UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de pós-graduação em Química

FERNANDO HEERING BARTOLONI

**Mecanismos do Sistema Peróxi-Oxalato
em Meios Aquosos e da
Quimiluminescência de 1,2-Dioxetanonas**

São Paulo

Data do depósito na SPG:
23/09/2010

FERNANDO HEERING BARTOLONI

**Mecanismos do Sistema Peróxi-Oxalato
em Meios Aquosos e da
Quimiluminescência de 1,2-Dioxetanonas**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências.*

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

São Paulo
2010

Fernando Heering Bartoloni

Mecanismos do Sistema Peróxi-Oxalato em Meios Aquosos e da Quimiluminescência de 1,2-Dioxetanonas.

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico esta tese para:

Augusta (*in memoriam*),
minha grande tutora.

Frederica,
minha grande amiga.

Ana Maria,
minha grande paixão.

Às três mulheres da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Ao Willi, por ser um grande orientador e um grande amigo. Por ter me ensinado a pensar de maneira crítica, pela confiança depositada em mim e pela liberdade que me foi dada. Durante todos esses anos, um verdadeiro educador.

Aos meus amigos de laboratório do presente, Ana Paula, Biff, Bilo, Farinha, Fumaça, Glauci, Luiz Carlos, Mônica e Sandro, e do passado, André, Camila, Cerize, Letícia, Marcelo, Sandra e outros mais. Ao Lolo, pela grande amizade e pelos memoráveis momentos juntos; por ter sido meu tutor quando iniciei a vida na bancada. Ao Erick, pela infinidade de coisas que me ensinou, pela confiança e por ser meu modelo de profissionalismo. À Ana Skitles e ao Panda, por terem sido os melhores alunos de iniciação científica que uma bolsa pode comprar, pela amizade e pela paciência em me ter como orientador em formação. A todos, por todas as incontáveis risadas.

À minha mãe, Frederica, que pela dedicação dada à família me deu todas as condições para chegar até aqui, algo que jamais esquecerei; pelo amor e carinho. Ao meu irmão, Dudu, pela amizade, companheirismo e pelo *rock 'n' roll*. Ao meu pai, Carmo, por ter me incentivado desde o início e pelo amor e carinho durante todos esses anos. Ao meu irmão de coração, Rodolfo, por ter sido um amigo excelente, tendo sempre uma visão muito clara das coisas; por todos os grandes momentos juntos e pelo *blues*. Ao Edson, um segundo pai, por me mostrar o verdadeiro significado da palavra “conhecimento”, por quem nutro imenso e eterno respeito. E, logicamente, à minha Ana, a companheira perfeita, pelo amor, dedicação e carinho; por ter tido paciência durante os momentos mais difíceis, por sempre me motivar em qualquer iniciativa. E, principalmente, por me fazer feliz.

Aos funcionários e professores do Instituto de Química e ao programa de pós-graduação. Em especial para Cibeles, Emiliano, Milton, todos da secretaria de pós-graduação, Chico, Jailton e Silvinha, por todo tipo de ajuda prestada, e aos professores Bechara, Cassius, Catalani, Omar, Iolanda e Luiz Fernando, por terem aberto gentilmente a porta de seus laboratórios quando precisei.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de doutorado concedida.

A todos os meus amigos de dentro e de fora do Instituto, na ciência, na música e nos bons momentos.

“On fait la science avec des faits comme une maison avec des pierres; mais une accumulation de faits n'est pas plus une Science qu'un tas de pierres n'est pas une maison.”

Faz-se ciência com os fatos, como se faz uma casa com pedras; mas uma acumulação de fatos não é ciência, assim como um monte de pedras não é uma casa.

Henri Poincaré, *La science et l'hypothèse* (1902)

RESUMO

Bartoloni, F. H. **Mecanismos do Sistema Peróxi-Oxalato em Meios Aquosos e da Quimiluminescência de 1,2-Dioxetanonas**. 2010. 224p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Foi sintetizada e caracterizada a *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona, um derivado de 1,2-dioxetanona inédito, de forma a se contribuir com informações acerca da quimiluminescência de peróxidos orgânicos. Estudos mecanísticos da decomposição quimiluminescente de 1,2-dioxetanonas são escassos, principalmente quando comparados à enorme quantidade de resultados existentes sobre a formação de estados excitados na decomposição de 1,2-dioxetanos.

A *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona foi preparada pela ciclização do 1-carbóxi-1-hidroperóxiciclopentano com *N,N*-d ciclohexilcarbodiimida, com rendimento de 1,2%, e caracterizada por RMN de ^1H e ^{13}C a baixa temperatura e pelo comportamento cromatográfico da solução peroxídica. Evidências para a ocorrência do mecanismo de Luminescência Iniciada Quimicamente por Troca de Elétron (CIEEL) na formação de estados excitados, na sua variante intermolecular, foram obtidas por estudos cinéticos da decomposição quimiluminescente dessa 1,2-dioxetanona por diferentes ativadores (ACTs). Entretanto, a decomposição desse peróxido ocorre com rendimentos de formação de estados excitados singlete baixos ($\Phi_s \approx 10^{-4}$ E mol $^{-1}$), indicando que essa 1,2-dioxetanona também possui baixa eficiência de formação de estados excitados, conforme constatado recentemente para outros derivados.

Foram encontradas evidências para a ocorrência de uma transferência de elétron na etapa limitante de velocidade, onde o ACT é formado no estado excitado, com um coeficiente de transferência de elétron de $\alpha = 0,19$. Ainda, foi observada uma correlação entre a energia livre liberada para a formação de estados excitados e os rendimentos quânticos, nos moldes do mecanismo CIEEL. De acordo com os resultados obtidos nesse trabalho e em trabalhos anteriores, postula-se que o tamanho do substituinte alquílico no anel da 1,2-dioxetanona causa um efeito drástico na eficiência da decomposição catalisada do peróxido na seqüência CIEEL, diminuindo o valor da constante de equilíbrio para a formação inicial do complexo de transferência de carga.

Em uma segunda parte do trabalho, foi averiguado o mecanismo da reação peróxi-oxalato em meios aquosos, uma vez que a maioria dos trabalhos sobre esta transformação nestes meios possui ênfase na aplicação analítica. Foi observado que as reações dos oxalatos de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO), moderadamente reativo, e bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO), altamente reativo, com H_2O_2 e catálise por imidazol, ocorrem pelo mesmo mecanismo, em 1,2-dimetoxietano e em misturas aquosas desse solvente. Para TCPO, observou-se que há a formação de um intermediário de catálise nucleofílica, previamente ao ataque nucleofílico do H_2O_2 . Para DNPO, há uma adição nucleofílica direta do H_2O_2 ao éster, com e sem catálise básica por imidazol. Em meios aquosos, a hidrólise do éster oxálico ocorre paralelamente à peridrólise, que leva à emissão de luz. Entretanto, as constantes de velocidade para a peridrólise do éster são significativamente maiores do que as para a sua hidrólise.

Observou-se que a reação de TCPO com H_2O_2 em meios orgânico e aquoso, catalisada por 2,6-lutidina (2,6-dimetilpiridina), ocorre com essa base agindo como um catalisador não-nucleofílico. Por último, estudou-se a reação de TCPO com H_2O_2 em tampão carbonato de potássio, um meio essencialmente aquoso, onde a espécie reativa é a base conjugada do H_2O_2 ; entretanto, a constante de velocidade da peridrólise se mostrou similar à de hidrólise do éster oxálico. Nessa última parte do trabalho, foi demonstrado que a reação peróxi-oxalato também pode ser conduzida em meios aquosos.

Palavras-chave: quimiluminescência, 1,2-dioxetanona, CIEEL, peróxi-oxalato, transferência de elétron, cinética.

ABSTRACT

Bartoloni, F. H. **Mechanisms for the Peroxyoxalate System in Aqueous Media and 1,2-Dioxetanone Chemiluminescence.** 2010. 224p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Spiro-cyclopentyl-1,2-dioxetanone, a new 1,2-dioxetanone derivate, was synthesized and characterized, in order to contribute to the present mechanistic knowledge on organic peroxide chemiluminescence. Mechanistic studies on the chemiluminescent 1,2-dioxetanone decomposition are highly limited, especially when compared to the huge amount of data available for 1,2-dioxetanes.

