioxetanes. *Tetrahedron*, 2000. **56**(30): 5317-5327.

62. Faulkner, L.R., Chemiluminescence in the liquid phase: electron transfer. *Int. Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. Two*, 1976. **9**: 213-263.

63. Hercules, D.M., Chemiluminescence from electron-transfer reactions. *Acc. Chem. Res.*, 1969. **2**(10): 301-307.

64. Weller, A. e Zachariasse, K., Chemiluminescence from chemical oxidation of aromatic anions. *J. Chem. Phys.*, 1967. **46**(12): 4984-4985.

65. Weller, A. e Zachariasse, K., Chemiluminescence from radical ion recombination. Experimental evidence for triplet—triplet annihilation mechanism. *Chem. Phys. Lett.*, 1971. **10**(2): 197-200.

66. Weller, A. e Zachariasse, K., Determination of chemiluminescence quantum yields of radical ion reactions. *Chem. Phys. Lett.*, 1971. **10**(4): 424-427.

67. Edwards, B., Sparks, A., Voyta, J.C., Strong, R., Murphy, O., e Bronstein, I., Naphthyl dioxetane phosphates: synthesis of novel substrates for enzymatic chemiluminescent assays. *J. Org. Chem.*, 1990. **55**(25): 6225-6229.

68. Richardson, J.H., Stephenson, L.M., e Brauman, J.T., Photodetachment of Electrons from Phenoxide Ion. *J. Chem. Phys.*, 1975. **62**(4): 1580-1582.

69. Workentin, M.S., Maran, F., e Wayner, D.D.M., Reduction of Di-tert-Butyl Peroxide: Evidence for Nonadiabatic Dissociative Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995. **117**(7): 2120-2121.

70. Marcus, R.A., On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *J. Chem. Phys.*, 1956. **24**(5): 966-978.

71. Marcus, R.A., On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.*, 1965. **43**(2): 679-701.

72. Sutin, N., Nuclear, electronic, and frequency factors in electron transfer reactions. *Acc. Chem. Res.*, 1982. **15**(9): 275-282.

73. Legros, B., Vandereecken, P., e Soumillion, J.P., Electron transfer photoinduced from naphtholate anions: anion oxidation potentials and use of Marcus free energy relationships. *J. Phys. Chem.*, 1991. **95**(12): 4752-4761.

74. Matsumoto, M., Advanced chemistry of dioxetane-based chemiluminescent substrates originating from bioluminescence. *Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 2004. **5**: 27-53.

75. Wilson, T. e Halpern, A.M., Dioxetane decomposition revisited. A semiempirical study of the potential energy surface. *J. Phys. Org. Chem.*, 1995. **8**: 359-363.

76. Wilson, T., Comments on the Mechanisms of Chemi- and Bioluminescence. *Photochem. Photobiol.*, 1995. **62**(4): 601-606.

77. Singh, S. e Ullman, E.F., Reversible formation of excited states in intramolecular donor assisted chemiluminescence reactions of dioxetanes. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*, 2003: 1756-1757.

78. Burshtein, A.I., Diffusional and spin-dependent theory of chemiluminescence resulting from backward electron transfer. *Chem. Phys.*, 2003. **289**: 251-261.

79. Adam, W. e Reinhardt, D., Fluoride- and Base-Induced Chemiluminescence (CIEEL) of a Bifunctional Spiroacridane-Substituted Dioxetane. *Liebigs Ann. Chem.*, 1997: 1359-1364.

80. Imanishi, T., Ueda, Y., Tainaka, R., Miyashita, K., e Hoshino, N., Synthesis and chemiluminescent property of the novel 1,2-dioxetanes containing an acridane-10-

acetate moiety as the luminophore and trigger unit. *Tetrahedron Lett.*, 1997. **38**(5): 841-844.

81. Zimmerman, H.E. e Somasekhara, S., Mechanistic Organic Photochemistry. III. Excited State Solvolyses. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963. **85**(7): 922-927.

82. Pincock, J.A. e Wedge, P.J., The Photochemistry of Methoxy-Substituted Benzyl Acetates and Benzyl Pivalates: Homolytic vs Heterolytic Cleavage. *J. Org. Chem.*, 1994. **59**(19): 5587-5595.

83. Fleming, S.A. e Jensen, A.W., Substituent Effects on the Photocleavage of Benzyl-Sulfur Bonds. Observation of the "Meta Effect". *J. Org. Chem.*, 1996. **61**(20): 7040-7044.

84. Bastos, E.L. (2004). Mecanismos e aplicações da quimiluminescência orgânica. *In* Tese de Doutorado, pp. 222. Universidade de São Paulo, São Paulo.

85. Ramirez, F., Desai, N.B., e Mitra, R.B., A new synthesis of cyclic diacyl peroxides. Diphenoyl peroxide from phenanthrenequinone via a phosphorane derivative. *J. Am. Chem. Soc.*, 1961. **83**: 492.

86. Ramirez, F., Bhatia, S.B., Mitra, R.B., Hamlet, Z., e Desai, N.B., Reaction of the o-quinone-trialkyl phosphite and the a-diketone-trialkyl phosphite 1:1 adducts with ozone and with oxygen. A new synthesis of cyclic diacyl peroxides via oxyphosphoranes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964. **86**: 4394-4400.

87. Schuster, G.B., Chemiluminescence of organic peroxides. Conversion of ground-state reactants to excited-state products by the chemically initiated electron-exchange luminescence mechanism. *Acc. Chem. Res.*, 1979. **12**(10): 366-373.

88. Adam, W. e Blancafort, L., Steric and stereoelectronic control of the mode selectivity as a function of alkene structure in the reaction with dimethyl alpha-peroxy lactone: Cycloadducts and ene products versus epoxides. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996. **118**(20): 4778-4787.

89. Adam, W. e Cueto, O., A convenient and efficient preparation of aromatic a-hydroperoxy acids via oxygenation of a-lithio enolates, prepared by direct a-lithiation of arylacetic acids. *J. Org. Chem.*, 1977. **42**(1): 38-40.

90. Grob, C.A. e Schiess, P.W., Heterolytic Fragmentation. A Class of Organic Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1967. **6**(1): 1-15.

91. Adam, W., *Four-membered ring peroxides: 1,2-dioxetanes and alpha-peroxylactones*, in *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*, Patai, S., Editor. 1983, John Wiley & Sons Ltd, New York. p. 829-920.

92. Farcasiu, D., Synthesis of 2-epoxymethyleneadamantane and adamantane-2-carboxylic acid. *Synth - int. J. Methods*, 1972. **11**: 615-616.

93. Corey, E.J. e Chaykovsky, M., Dimethylsulfoxonium Methylide. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962. **84**(5): 867-868.

94. Adam, W. e Blancafort, L., Reaction of alpha-peroxy lactones with C, N, P, and S nucleophiles: Adduct formation and nucleophile oxidation by nucleophilic attack at and biphilic insertion into the peroxide bond. *J. Org. Chem.*, 1997. **62**(6): 1623-1629.

95. Rabek, J.F., *Photodetectors*, in *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*. 1982, John Wiley & Sons, Chichester. p. 445-515.

96. Turro, N.J., Modern Molecular Photochemistry, University Science Books, Sausalito,1991, pp. 628.

97. Silva, S.M. (2004). Estudo da Etapa de Quimiexcitação do Sistema Peroxioxalato. *In* Tese de Doutorado, pp. 170. Universidade de São Paulo, São Paulo.

98. Adam, W. e Zinner, K., *Determination of Activation Parameters and the Thermal Stability of 1,2-Dioxetanes*, in *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Adam, W. e Cilento, G., Editors. 1982, Academic Press, New York. p. 153-189.

99. Adam, W., Cueto, O., e Yany, F., Cyclic peroxides. 59. On the mechanism of the rubrene-enhanced chemiluminescence of alpha-peroxylactones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978. **100**(8): 2587-2589.

100. Adam, W. e Cueto, O., Cyclic peroxides. 81. Fluorescer-enhanced chemiluminescence of alpha-peroxylactones via electron exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979. **101**(22): 6511-6515.