The *spiro*-cyclopentyl-1,2-dioxetanone was prepared by 1-carboxy-1-hydroperoxycyclopentane cyclization with *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide, in a 1.2% yield and characterized by low temperature ^1H and ^{13}C NMR and the chromatographic behavior of the peroxide solution. Evidence for the occurrence of the Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence (CIEEL) mechanism for excited states formation, in its intermolecular version, was obtained from kinetic studies of the chemiluminescent decomposition of this 1,2-dioxetanone with different activators (ACTs). However, the decomposition of this peroxide occurs with low yields of singlet excited state formation ($\Phi_{\text{S}} \approx 10^{-4} \text{ E mol}^{-1}$), showing that also this 1,2-dioxetanone possesses low excitation efficiency, as recently found for other derivatives.

Evidence was found for the occurrence of an electron transfer in the rate limiting step, where the ACT is formed in its electronically excited state, with an electron transfer coefficient $\alpha = 0.19$. Moreover, a correlation between the free energy released upon excited states formation and the quantum yields is observed, in agreement with the CIEEL mechanism. The results obtained in the present work together with previous data, allow to postulate that the size of the alkyl substituent on the 1,2-dioxetanone ring plays a crucial role for the efficiency of the catalyzed peroxide decomposition in the CIEEL sequence, by lowering the equilibrium constant for initial charge transfer complex formation.

In a second part of this work, the mechanism of the peroxyoxalate reaction in aqueous media was studied, due to the fact that most of recent work on this system is mainly concerned only to analytical application aspects. The reaction of the moderately reactive bis(2,4,6-trichlorophenyl) (TCPO) and the highly reactive bis(2,4-

dinitrophenyl) oxalate (DNPO) with H_2O_2 and imidazole catalysis, showed to occur by the same mechanism, in 1,2-dimethoxyethane as well as in its aqueous mixtures. For TCPO, the formation of an intermediate due to nucleophilic catalysis by imidazole was observed, preceding the H_2O_2 nucleophilic attack. For DNPO, direct nucleophilic addition of H_2O_2 to the ester occurs, with and without imidazole catalysis. In aqueous media, oxalic ester hydrolysis also occurs concomitantly to its perhydrolysis, which leads to light emission. However, the rate constants for perhydrolysis are significantly higher than the hydrolysis rate constants.

For the reaction of TCPO with H_2O_2 in organic and aqueous medium, catalyzed by 2,6-lutidine (2,6-dimethylpyridine), it was shown that this base acts as a non-nucleophilic catalyst. Finally, the reaction of TCPO with H_2O_2 in potassium carbonate buffer, an essentially aqueous media, was studied, where the reactive species is the H_2O_2 conjugate base; however, the oxalic ester perhydrolysis rate constant proved to be similar to its hydrolysis rate constant. In this last part it is also shown that the peroxyoxalate reaction can be carried out in aqueous media.

Keywords: chemiluminescence, 1,2-dioxetanone, CIEEL, peroxy-oxalate, electron transfer, kinetic.

SUMÁRIO

1 Introdução.....	18
1.1 Aspectos gerais da quimiluminescência.....	18
1.2 Fatores energéticos e geométricos em quimiluminescência.....	22
1.3 Mecanismos gerais de quimiluminescência.....	26
1.3.1 Decomposição unimolecular de peróxidos cíclicos.....	27
1.3.2 Decomposição catalisada de peróxidos cíclicos: mecanismo intermolecular.....	32
1.3.3 Decomposição catalisada de peróxidos cíclicos: sistema peróxi-oxalato.....	37
1.3.4 Decomposição catalisada de peróxidos cíclicos: mecanismo intramolecular.....	43
1.4 Rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete em quimiluminescência.....	47
2 Objetivos.....	49
3 Resultados.....	50
3.1 Preparação da <i>spiro</i> -ciclopentil-1,2-dioxetanona (5d).....	50
3.2 Estudos cinéticos de quimiluminescência da <i>spiro</i> -ciclopentil-1,2-dioxetanona (5d).....	51
3.3 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato em 1,2-dimetoxietano (DME) e misturas H ₂ O:DME.....	56
3.3.1 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por imidazol em 1,2-dimetoxietano.....	56
3.3.2 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por imidazol em misturas H ₂ O:DME.....	62
3.3.3 Reação do oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por imidazol em misturas H ₂ O:DME.....	75
3.4 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato com novos catalisadores não-nucleofílicos.....	80
3.4.1 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por 2,6-lutidina em 1,2-dimetoxietano.....	80
3.4.2 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por 2,6-lutidina em água.....	94
3.4.3 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ em tampão carbonato.....	100

4 Discussão	111
4.1 Preparação da <i>spiro</i> -ciclopentil-1,2-dioxetanona (5d)	111
4.2 Parâmetros de quimiluminescência da decomposição da <i>spiro</i> -ciclopentil-1,2-dioxetanona (5d)	116
4.3 Efeito da estrutura de 1,2-dioxetanonas na eficiência do mecanismo CIEEL intermolecular	132
4.4 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato em 1,2-dimetoxietano (DME) e misturas H ₂ O:DME	136
4.4.1 Parâmetros cinéticos e de quimiluminescência da reação peróxi-oxalato em 1,2-dimetoxietano (DME)	137
4.4.2 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por imidazol em misturas H ₂ O:DME	143
4.4.3 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por imidazol em misturas H ₂ O:DME	153
4.5 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato com novos catalisadores não-nucleofílicos	161
4.5.1 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por 2,6-lutidina em DME	164
4.5.2 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ catalisada por 2,6-lutidina em água	176
4.6 Mecanismo da reação peróxi-oxalato de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H ₂ O ₂ em tampão carbonato	181
5 Conclusão	189
6 Parte Experimental	190
6.1 Reagentes e solventes	190
6.1.1 Reagentes inorgânicos e secantes	190
6.1.2 Solventes orgânicos	190
6.1.3 Reagentes orgânicos	191
6.1.4 Ativadores e padrões de fluorescência	192
6.2 Equipamentos	193
6.2.1 Espectrofotometria UV-Vis	193
6.1.2 Solventes orgânicos	193
6.1.3 Reagentes orgânicos	194
6.1.4 Ativadores e padrões de fluorescência	194
6.3 Procedimentos de rotina	194
6.3.1 Cromatografia em camada delgada analítica (CCD)	194
6.3.2 Cromatografia em coluna	195

6.3.3 Medidas de pH e solução tampão HAc/Ac pH 3,8.....	195
6.3.4 Solução estoque de H ₂ O ₂	195
6.3.5 Ensaio iodométrico.....	196
6.3.6 Titulação das soluções de <i>n</i> -butillítio em hexano.....	196
6.4 Síntese de peróxidos orgânicos.....	197
6.4.1 Preparação do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano (17).....	197
6.4.2 Preparação da <i>spiro</i> -ciclopentil-1,2-dioxetanona (5d).....	200
6.4.3 Preparação da <i>spiro</i> -ciclopentil-1,2-dioxetanona (5d) em CDCl ₃	202
6.5 Ensaio cinéticos.....	203
6.5.1 Medidas cinéticas de emissão de luz da <i>spiro</i> -ciclopentil-1,2-dioxetanona (5d).....	203
6.5.2 Medidas cinéticas de emissão ou absorção de luz do sistema peróxi-oxalato.....	204
6.6 Determinação de rendimentos quânticos (Φ).....	205
6.6.1 Rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_{FL}).....	205
6.6.2 Calibração com padrão luminol.....	206
6.6.3 Rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (Φ_S).....	209
7 Referências Bibliográficas.....	211
Súmula Curricular.....	218
Apêndice.....	221

1 Introdução

1.1 Aspectos gerais da quimiluminescência

A **quimiluminescência** ou, em outras palavras, o processo de emissão de luz como produto ou um dos produtos de uma reação química, é um dos fenômenos mais fascinantes da química. Tal tipo de reação ainda pode ocorrer naturalmente em alguns organismos vivos, o que lhe atribui o nome de **bioluminescência** e a torna ainda mais encantadora, o suficiente para ter capturado a atenção do próprio Aristóteles, que entre outras obras produziu uma descrição da observação de uma “luz fria” emitida por vaga-lumes.¹ Ao mesmo tempo em que sistemas quimi e bioluminescentes são fascinantes, os mecanismos químicos que regem tais transformações são ainda mais interessantes, assim como o estudo e a determinação de tais mecanismos. Tudo por conta de uma pergunta muito simples: como uma reação química é capaz de “acender”, uma vez que certos reagentes foram misturados?

Antes de dar alguma resposta, segue-se um breve histórico da quimi/bioluminescência. Apesar das observações da emissão de luz a partir de reações e seres vivos datarem da época dos gregos,¹ Wiedemann, em 1888, foi o primeiro a reportar de maneira documentada uma definição para quimiluminescência: “*Das bei chemischen Prozessen auftretende Leuchten würde Chemilumineszenz genannt*”.² Uma tradução aproximada seria que “a emissão observada durante processos químicos deve ser chamada de quimiluminescência”, segundo Wiedemann, que propôs tal definição se valendo das observações feitas mais de uma década antes por Radziszewski. Este último havia descrito a

observação de uma intensa emissão de luz proveniente da auto-oxidação da **lofina** (2,4,5-trifenilimidazol, **1**), sendo que, interessantemente, tal evento luminoso não ocorria quando o aquecimento era realizado na ausência de oxigênio.³ Foi Wiedemann ainda quem propôs uma diferenciação terminológica entre o fenômeno químico de quimiluminescência e o fenômeno físico de incandescência,² este último extensivamente estudado por Planck (laureado com o Nobel de Física em 1918) e Einstein (agraciado com o Nobel de Física em 1921 por seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico). Dois fenômenos belíssimos, com implicações causais completamente diferentes e, ainda assim, fascinantes.

Anos mais tarde após Wiedemann, outros sistemas emissores de luz importantes foram descritos, por exemplo, a reação quimiluminescente do **luminol** (5-amino-2,3-dihidroftalazin-1,4-diona, **2**) com H_2O_2 , catalisada por metais de transição, estudada por Albrecht em 1928.⁴ Outro exemplo excelente é a reação quimiluminescente da **lucigenina** (N,N'-dimetil-9,9'-biacridina, **3**), reportada por Gleu e Pestch.⁵ Finalmente, em 1963, um dos sistemas quimiluminescentes mais importantes atualmente foi descrito por Edwin Chandross, o então batizado **sistema**

peróxi-oxalato. Chandross, na época trabalhando nos *Bell Labs*, observou que quando a reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 ocorria na presença de 9,10-difenilantraceno, uma intensa luz azulada era observada como um dos produtos (Esquema 1).⁶ Mais surpreendente ainda que a descoberta de Chandross foi a decisão da diretoria dos *Bell Labs*, de não depositar uma patente com a mesma.^{7,8} O sistema peróxi-oxalato foi subsequenteiramente estudado por Rauhut e seu grupo,⁹ que trabalharam extensivamente com o mesmo, contribuindo com a definição de diversos aspectos mecanísticos acerca de tal transformação. São nas observações experimentais de Rauhut que foram estabelecidos conceitos atualmente considerados fundamentais em quimiluminescência orgânica. A partir desse ponto, o estudo das reações quimiluminescentes não mais consistia de uma coletânea de resultados meramente descritivos e qualitativos, mas sim de uma busca pela descrição mecanística bem fundamentada experimentalmente. Devido aos esforços intensos aplicados nessa busca, hoje em dia as bases de uma série de métodos analíticos importantes são sistemas quimiluminescentes.¹⁰

Esquema 1: Reação quimiluminescente de cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio, na presença de 9,10-difenilantraceno.

Uma das vertentes dessa busca foi a obtenção de maiores informações acerca da identidade de substâncias que tivessem papel fundamental em processos quimi e bioluminescentes. Isto levou Kopecky & Mumford, em 1969, a reportar a síntese do primeiro **1,2-dioxetano**, o 3,3,4-trimetil-1,2-dioxetano (**4**, Esquema 1, $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_3$, $\text{R}_4 = \text{H}$).¹¹ Três anos mais tarde, Adam & Liu reportaram a síntese da primeira

1,2-dioxetanona, a 3-*t*-butil-1,2-dioxetanona (**5**, $R_1 = C(CH_3)_3$, $R_2 = H$).¹² A importância da obtenção de tais compostos peroxídicos com anéis de quatro membros, como **4** e **5**, residia no fato dos mesmos serem citados como possíveis intermediários em reações quimiluminescentes desde o início do século XX.^{13,14} Foi este o impulso necessário para se obter métodos de preparo em laboratório de compostos peroxídicos do gênero. A suposição de que um intermediário derivado de **5** estava envolvido na reação bioluminescente da luciferina de vaga-lumes¹⁵ fez com que a síntese realizada por Adam & Liu¹² fosse recebida com ainda mais entusiasmo na época.

Nos anos que se seguiram, centenas de derivados de 1,2-dioxetanos **4** foram preparados e seus parâmetros de estabilidade térmica e de quimiluminescência foram determinados, incluindo o do derivado não-substituído (**4**, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$).¹⁶ Entretanto, dentro do mesmo período de tempo, somente em torno de dez exemplares de 1,2-dioxetanonas **5**, também chamadas de **α -peróxi-lactonas**, foram obtidas. Tal fato está relacionado, como observado experimentalmente, à maior labilidade térmica de 1,2-dioxetanonas em relação a 1,2-dioxetanos similares estruturalmente, o que acarreta em uma maior dificuldade sintética.¹⁷⁻²¹ Ainda dentro da classe das 1,2-dioxetanonas, deve-se fazer referência a um último exemplar, a **1,2-dioxetanodiona** (**6**). Esse dímero de CO₂ foi proposto por Rauhut como um Intermediário de Alta Energia (IAE) nos estudos iniciais do sistema peróxi-oxalato,⁹ entretanto, sua existência ainda é motivo de controvérsia no meio acadêmico.^{22,23}

1.2 Fatores energéticos e geométricos em quimiluminescência

Retornando ao questionamento inicial, qual uma boa descrição para o funcionamento de uma reação quimiluminescente? Resumidamente, diz-se que todo e qualquer sistema quimiluminescente envolve a formação de um estado eletrônico excitado, em vários casos, a partir de uma seqüência reacional exotérmica complexa. Obviamente, nem toda reação exotérmica leva à formação de estados excitados, como observado rotineiramente. Em uma reação térmica convencional, a energia absorvida por um reagente R, proveniente do choque randômico entre moléculas, é utilizada para alterar as ligações químicas da mesma (Figura 1a). A energia absorvida pelo reagente pode levá-lo ao estado de transição ($\ddagger$) para a formação de um produto P no estado vibracional excitado, o qual perde essa energia de excitação vibracional na forma de calor (Figura 1a).²⁴ Importante notar que no modelo proposto para racionalizar o mecanismo de transformações térmicas, a energia do estado de transição é menor do que a do produto P no estado excitado (P^*). Uma transformação quimiluminescente, ou melhor, a sua etapa de quimiexcitação – a conversão de energia química em energia de excitação – é necessariamente altamente exotérmica. A mesma ocorre quando o reagente R possui energia térmica suficiente (adquirida no choque entre moléculas e/ou armazenada na forma de tensão estrutural) para formar um estado de transição de reação que, nesse caso, possui energia superior ao estado eletrônico excitado do produto (P^*), o que poderá levar à formação de P^* (Figura 1b).

Figura 1: Diagramas de níveis de energia potencial para **(a)** uma reação exotérmica $R \rightarrow P$ e **(b)** uma reação quimiluminescente $R \rightarrow P^*$.

A energia liberada na etapa de quimiexcitação deve ser o suficiente para promover a formação de um estado excitado. Logo, a exotermicidade da mesma deve se situar entre 50 e 100 kcal mol⁻¹, o que corresponde a energia do estado excitado singlete da maioria dos cromóforos orgânicos. Tal energia também precisa ser liberada em um único passo, uma vez que a excitação eletrônica deve ocorrer de maneira instantânea. Não menos importante é o fato de que o produto da transformação quimiluminescente deve ter um estado eletrônico excitado acessível, o que para reações orgânicas quimiluminescentes com moléculas em solução coloca compostos carbonílicos e hidrocarbonetos aromáticos como candidatos adequados a receber tal energia para formar estados excitados.²⁵ De fato, a primeira classe de compostos está envolvida na maioria das transformações quimiluminescentes eficientes envolvendo peróxidos orgânicos que se tem notícia até o momento.

Mesmo que os requisitos energéticos acima sejam atendidos, requisitos geométricos devem também ser obedecidos para que a formação eficiente de

estados excitados ocorra. Tais fatores geométricos estão associados ao Princípio de Frank-Condon, um princípio fotofísico elaborado em cima do fato de que transições eletrônicas ocorrem em uma escala temporal (10^{-16} a 10^{-14} s) inferior a de movimentos nucleares (10^{-13} a 10^{-12} s), logo, uma transição eletrônica, ou transferência de elétron, ocorre antes que um rearranjo na posição de átomos em uma molécula aconteça. Uma transformação química onde a estrutura do estado de transição é muito próxima da do estado eletrônico excitado do produto e significativamente diferente da do estado eletrônico fundamental do mesmo, possui maior probabilidade de ocorrer levando à formação de estados excitados de maneira eficiente.