101. Schmidt, S.P. e Schuster, G.B., Anomalous metalloporphyrin and chlorophyll a activated chemiluminescence of dimethyldioxetanone. Chemically initiated electron-exchange luminescence. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980. **102**(23): 7100-7103.

102. Adam, W., *Determination of Chemiexcitation Yields in the Thermal Generation of Electronic Excitation from 1,2-dioxetanes*, in *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Adam, W. e Cilento, G., Editors. 1982, Academic Press, New York. p. 115-152.

103. Stevani, C.V. (1997). Estudo Mecanístico do Sistema Peróxi-Oxalato. *In* Tese de Doutorado, pp. 95. Universidade de São Paulo, São Paulo.

104. Stevani, C.V., Silva, S.M., e Baader, W.J., Studies on the mechanism of the excitation step in peroxyoxalate chemiluminescence*. Eur. J. Org. Chem.*, 2000(24): 4037-4046.

105. Röpke, S. (2000). Síntese e Estudo de 1,2-Dioxetanos Contendo Substituintes p-Sililóxifenila: o Efeito do Padrão de Substituição Sobre as Características Quimiluminescentes. *In* Dissertação de Mestrado, pp. 122. Universidade de São Paulo, São Paulo.

106. Adam, W., Bronstein, I., e Trofimov, A.V., Solvatochromic Effects on the Electron Exchange Chemiluminescence (CIEEL) of Spiroadamantyl-Substituted Dioxetanes and the Fluorescence of Relevant Oxyanions*. J. Phys. Chem. A*, 1998. **102**(28): 5406-5414.

107. Adam, W., Matsumoto, M., e Trofimov, A.V., Hydrogen-Bonding Effects on the Fluorescence versus Electron-Transfer-Initiated Chemiluminescence Spectra of the m-Oxybenzoate Ion Derived from a Bicyclic Dioxetane*. J. Org. Chem.*, 2000. **65**(7): 2078-2082.

108. Adam, W., Alzérreca, A., Liu, J., e Yany, F., Cyclic peroxides. 52. .alpha.-Peroxylactones via dehydrative cyclization of .alpha.-hydroperoxy acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977. **99**(17): 5768-5773.

109. Nery, A.L.P. (1997). Estudo da Termólise de Dioxetanos Catalisada por Transferência Intramolecular de Elétron. *In* Tese de Doutorado, pp. 167. Universidade de São Paulo, São Paulo.

110. Schuster, G.B., Turro, N.J., Steinmetzer, H.C., Schaap, A.P., Faler, G., Adam, W., e Liu, J.C., Adamantylideneadamantane-1,2-dioxetane. An Investigation of the Chemiluminescence and Decomposition Kinetics of an Unusually Stable 1,2-Dioxetane. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975. **97**(24): 7110-7118.

111. Hopkins, T.A., Seliger, H.H., White, E.H., e Cass, M.W., Chemiluminescence of firefly luciferin. Model for the bioluminescent reaction and identification of the product excited state. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967. **89**(26): 7148-7150.

112. McCapra, F., Chang, Y.C., e Francois, V.P., The chemiluminescence of a firefly luciferin analogue. *Chem. Commun. (London)*, 1968: 22-23.

113. Koo, J. e Schuster, G.B., Chemiluminescence of Diphenoyl Peroxide. Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence. A New General Mechanism for Chemical Production of Electronically Excited States. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978. **100**(14): 4496-4503.

114. Marcus, R.A., Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1964. **15**: 155-196.

115. CRC Handbook of Chemistry and Physics 79th Edition, ed. Lide, D.R., CRC Press, Boca Raton,1998.

116. Bosque, R. e Sales, J., Polarizabilities of solvents from the chemical composition. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2002. **42**(5): 1154-1163.

117. Bastos, E.L. e Baader, W.J., Resultados não publicados.

118. Hastings, J.W. e Weber, G., Total Quantum Flux of Isotropic Sources. *J. Opt. Soc. Am.*, 1963. **53**(12): 1410-1415.

119. Hastings, J.W. e Weber, G., A low intensity permanent liquid light standard activated by radioactivity. *Photochem. Photobiol.*, 1965. **4**: 1049-1050.