A hipótese anterior também pode ser ilustrada com base na Teoria de Marcus para reações de transferência de elétron (Figura 2).²⁶⁻²⁸ Em uma reação exotérmica não-quimiluminescente (Figura 2a), a energia de ativação para a formação do produto (P) no estado fundamental ($\Delta H^\ddagger$) é menor do que a energia de ativação $\Delta H^{\ddagger*}$ para formar P no estado excitado (P^*), logo, a formação do produto no estado fundamental é cineticamente favorável. Contrariamente, em uma reação exotérmica quimiluminescente (Figura 2b), $\Delta H^{\ddagger*}$ é menor do que $\Delta H^\ddagger$, o que faz do estado excitado dos produtos o mais acessível cineticamente e, logo, há a formação eficiente de estados excitados e subsequente emissão de luz. Em termos energéticos, tal exemplo também se ajusta para os requerimentos expostos anteriormente, de que haja energia suficiente para formar estados excitados.

Nota-se que a posição da superfície de energia potencial de P^* na coordenada de reação, em relação à superfície de energia do reagente (R), é diferente entre as reações exotérmicas não-quimiluminescente (Figura 2a) e quimiluminescente (Figura

2b), como pode se representar por d_a e d_b , respectivamente. Na reação quimiluminescente, a superfície de energia potencial associada a P^* está mais próxima da de R, enquanto que na reação exotérmica não-quimiluminescente as mesmas estão mais distantes da coordenada de reação ($d_a > d_b$). Logo, a probabilidade de se formar estados excitados está associada à similaridade entre R e P^* , e a aplicação da Teoria de Marcus permite que se combinem requerimentos energéticos e geométricos em um mesmo argumento, utilizando-se diagramas de superfícies de energia potencial. Em suma, uma reação altamente exotérmica levando à formação de produtos no estado fundamental pode se tornar cineticamente menos favorável do que a transformação correspondente para formar produtos no estado excitado, principalmente quando os produtos no estado excitado são estruturalmente similares aos reagentes.

Figura 2: Diagrama de coordenadas de reação para (a) uma reação exotérmica não-quimiluminescente e (b) uma reação exotérmica quimiluminescente, segundo a Teoria de Marcus. As distâncias das geometrias de equilíbrio entre R e P^* para (a) e (b) estão representadas por d_a e d_b , respectivamente.

1.3 Mecanismos gerais de quimiluminescência

De maneira geral, uma reação quimiluminescente pode ser dividida em três etapas principais:²⁹ (i) a formação de um Intermediário de Alta Energia (IAE), em uma ou várias transformações químicas ocorrendo no estado fundamental; (ii) decomposição unimolecular do IAE ou interação deste com outro(s) reagente(s), levando à formação de estados eletrônicos excitados (passo de quimiexcitação); e (iii) decaimento do estado excitado para o estado fundamental por fluorescência ou fosforescência, dependendo da multiplicidade do mesmo, completando o processo de quimiluminescência (Esquema 2).

Esquema 2: Reação quimiluminescente genérica.

Com a síntese de peróxidos orgânicos cíclicos como **4** e **5**, que nada mais são do que IAE isoláveis, e estudos detalhados da decomposição quimiluminescente destes, dois mecanismos de quimiexcitação puderam ser delineados para a decomposição de peróxidos dessa classe: (i) o mecanismo de clivagem unimolecular, como na decomposição térmica de **4**;^{16,20,30} e (ii) o mecanismo de Luminescência Iniciada Quimicamente por Troca de Elétron, abreviado por CIEEL (do inglês “*Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*”), onde há a decomposição catalisada de um IAE do tipo **5** por um ativador (ACT) adequado, levando à formação do estado eletrônico excitado do último.³¹

1.3.1 Decomposição unimolecular de peróxidos cíclicos

A participação de 1,2-dioxetanos (**4**) e 1,2-dioxetanonas (**5**) em reações que geram estados eletronicamente excitados pôde ser postulada na medida em que a clivagem da ligação peroxídica dos mesmos, juntamente com a liberação da tensão de um anel de quatro membros, deve ser extremamente exotérmica, gerando energia suficiente para produzir espécies carbonílicas excitadas.³² Além disso, as estruturas de **4** e **5** no estado fundamental são próximas à de aldeídos e cetonas no estado excitado, com os grupos R deslocados para fora do plano contendo o átomo de oxigênio. Tal característica estrutural favorece a formação de fragmentos carbonílicos no estado excitado por fatores geométricos,³³ como discutido acima.

Diferentemente da maioria das reações quimiluminescentes, a decomposição térmica unimolecular de **4** representa um sistema simples, onde uma molécula relativamente estável, que pode ser sintetizada, isolada e caracterizada, leva à geração de dois compostos carbonílicos, sendo que um destes pode ser formado no estado excitado singlete ou triplete (Esquema 3). De certa forma, o estudo de 1,2-dioxetanos constitui uma vantagem experimental, visto que é possível se observar cineticamente a etapa de quimiexcitação, uma vez que certos derivados dessa classe de peróxidos podem ser isolados. A decomposição unimolecular de **4**, entretanto, não representa um bom modelo para reações com altos rendimentos quânticos de quimiluminescência, uma vez que o rendimento quântico de formação de estados excitados triplete (até $0,3 \text{ E mol}^{-1}$) é muito maior que o singlete (geralmente menor do que $0,001 \text{ E mol}^{-1}$).^{29,34-36} Visto que estados excitados triplete são preferencialmente desativados de forma não radiativa, ao contrário de estados excitados singlete, os rendimentos quânticos de fosforescência em solução e na

presença de oxigênio são muito mais baixos que os de fluorescência.²⁵ Logo, baixos rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}) são obtidos na decomposição térmica de derivados de 1,2-dioxetanos.

Esquema 3: Decomposição térmica unimolecular de um 1,2-dioxetano (4), por processos de quimiluminescência direta e indireta.

A formação preferencial de estados excitados triplete pode ser explicada, em teoria, pelo fato da curva de energia potencial da decomposição unimolecular de 4 para formar produtos carbonílicos no estado fundamental realizar um cruzamento com a superfície de energia do estado excitado triplete (T₁) do 1,2-dioxetano levando a estados T₁ de resíduos carbonílicos (Figura 3),^{16,30,35} sendo que essa superfície possui uma energia menor do que a superfície de energia do estado excitado singlete (S₁) do 1,2-dioxetano levando a estados S₁ de tal produto carbonílico.³⁷

Figura 3: Curvas de energia potencial para a decomposição de 1,2-dioxetanos no estado fundamental (S_0) e os estados excitados singlete (S_1) e tripleto (T_1).

Originalmente, dois mecanismos foram propostos para racionalizar a decomposição térmica de **4** gerando compostos no estado excitado: (i) o mecanismo concertado,^{32,38} no qual se postula uma clivagem simultânea das ligações C–C e O–O do anel dioxetânico e (ii) o mecanismo birradicalar,^{39,40} onde há primeiramente um alongamento da ligação O–O e formação de um birradical 1,4-dioxila no estado singlete que pode, pela clivagem da ligação C–C, gerar um composto carbonílico no estado excitado singlete (Esquema 4). Ambos os mecanismos têm em comum a possibilidade de ocorrer uma mudança na multiplicidade de spin, com a diferença que o passo de cruzamento intersistemas (*intersystem crossing*, ISC) do mecanismo birradicalar é reversível, enquanto que no mecanismo concertado não o é.²⁹ Nenhum destes mecanismos era capaz de explicar todas as características cinéticas e quimiluminescentes quando da decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos. Logo, um mecanismo intermediário foi proposto, mesclando ambos os mecanismos

extremos, em que as ligações C–C e O–O clivam de maneira concertada, mas não simultânea (Esquema 4). Tal mecanismo mesclado, cujas características cinéticas refletem o mecanismo birradicalar e cuja formação de produtos no estado excitado correlaciona com o mecanismo de clivagem totalmente concertada, foi proposto de forma a conciliar as observações experimentais dos parâmetros de ativação e excitação de uma grande parte dos derivados de **4** estudados.^{29,35,41} De fato, a distribuição dos rendimentos de formação de estados excitados singlete e triplete foi compreendida se considerando o mecanismo mesclado (Figura 3).^{35,36,37} Recentemente, cálculos realizados pelo nosso grupo de pesquisa racionalizaram a eficiência de formação de estados excitados pelo mecanismo mesclado analisando somente o efeito estérico de substituintes,⁴² modelo este que foi confirmado experimentalmente em trabalho posterior.⁴³

Esquema 4: Mecanismos propostos para a decomposição térmica de 1,2-dioxetanos (**4**): concertado simultâneo, mesclado e birradicalar.

Mecanismos à parte, a reação de decomposição unimolecular de derivados de 1,2-dioxetanos constitui um exemplo de **quimiluminescência direta** de baixa eficiência (Esquema 3). Nesse caso, há principalmente a emissão de fluorescência

dos resíduos carbonílicos formados no estado excitado singlete, resultando em valores de Φ_{CL} menores do que $10^{-4} \text{ E mol}^{-1}$,²⁹ uma vez que a emissão de fosforescência de estados triplete de tais compostos somente pode ser observada sob condições muito específicas, como na ausência de oxigênio.^{34,44,45} De forma a se aumentar o rendimento de emissão de um sistema envolvendo a decomposição de um derivado de **4**, pode se utilizar um acceptor de energia adequado e que possua alto rendimento quântico de fluorescência, como 9,10-difenilantraceno, um bom acceptor de estados excitados singlete, ou 9,10-dibromoantraceno, um bom acceptor de estados excitados triplete devido ao efeito do átomo pesado.^{46,47} Para esse sistema de **quimiluminescência indireta** (Esquema 3), os valores de Φ_{CL} obtidos são maiores do que os observados na quimiluminescência direta de 1,2-dioxetanos. Entretanto, a constante de velocidade observada (k_{obs}) nesse processo é equivalente à constante de decomposição térmica unimolecular do 1,2-dioxetano (k_D), ou seja, não há uma decomposição catalisada do peróxido, somente uma transferência de energia de excitação eletrônica do produto formado no estado excitado para o acceptor (Esquema 3).

Tendo em vista os baixos rendimentos de emissão da quimiluminescência direta de **4**, estes peróxidos não constituem modelos adequados para a representação de sistemas bioluminescentes, que possuem rendimentos de emissão reportados de 0,4⁴⁸ a 0,9 E mol^{-1} .⁴⁹ Em contrapartida, a quimiluminescência de 1,2-dioxetanonas (**5**) permite uma maior aproximação do processo de bioluminescência, uma vez que tais compostos haviam sido postulados como precursores-chave de espécies emissoras em seres vivos.^{18,24,47}

1.3.2 Decomposição catalisada de peróxidos cíclicos: mecanismo intermolecular

Devido às dificuldades sintéticas e labilidade térmica e catalítica de 1,2-dioxetanonas (**5**), ou α -peróxi-lactonas, apenas alguns exemplares dessa classe de peróxidos cíclicos foram isolados e estudados após 1972,¹² sendo que apenas a 3-*t*-butil-1,2-dioxetanona (**5a**) e a 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**) tiveram suas propriedades quimiluminescentes largamente estudadas pelos grupos de Schuster, Turro e Adam. O derivado *spiro*-adamantil-1,2-dioxetanona (**5c**), apesar de sintetizado, não teve tais propriedades determinadas, até recentemente. Assim como para **4**, a decomposição térmica de **5** revelou também que o rendimento de formação de estados excitados singlete é menor do que para estados triplete, não correspondendo à observação dos altos rendimentos de emissão obtidos com sistemas bioluminescentes.

Por outro lado, foi observado que alguns hidrocarbonetos policondensados aromáticos, com baixos potenciais de oxidação (E_{ox}) e altos rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_{FL}), podem alterar o curso desta reação. Tais catalisadores, denominados ativadores (ACT), aceleram a decomposição desses peróxidos cíclicos e aumentam significativamente os rendimentos quânticos de formação de produtos excitados. Através de estudos envolvendo peróxidos cíclicos isoláveis, como o peróxido de difenoíla (**7**),^{25,31,50,51} 1,2-dioxetanonas (**5**)⁵²⁻⁵⁶ e alguns peróxidos

lineares,^{57,58} formulou-se o mecanismo de Luminescência Iniciada Quimicamente por Troca de Elétron, ou CIEEL, da sigla em inglês para “*Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence*” (Esquema 5). Experimentalmente, observou-se que as constantes de velocidade observada (k_{obs}) para o decaimento da emissão de luz aumentavam proporcionalmente à concentração de ACT adicionado, por uma constante bimolecular k_{CAT} . Também os valores dos rendimentos de emissão de quimiluminescência (Φ_{CL}) se mostraram maiores para crescentes concentrações de ACT. Mais ainda, uma dependência de k_{obs} e das intensidades de emissão com o potencial de oxidação dos ACTs utilizados evidenciou a ocorrência de uma transferência de elétron na etapa limitante de velocidade. Estas evidências, junto ao mecanismo proposto para a decomposição unimolecular de **4** e aos relatos de formação de estados eletronicamente excitados através da aniquilação de íons radicais em **eletroquimiluminescência**,^{59,60} permitiram a formulação do mecanismo CIEEL.²⁹

Esquema 5: Decomposição catalisada da 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**) por um ativador (ACT), através do mecanismo CIEEL.

Explica-se a seguir, brevemente, o fenômeno de **eletroquimiluminescência**. O mesmo deriva de reações de transferência de elétron de alta energia,⁶⁰ que ocorrem em solução e geralmente envolvem íons-radicais de compostos aromáticos, e.g., rubreno, 9,10-difenilantraceno e pireno. Na prática, aplica-se a uma solução de dois

reagentes (A e B) um potencial adequado para se formar as espécies radicalares correspondentes no ânodo e no cátodo, utilizando-se voltametria cíclica. O aniquilamento entre os íons-radicais formados leva à geração de uma espécie no estado eletrônico excitado (A^* ou B^*). A formação de B^* se dá da transferência de um elétron do LUMO do ânion-radical de A para o LUMO do cátion-radial de B. Também uma espécie excitada A^* pode se formar se o HOMO do ânion-radical de A doar um elétron ao HOMO do cátion-radical de B. Finalmente, com a emissão de fluorescência, obtém-se a espécie A ou B no estado fundamental (Esquema 6).

Esquema 6: Mecanismo da eletroquimiluminescência, com a geração e aniquilamento de espécies radicalares, levando a estados excitados (esquerda) e os níveis de energia envolvidos (direita).

A diferença entre o mecanismo CIEEL e a eletroquimiluminescência é que, no mecanismo CIEEL, os íons radicalares são gerados quimicamente, através de uma transferência inicial de elétron para o peróxido, não por um processo eletroquímico. Mais detalhadamente, neste mecanismo ocorre, em uma primeira etapa, a formação de um complexo de encontro do tipo transferência de carga (K_{TC}) entre o peróxido e o ACT, no interior da cavidade de solvente. O alongamento da ligação fraca O—O por ativação térmica, que resulta em uma diminuição da energia do orbital antiligante desta ligação, promove uma transferência de elétron do ACT para o peróxido (k_{TE}), acompanhada pela clivagem de tal ligação O—O. Mesmo sendo desfavorável do ponto de vista energético, a clivagem da ligação peroxídica possibilita a ocorrência da transferência de elétron tornando irreversível.^{25,29} O ânion-radical da 1,2-

dioxetanona sofre clivagem da ligação C–C (k_{CLIV}), resultando em uma espécie neutra, que é eliminada, e outra ânion-radical. O novo par de radicais íons, formado pelo radical ânion da espécie carbonílica e pelo radical cátion do ACT, ainda dentro da cavidade de solvente, sofre agora uma retro-transferência de elétron (k_{RTE}), formando estados excitados singlete (S_1) do ACT (Esquema 7). Para possuir eficiência de formação de estados excitados alta, a sequência inteira de clivagem de ligações e transferências de elétron tem que necessariamente ocorrer dentro da cavidade de solvente. Quando ocorre o escape de uma das espécies reativas desta cavidade de solvente, entende-se que esta não irá mais participar da sequência reacional, reduzindo assim os rendimentos de emissão.

Esquema 7: Sequência CIEEL completa para a quimiexcitação de um ACT, pela interação do mesmo com uma 1,2-dioxetanona (**5**).