120. Schuster, G.B., On the Correlation of the Kinetics of Electron-Transfer Processes with the Change in Reaction Free Energy. Application to Electron-Exchange-Initiated Chemiluminescence Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979. **101**(19): 5851-5853.

121. Schuster, G.B. e Horn, K.A., *Chemically Initiated Electron-Exchange Luminescence*, in *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Adam, W. e Cilento, G., Editors. 1982, Academic Press, New York. p. 229-247.

122. Scandola, F., Balzani, V., e Schuster, G.B., Free-Energy Relationships for Reversible and Irreversible Electron-Transfer Processes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981. **103**(10): 2519-2523.

123. Wilson, T., *Mechanisms of Peroxide Chemiluminescence*, in *Singlet Oxygen*, Frimer, A.A., Editor. 1985, CRC Press, Inc., Boca Raton. p. 37-65.

124. Schmidt, S.P., Vincent, M.A., Dykstra, C.E., e Schuster, G.B., Chemiluminescence of Dioxetanone Investigated by Self-Consistent-Field Theory. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981. **103**(5): 1292-1293.

125. Adam, W. e Baader, W.J., Effects of Methylation on the Thermal Stability and Chemiluminescence Properties of 1,2-Dioxetanes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1985. **107**(2): 410-416.

126. Schmidt, S.P. e Schuster, G.B., Kinetics of Unimolecular Dioxetanone Chemiluminescence. Competitive Parallel Reaction Paths. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978. **100**(17): 5559-5561.

127. Turro, N.J. e Chow, M.F., Chemiluminescent Thermolysis of alpha-Peroxylactones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980. **102**(15): 5058-5064.

128. Adam, W. e Steinmetzer, H.C., (1-Adamantyl)-α-peroxylactone: Synthesis, Kinetics, and Luminescence. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1972. **11**(6): 540-542.

129. Steinmetzer, H.C., Yekta, A., e Turro, N.J., Chemiluminescence of Tetramethyl-1,2-dioxetane. Measurement of Activation Parameters and Rates of Exceedingly Slow Reactions by a Simple and "Nondestructive" Method. Demonstration of Indistinguishable Activation Energies for Generation of Acetone Singlets and Triplets. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974. **96**(1): 282-284.

130. Reichardt, C., Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1979. **18**(2): 98-110.

131. Kleinfelter, D.C. e Schleyer, P.v.R., 2-norbornanone. *Org. Synth.*, 1962. **42**: 79-82.

132. Scharp, J., Wynberg, H., e Strating, J., Synthesis of adamantane-2-carboxylic acid and of (2-adamantyl)acetic acid from adamantanone. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1970. **89**: 18-22.

133. Armarego, W.L.F. e Perrin, D.D., Purification of Laboratory Chemicals, Butterworth Heinemann, Oxford,1998, pp. 529.

134. Watson, S.C. e Eastham, J.F., Colored Indicators for Simple Direct Titration of Magnesium and Lithium Reagents. *J. Organomet. Chem.*, 1967. **9**(1): 165-168.

135. Cotton, M.L. e Dunford, H.B., Studies on horseradish peroxidase. XI. On the nature of compounds I and II as determined from the kinetics of the oxidation of ferrocyanide. *Can. J. Chem.*, 1973. **51**: 582-587.

136. Eaton, D.F., Reference Materials for Fluorescence Measurement. *Pure Appl. Chem.*, 1988. **60**(7): 1107-1114.

137. Demas, J.N. e Crosby, G.A., The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review. *J. Phys. Chem.*, 1971. **75**(8): 991-1024.

138. Lee, J. e Seliger, H.H., Absolute spectral sensitivity of phototubes and the application to the measurement of the absolute quantum yields of chemiluminescence and bioluminescence. *Photochem. Photobiol.*, 1965. **4**: 1015-1048.

139. Lee, J. e Seliger, H.H., Quantum Yields of Luminol Chemiluminescence Reaction in Aqueous and Aprotic Solvents. *Photochem. Photobiol.*, 1972. **15**(2): 227-237.