Para este processo de **quimiluminescência ativada**, onde há a decomposição catalisada de um peróxido, foram obtidas evidências do envolvimento de uma transferência de elétron no passo de quimiexcitação, ou de, no mínimo, uma transferência de carga.^{31,61,62} Outra observação importante acerca desse mecanismo é a evidência da formação de um complexo entre o ACT e o peróxido na etapa inicial, como visto por um estudo conduzido com metaloporfirinas.⁶³ Um mecanismo CIEEL análogo ao da decomposição catalisada de **5** pode ser delineado para a reação de peróxido de difenoíla (**7**) com ACTs (Esquema 8), sendo que este foi o sistema em que toda a proposta mecanística CIEEL foi desenvolvida originalmente.⁵¹

Esquema 8: Mecanismo CIEEL para a decomposição catalisada do peróxido de difenoíla (**7**) por um ACT.

Uma vez que o mecanismo CIEEL foi utilizado para racionalizar o passo de quimiexcitação da reação bioluminescente do vaga-lume, entre outras transformações quimiluminescentes,⁶⁴ o mesmo foi recebido com entusiasmo pela comunidade científica da época. Porém, um ponto obscuro dessa proposta mecanística diz respeito aos rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_S), visto que o valor de $\Phi_S = 0,1 \text{ E mol}^{-1}$, determinado nos

trabalhos iniciais para a reação de **7** com perileno,^{31,51,52,65} mostrou-se superestimado em várias ordens de grandeza. Tal fato foi revelado em um trabalho de Catalani & Wilson,⁶⁶ no qual se obteve um valor de $\Phi_S = 2 \times 10^{-5} \text{ E mol}^{-1}$ para tal reação quimiluminescente. Logo, a formação de estados excitados na decomposição catalisada de certos peróxidos cíclicos se mostrou muito menos eficiente do que o originalmente relatado. Irá se falar mais a respeito dessa questão da eficiência de formação de estados excitados adiante no texto (p. 47).

1.3.3 Decomposição catalisada de peróxidos cíclicos: sistema peróxi-oxalato

O único sistema quimiluminescente a operar, aparentemente, segundo um mecanismo CIEEL intermolecular de eficiência comprovadamente alta é o sistema peróxi-oxalato.²⁹ Desde sua descoberta acidental por E. Chandross (Esquema 1),⁶ refinou-se a qualidade dos reagentes empregados nessa reação quimiluminescente. Ésteres aromáticos do ácido oxálico são empregados no lugar do cloreto de oxalila na reação com H_2O_2 , o que aumentou a reprodutibilidade da reação e viabilizou o estudo dessa transformação do ponto de vista mecanístico. Ainda nesse mesmo sistema, com o emprego de catalisadores adequados, e.g., o catalisador básico e nucleofílico imidazol (IMI-H), os rendimentos de emissão podem chegar a $0,6 \text{ E mol}^{-1}$,²³ eficiência comparável a de reações quimiluminescentes que possuem catálise enzimática.

Já na primeira proposta mecanística do sistema peróxi-oxalato foi levantada a hipótese de que um Intermediário de Alta Energia (IAE) deveria se formar dentro da seqüência reacional.⁶⁷⁻⁷⁰ Tal IAE, ao interagir com o ACT pelo mecanismo CIEEL, deveria levar à formação de estados excitados na etapa de **quimiexcitação**, a

exemplo da decomposição ativada de **5** e **7**. Entretanto, a etapa de quimiexcitação é muito superior em velocidade às etapas anteriores, que levam à formação do IAE. Logo, estudar a influência da concentração dos reagentes na constante de velocidade observada (k_{obs}) do processo de emissão de luz equivale a averiguar a própria natureza mecanística dessa transformação, no que tange aos passos que precedem a formação de estados excitados. Em um estudo anterior do nosso grupo de pesquisa, sobre a reação peróxi-oxalato de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H_2O_2 , catalisada por IMI-H e na presença de 9,10-difenilantraceno como ACT, propôs-se um esquema mecanístico para racionalizar diversos passos dessa transformação, bem como se determinou o valor das constantes de velocidade envolvidas nos mesmos (Esquema 9).^{71,72} Nesses estudos, foi possível se comprovar o papel de IMI-H como catalisador nucleofílico, pela observação da formação do intermediário de reação 1,1'-oxalildiimidazolidico.

Esquema 9: Reação peróxi-oxalato do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 , com catálise nucleofílica e básica por imidazol (IMI-H).

Uma questão central do sistema peróxi-oxalato permaneceu, até recentemente, obscura: a identidade estrutural do IAE envolvido nessa transformação. Ao longo dos anos, diversos peróxidos orgânicos foram apontados como possíveis IAE (**6**, **8** -

14), alguns até mesmo sem que se possuísem fundamentos experimentais adequados (**12** e **13**).⁷³⁻⁸¹ Devido à volatilidade apresentada pelo IAE, considerou-se plausível que o mesmo pudesse ser a 1,2-dioxetanodiona (**6**).^{6,70} Por exemplo, mostrou-se que tiras de papel umedecidas com solução de antraceno apresentam quimiluminescência ao serem aproximadas dos vapores emitidos por uma mistura cloreto de oxalila/H₂O₂ em dioxano.⁶ Apesar dessa volatilidade descrita, a identificação do IAE por técnicas de elucidação estrutural na fase gasosa, utilizando infravermelho e espectrometria de massas, mostrou-se um fracasso.⁸²

Derivados do perácido **11** foram apontados como a mais provável estrutura do IAE, com base em estudos cinéticos utilizando-se RMN-¹⁹F e nas propriedades de derivados de perácidos protegidos.^{83,84} Entretanto, uma vez sintetizado e caracterizado, o *O,O*-hidrogênio monoperóxi-oxalato de 4-clorofenila,^{85,86} derivado do perácido **11** (Ar = *p*-clorofenila), não demonstrou interação direta com ACTs, um fato que excluiu, de maneira definitiva, espécies do tipo **11** como IAE da reação peróxi-oxalato. Por outro lado, o composto preparado exibe quimiluminescência em presença de um ACT e de bases com pK_a adequado (pK_a > 6) (Esquema 10), o que sugere a ocorrência de uma reação química anterior à emissão, provavelmente, uma ciclização originando o IAE.⁸⁵

Esquema 10: Reação quimiluminescente de derivados do perácido (**11**) na interação com um ACT, na presença de uma base.

Silva,⁸⁷ e mais tarde Lang,⁸⁸ investigaram com maior profundidade a etapa de ciclização de derivados do perácido **11**, postulando que dois caminhos diferentes poderiam ocorrer para a formação do IAE (Esquema 11). Um deles seria um passo concertado, com o ataque nucleofílico intramolecular ocorrendo simultaneamente à saída do grupo fenólico, levando a formação da 1,2-dioxetanodiona (**6**). Uma segunda possibilidade seria a formação de um intermediário tetraédrico, que originaria 1,2-dioxetanonas do tipo **8** como IAE. Ainda, poderia haver a saída de um grupo fenólico a partir de **8**, originando-se **6** como produto. Uma correlação de Hammett das constantes de velocidade de decomposição de diversos perácidos do tipo **11** (Esquema 10, X = *p*-OMe; *p*-Me; H; *p*-Cl; *m*-Cl; *m*-NO₂) com os valores de σ dos substituintes forneceu $\rho = + 2,4$. Logo, há uma grande densidade de carga negativa sendo desenvolvida no grupo de saída aromático, no estado de transição da ciclização, o que corrobora com a especulação de que a 1,2-dioxetanodiona **6**, de fato, é o IAE do sistema peróxi-oxalato. A possibilidade de um derivado de 1,2-dioxetanona **8** interagir com o ACT levando este ao estado excitado foi excluída, uma vez que se demonstrou que os rendimentos de formação de estados excitados singlete são menores para perácidos com substituintes mais doadores de elétron. Isto indica um menor favorecimento da via de ciclização para **6** e formação, principalmente, do intermediário **8** com esses derivados.

Esquema 11: Possíveis vias de ciclização do ânion perácido, para formação do IAE do sistema peróxi-oxalato.