140. Lee, J., Wesley, A.S., Ferguson III, J.F., e Seliger, H.H., *The use of luminol as a standard of photon emission*, in *Bioluminescence in Progress*, Johnson, F.H. e Haneda, Y., Editors. 1966, Princeton University Press, Princeton. p. 35-43.

141. Kuhn, R. e Trischmann, H., Trimethyl-sulfoxonium-ion. *Ann.*, 1958. **611**(1): 117-121.

142. Adam, W., Cueto, O., e Ehrig, V., a-Hydroperoxy acids via direct oxygenation. *J. Org. Chem.*, 1976. **41**(2): 370-371.

143. Adam, W., Alzérreca, A., Liu, J., e Yany, F., a-Peroxylactones via dehydrative cyclization of a-hydroperoxy acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977. **99**(17): 5768-5773.

144. Bastos, E.L., Ciscato, L.F.M.L., e Baader, W.J., Microwave-assisted protection of phenols as tert-butyldimethylsilyl (TBDMS) ethers under solvent-free conditions. *Synth. Commun.*, 2005. **35**(11): 1501-1509.

145. Gundermann, K.D. e McCapra, F., Chemiluminescence in Organic Chemistry, Springer-Verlag, Berlin,1987.

146. Murov, S.L., Carmichael, I., e Hug, G.L., Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, Inc., New York,1993.

147. Heller, C.A., Henry, R.A., McLaughlin, B.A., e Bliss, D.E., Fluorescence Spectra and Quantum Yields: Quinine, Uranine, 9,10-Diphenylanthracene, and 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracenes. *J. Chem. Eng. Data*, 1974. **19**(3): 214-219.

# 8. Anexos

## 8.1. Fator de Sensibilidade ($F_{SF}$) e Eficiência Quântica (QE)

O fator de sensibilidade da fotomultiplicadora ($F_{SF}$) foi obtido a partir da eficiência quântica (QE), calculada relativamente ao luminol, que possui máximo de emissão igual a 431 nm em solução aquosa [145]. Calculou-se a área relativa à emissão e considerou-se o seu valor médio, para achar o comprimento de onda no qual se usou a curva de eficiência quântica.

**Tabela 27:** Fatores de sensibilidade ($F_{SF}$) e eficiências quânticas (QE) da **fotomultiplicadora Hamamatsu R928** em função do comprimento de onda.

| ACT | $\lambda_{em}$ / nm | QE (%) | QE* (%) | $F_{SF}$* |
|---|---|---|---|---|
| Rubreno | 586 | 9,75 | 0,469 | 2,13 |
| Perileno | 461 | 18,5 | 0,889 | 1,12 |
| DPA | 426 | 20,8 | 1,00 | 1,00 |
| BPEA | 491 | 16,3 | 0,784 | 1,28 |
| Antraceno | 400 | 22,9 | 1,10 | 0,909 |
| DBA | 438 | 20,0 | 0,962 | 1,04 |
| PPO | 367,5 | 23,7 | 1,14 | 0,877 |

*relativo ao luminol

**Tabela 28:** Fatores de sensibilidade ($F_{SF}$) e eficiências quânticas (QE) da **fotomultiplicadora (Electron Tubes 9658B)** em função do comprimento de onda máximo de emissão ($\lambda_{max}^{fl}$), para os fenolatos utilizados neste trabalho.

| ACT | $\lambda_{max}^{fl}$ / nm | QE (%) | QE* (%) | $F_{SF}$* |
|---|---|---|---|---|
| **4**$^-$ | 500 | 16,1 | 0,817 | 1,22 |
| **5**$^-$ | 370 | 21,5 | 1,09 | 0,917 |
| **6**$^-$ | 460 | 18,1 | 0,919 | 1,09 |

*relativo ao luminol.

## 8.2. Rendimentos Quânticos da Spiro-adamantil $\alpha$-peróxi lactona

Os parâmetros utilizados para cálculo do $k_{cat}$ e do rendimento quântico na concentração infinita de ativador estão reunidos abaixo.

**Tabela 29:** Coeficientes linear e angular obtidos a partir dos gráficos duplo-recíproco do rendimento quântico singlete, rendimentos de fluorescência e faixa de concentração utilizada dos ativadores.

| ACT | $\phi_F$ | [ACT] / mM | $1/\phi_S^\infty$ x $10^{-2}$ | $k_D/k_{cat}\phi_S^\infty$ |
|---|---|---|---|---|
| Rubreno | 0,98 [a] | 0,17 – 5,0 | 1,03 ± 0,33 | 0,580 ± 0,011 |
| Perileno | 0,75 [a] | 0,50 – 5,0 | 7,18 ± 0,33 | 2,24 ± 0,03 |
| DPA | 0,91 [a] | 0,50 – 5,0 | 19,4 ± 6,0 | 15,3 ± 1,0 |
| BPEA | 0,84 [b] | 0,50 – 5,0 | 5,84 ± 0,87 | 1,88 ± 0,08 |
| Antraceno | 0,30 [a] | 1,0 – 10 | 36,8 ± 7,7 | 29,8 ± 5,1 |
| DBA | 0,094 [a] | 0,50 – 5,0 | 8,70 ± 3,43 | 6,46 ± 0,94 |
| PPO | 0,85 [a] | 5,0 – 50 | 301 ± 23 | 336 ± 63 |

[a] [146]; [b] [147].

**Tabela 30:** Rendimento quântico singlete na concentração infinita ($\phi_S^\infty$), relação $k_D/k_{cat}$ e faixa de concentração utilizada dos ativadores.

| ACT | [ACT] / mM | $\phi_S^\infty$ / E $mol^{-1}$ | $k_D/k_{cat}$ |
|---|---|---|---|
| Rubreno | 0,17 – 5,0 | (9,71 ± 3,10) $10^{-3}$ | (5,63 ± 1,80) $10^{-3}$ |
| Perileno | 0,50 – 5,0 | (1,39 ± 0,07) $10^{-3}$ | (3,12 ± 0,15) $10^{-3}$ |
| DPA | 0,50 – 5,0 | (5,16 ± 1,58) $10^{-4}$ | (7,90 ± 2,48) $10^{-3}$ |
| BPEA | 0,50 – 5,0 | (1,71 ± 0,25) $10^{-3}$ | (3,22 ± 0,50) $10^{-3}$ |
| Antraceno | 1,0 – 10 | (2,72 ± 0,57) $10^{-4}$ | (8,11 ± 2,18) $10^{-3}$ |
| DBA | 0,50 – 5,0 | (1,15 ± 0,45) $10^{-3}$ | (7,43 ± 3,12) $10^{-3}$ |
| PPO | 5,0 – 50 | (3,33 ± 0,25) $10^{-5}$ | (1,12 ± 0,23) $10^{-2}$ |

# 9. Curriculum vitae

**Dados pessoais**

Nome: Marcelo Almeida de Oliveira
Local e data de nascimento: São Paulo/SP – 16/09/1973

**Educação**

Bacharel em Química
Universidade de São Paulo (1998)

**Produção científica**

Baader, W. J., Silva, S. M., Bastos, E. L., Oliveira, M. A., Ciscato, L. F. M. L., Eckert, C. R., Romoff, P. *Organic Chemiluminescence: mechanistic studies on the peroxyoxalate system, the induced 1,2-dioxetane decomposition and application of the luminol reaction.* 7ª Conferência Latinoamericana de Físico-Química Orgânica, Florianópolis - SC, setembro 2003.

Oliveira, M. A., Baader, W. J., *Rendimentos quânticos na decomposição catalisada de $\alpha$-peróxi lactonas e difenoil peróxido*. 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, maio 2005.

Oliveira, M. A., Baader, W. J., *Decomposição quimiluminescente de peróxidos com fenolatos*. 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, maio 2006

Oliveira, M. A., Baader, W. J., *Estudos sobre a natureza da decomposição catalisada por peróxidos cíclicos: Eficiência de um sistema-modelo intermolecular*. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia - SP, maio 2007.

Oliveira, M. A., Baader, W. J., *Efficiency of electron-transfer induced chemiexcitation: A comparison of inter and intramolecular processes* (apresentação oral). 14th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, San Diego, EUA, outubro 2006. Luminescence **21** (5), 288 (2006).