A alta eficiência de formação de estados excitados do sistema peróxi-oxalato^{9,23,89-91} foi racionalizada segundo a proposta do mecanismo CIEEL intermolecular. Por exemplo, obtiveram-se evidências da ocorrência de uma transferência de elétron na etapa de quimiexcitação, ou no mínimo de uma transferência de carga, quando da correlação entre constantes de velocidade relativas, obtidas de forma indireta, e o potencial de oxidação (E_{ox}) dos ACTs.²³ Utilizando-se a Equação de Marcus,²⁸ pode-se determinar o valor do coeficiente de transferência de elétron α , que fornece uma medida da extensão da clivagem da ligação O—O no estado de transição. Para esse caso, obteve-se $\alpha = 0,08$,²³ o que indica que a transferência de elétron e, conseqüentemente, a ruptura da ligação O—O, possuem um estado de transição precoce.⁶¹ Ciscato *et al.*,⁹² através de um arranjo experimental que permite o acúmulo do IAE no meio reacional, conseguiram medir *diretamente* as constantes de velocidade k_{CAT} de decomposição do IAE pelo ACT. Da correlação entre $\ln(k_{\text{CAT}})$ e E_{ox} , obteve-se $\alpha = 0,23$, sendo que para a maioria dos sistemas CIEEL estudados valores de $\alpha = 0,3$ são geralmente obtidos.³⁴ Contudo, para todos esses estudos citados, o resultado importante obtido não é a extensão da transferência de elétron, mas o fato de que se evidencia uma

transferência de elétron na etapa inicial de interação do ACT com o peróxido, no passo de quimiexcitação.

Nenhuma informação cinética direta das etapas subseqüentes à transferência inicial de elétron foi obtida até o momento, todavia, assume-se que as mesmas devem ser rápidas e ocorrer dentro da cavidade de solvente, de forma que a retro-transferência de elétron resulte na formação de estados eletronicamente excitados. Observou-se, entretanto, em estudo do grupo, um aumento do rendimento quântico de formação de estados excitados singlete (Φ_S) da reação peróxi-oxalato com o aumento da viscosidade do solvente, demonstrando a importância do efeito da cavidade de solvente sobre a eficiência de formação de estados excitados.⁸⁷ De certa forma, tais observações validam os estudos iniciais de Schuster e descartam propostas a favor de um processo de transferência de carga concertado nesse processo de quimiexcitação.²⁹

Em relação ao passo de retro-transferência de elétron, onde a aniquilação de espécies radicalares leva à formação ou não de estados excitados do ACT, observou-se uma correlação entre o rendimento Φ_S^∞ e a energia livre de retro-transferência de elétron levando à formação de estados excitados do ACT (ΔG_{RTE}^*).²³ O rendimento Φ_S^∞ é o rendimento Φ_S determinado em certas condições hipotéticas onde a concentração de ativador seja infinita. Em linhas gerais, notou-se que os cátions-radicaís de ativadores que levam a uma maior liberação de energia para formar estados excitados possuem o maior rendimento de formação de estados excitados singlete (e. g., rubreno), enquanto que cátions-radicaís de ativadores que no aniquilamento com o ânion-radical liberam menos energia possuem uma eficiência menor (e. g., 2,5-difeniloxazol). Em certas condições experimentais, é

possível se obter rendimentos quânticos de emissão de luz próximos a 0,7 E mol⁻¹.²³

Tal fato classifica o sistema peróxi-oxalato como o único eficiente para geração de estados excitados por uma variante *intermolecular* do mecanismo CIEEL.

1.3.4 Decomposição catalisada de peróxidos cíclicos: mecanismo intramolecular

Altos rendimentos quânticos de quimiluminescência são observados na decomposição de certos peróxidos orgânicos cíclicos pelo mecanismo CIEEL, no caso do sistema peróxi-oxalato por uma variante *intermolecular* e no da decomposição induzida de 1,2-dioxetanos substituídos com grupos arílicos de forma *intramolecular*. Tais 1,2-dioxetanos não decompõem de maneira catalisada na presença de ACTs, mas dadas certas condições reacionais que desprotegem o 1,2-dioxetano, obtém-se estados excitados singlete com uma eficiência acima de 50%.^{93,94}

Na decomposição térmica do derivado de 1,6-diaril-2,5,7,8-tetraoxabicyclo[2,4,0]octano **15a**, há a formação preferencial de estados excitados tripletes, assim como na decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos substituídos com grupos alquila (**4**), com baixos rendimentos de emissão (Esquema 12). Na presença de uma base adequada, o derivado **15b** é desprotonado para o 1,2-dioxetano contendo um grupo fenolato **15c**, extremamente instável e cuja decomposição é acompanhada de um relâmpago de luz azulada brilhante.⁹⁵ O tempo de meia-vida do derivado **15b** é de dezessete anos a uma temperatura de -30 °C e de somente alguns segundos para o derivado **15c**, nas mesmas condições.

Esquema 12: Decomposição de derivados do 1,2-dioxetano 1,6-diaril-2,5,7,8-tetraoxabicyclo[2,4,0]octano (**15**).

Com base nos resultados observados para os derivados de 1,2-dioxetano **15**, foram desenvolvidos os 1,2-dioxetanos substituídos com fenoxila **16a** e **16b**, estáveis termicamente e que possuem um grupo fenólico “protegido” por silila ou fosfato, respectivamente.^{96,97} A remoção desse grupo protetor desencadeia a decomposição induzida desses derivados de 1,2-dioxetano, nos moldes do observado para **15**. O grupo silila de **16a** pode ser desprotegido por fluoreto de tetrabutilamônio em meio orgânico, o que faz deste um 1,2-dioxetano padrão em estudos mecanísticos de CIEEL intramolecular. Fosfatase alcalina pode ser utilizada para remover o grupo fosfato de **16b**,⁹⁸ empregado atualmente em diversos sistemas analíticos alternativos ao uso de substâncias radioativas.⁹⁹

Para que sejam desenvolvidos sistemas analíticos quimiluminescentes baseados em 1,2-dioxetanos ainda mais eficientes, faz-se necessário o estudo e a compreensão dos mecanismos envolvidos na geração de estados excitados emissores. Entretanto, tais reações intramoleculares são muito rápidas e os passos reacionais não são facilmente observados.¹⁰⁰ O primeiro passo na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos protegidos é a desproteção do grupo silila, utilizando

fontes orgânicas de fluoreto, formando o fenolato correspondente. Tal fenolato é instável e uma transferência de elétron intramolecular (TE_{intra}) leva à formação de um ânion birradicalar, que em seguida sofre uma clivagem na ligação C–C. A partir desse ponto, postula-se que a retro-transferência de elétron (RTE) possa ocorrer de dois modos, de maneira intra (RTE_{intra} , caminho A) ou intermolecular (RTE_{inter} , caminho B). Independentemente da via de aniquilação dos radicais, obtém-se como produto o aldeído no estado excitado singlete (Esquema 13).^{100,101}

Esquema 13: Seqüência mecanística CIEEL intramolecular para um 1,2-dioxetano-fenóxi-substituído protegido por um grupo silila.

Os altos rendimentos quânticos de formação de estados excitados obtidos nesta reação foram considerados como evidência para a ocorrência de um mecanismo CIEEL totalmente intramolecular (Esquema 13, caminho A), no qual tanto o processo de transferência (TE) quanto o de retro-transferência de elétron (RTE_{intra}) ocorrem de maneira intramolecular. Nesta via totalmente intramolecular a separação dos íons-radicais por difusão não pode ocorrer, fato que levaria à redução da eficiência de

formação de estados excitados, o que explica de maneira adequada a grande diferença nos rendimentos quânticos obtidos em sistemas CIEEL com transferência de elétron inicial intermolecular ($\Phi_S \approx 10^{-4} \text{ E mol}^{-1}$)⁶⁶ ou intramolecular ($\Phi_S \approx 1,0 \text{ E mol}^{-1}$).^{100,102} Entretanto, a partir de estudos a respeito do efeito da viscosidade do solvente sobre os rendimentos quânticos obtidos na decomposição induzida de **16a**, Adam *et al.* postularam a ocorrência de uma retro-transferência de elétron intermolecular (RTE_{inter}) nesta reação (Esquema 13, caminho B). Isso foi concluído tendo em vista que o rendimento de formação de estados excitados aumenta com o aumento da viscosidade do meio, indicando um efeito sobre a permanência do provável par de íons-radicais formado dentro da cavidade de solvente.¹⁰³⁻¹⁰⁵ Apesar do efeito da viscosidade indicar a RTE_{inter} dentro do mecanismo CIEEL intramolecular, observação confirmada experimentalmente em um estudo posterior,¹⁰⁶ a possível ocorrência da formação do par de íons radicais foi verificada por uma abordagem alternativa. Nesse estudo, gerou-se o par de íons radicais a partir de fenolatos, estes agindo como ativadores, e de derivados de 1,2-dioxetanonas (**5**), através de um processo CIEEL com TE inicial intermolecular.¹⁰⁷ Os rendimentos de formação de estados excitados obtidos nestes sistemas foram ordens de grandeza inferiores ao observado para o sistema com 1,2-dioxetanos com TE inicial intramolecular, sugerindo que a via de geração eficiente de estados excitados na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos deve ser totalmente intramolecular (Esquema 13, caminho B). Mais recentemente, nosso grupo de pesquisas conseguiu a primeira evidência experimental direta da ocorrência de uma transferência de elétron na etapa inicial do CIEEL intramolecular, através de um estudo de Hammett empregando 1,2-dioxetanos derivados de *N*-metilacridona.¹⁰⁸

1.4 Rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete em quimiluminescência

Peróxidos orgânicos cíclicos que decompõem por um mecanismo CIEEL **intramolecular** formam estados excitados singlete de maneira muito mais eficiente do que sistemas **intermoleculares** (Tabela 1) e, portanto, constituem modelos mais apropriados para reações bioluminescentes. Em relação a sistemas **intermoleculares**, Catalani & Wilson demonstraram, em 1989,⁶⁶ que o rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_S) da reação de peróxido de difenoíla (**7**) com perileno foi superestimado em várias ordens de grandeza em relação à medição original (Tabela 1).⁵³ O mesmo sistema foi novamente estudado pelo nosso grupo de pesquisa e mais uma vez um baixo valor de Φ_S foi encontrado, próximo a 10^{-5} E mol⁻¹ (Tabela 1).¹⁰⁷

Tabela 1: Rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete (Φ_S), determinados para a decomposição de peróxidos orgânicos cíclicos via o mecanismo CIEEL inter e intramolecular.

Sistema	Decomposição catalisada de	Φ_S (E mol ⁻¹) [‡]	Ref.
Intermolecular	peróxido de difenoíla	0,10 ± 0,05 (2 ± 1) × 10 ⁻⁵ (4,9 ± 0,5) × 10⁻⁵	53 66 107
	1,2-dioxetanonas	0,10 ± 0,05 (1,0 ± 0,2) × 10⁻³	52 107
		(1,0 ± 0,3) × 10⁻²	107
Intramolecular		0,68 ± 0,05	23
	1,2-dioxetanos fenoxi-substituídos	0,55 ± 0,20 0,66 ± 0,33	96 106
		1,0 ± 0,3	100
	luciferina	0,41 ± 0,07	48

[‡]Os valores em **negrito** foram determinados pelo nosso grupo de pesquisa.

A decomposição catalisada por rubreno da dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**), outro sistema que juntamente ao de **7** foi fundamental no estabelecimento do mecanismo CIEEL intermolecular, também teve seu Φ_S redeterminado. Ao invés do valor de 0,1 E mol⁻¹ obtido faz quase trinta anos,⁵² foi encontrado um duas ordens de grandeza inferior (Tabela 1).¹⁰⁷ O derivado de α -peróxi-lactona *spiro*-adamantil-1,2-dioxetanona (**5c**), apesar de ter sido preparado já há algum tempo,¹⁰⁹ teve suas propriedades quimiluminescentes determinadas somente recentemente. Na presença de ACTs, o mesmo decompõe pela via catalisada do mecanismo CIEEL, mas, novamente, também um baixo valor de $\Phi_S \approx 10^{-2}$ E mol⁻¹ foi encontrado para esse derivado de 1,2-dioxetanona (Tabela 1).¹⁰⁷

Dessa forma, o único sistema que opera por um mecanismo CIEEL intermolecular e que leva à formação eficiente de estados excitados singlete é a reação peróxi-oxalato, onde, supostamente, a 1,2-dioxetanodiona (**6**) age como Intermediário de Alta Energia peroxídico (Tabela 1).²³ Igualmente eficientes são os sistemas CIEEL intramoleculares, que apresentam uma transferência inicial de elétron na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos fenóxi-substituídos protegidos,^{96,100,106} com rendimentos de formação de estados excitados que superam o observado em sistemas biológicos com catálise enzimática (Tabela 1).⁴⁸

A observação dos baixos rendimentos de formação de estados singlete para os sistemas que originaram o mecanismo CIEEL coloca em cheque o próprio mecanismo. Dessa forma, sintetizar novas 1,2-dioxetanonas e obter os valores de Φ_S para as mesmas é imprescindível para enriquecer os conhecimentos acerca da geração de estados excitados na decomposição desses peróxidos.

2 Objetivos

O primeiro objetivo do presente trabalho é o de contribuir com o entendimento do mecanismo de formação de espécies excitadas na decomposição quimiluminescente de 1,2-dioxetanonas. Para tal, será preparada e caracterizada a 1,2-dioxetanona inédita *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona. O estudo cinético da decomposição quimiluminescente desse peróxido orgânico cíclico, catalisada por ativadores, irá permitir a comparação com os resultados obtidos para outros dois derivados dessa classe de compostos quimiluminescentes.

O segundo objetivo do presente trabalho é o de realizar estudos cinéticos acerca do mecanismo peróxi-oxalato em meios aquosos, uma vez que há uma vasta literatura acerca da aplicação desse sistema como ferramenta analítica, enquanto que a descrição mecanística do mesmo é rara. Para caracterizar a reação peróxi-oxalato em meio aquoso, será estudada a reação de ésteres oxálicos arílicos com H_2O_2 , na presença do catalisador nucleofílico imidazol ou do catalisador básico 2,6-lutidina, em misturas aquosas com 1,2-dimetoxietano, bem como em meio anidro. Para se averiguar a possibilidade de utilização da reação peróxi-oxalato em meios exclusivamente aquosos, irá se investigar o mecanismo dessa transformação em tampão carbonato alcalino.

3 Resultados

3.1 Preparação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**)

O precursor para a *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**), o 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano (**17**), foi preparado por uma α -litação, seguida de oxidação, do ácido ciclopentanocarboxílico (Esquema 14). O mesmo foi isolado por recristalização em pentano, com um rendimento de 53%. O espectro de RMN de ^1H de **17** revelou um multiplete em 2,21-1,98 e 1,91-1,67 ppm, referente aos quatro hidrogênios do grupo ciclopentila, e uma banda centrada em 9,51 ppm com a integração de dois hidrogênios, que foi atribuída aos grupos ácidos carboxila e hidroperoxila. O espectro de RMN de ^{13}C forneceu quatro sinais. O de menor intensidade, em 180,64 ppm, foi atribuído para o carbono carboxílico; o sinal em 93,38 ppm corresponde ao carbono diretamente ligado a OOH e os sinais em 35,33 e 25,11 ppm foram atribuídos aos grupos metilênicos do anel, diretamente ligados e distantes por um carbono do carbono peroxídico, respectivamente.

Esquema 14: Preparação do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano (**17**) e da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**).

O hidroperóxi ácido **17** foi então ciclizado para a *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) com *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) e isolado juntamente com o solvente por uma destilação *bulb-to-bulb*, com rendimento de 1,2% (Esquema 14). A síntese desse peróxido diretamente em solvente deuterado permitiu sua

caracterização por RMN. O espectro de RMN de ^1H revelou um complicado conjunto de multipletos. Dois conjuntos em 2,15-2,12 e 2,01-2,00 ppm, correspondentes a dois hidrogênios cada um, foram atribuídos aos dois grupos metilênicos ligados ao carbono *spiro*. O terceiro conjunto de multipletos em 1,94-1,89 ppm, contendo quatro hidrogênios, foi atribuído aos dois grupos metilênicos mais distantes do anel peroxídico. O espectro de RMN de ^{13}C não revelou sinais que pudessem ser relacionados aos carbonos quaternários peroxídicos. Os sinais em 38,73 e 23,44 ppm foram atribuídos aos carbonos metilênicos do anel, diretamente ligados e distantes por um carbono do carbono *spiro*, respectivamente. Também não foi observado o sinal em 220,61 ppm, que seria atribuído à ciclopentanona, um dos produtos de decomposição da 1,2-dioxetanona. Entretanto, o mesmo surgiu no espectro após se aquecer o tubo de ressonância a 25 °C por alguns minutos, causando a termólise do peróxido. Para se observar tal sinal, entretanto, foi necessário um longo tempo de aquisição. Outros sinais de contaminantes foram registrados nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C de **5d**, com intensidades inferiores às dos sinais provenientes do peróxido.

3.2 Estudos cinéticos de quimiluminescência da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (5d**)**

Logo após a obtenção da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) foram realizados alguns testes cinéticos de emissão de luz, utilizando-se o Fluorímetro Hitachi. Obteve-se o perfil temporal de emissão esperado, que consiste de um súbito aumento de intensidade de luz seguido por um decaimento da intensidade de emissão (Figura 4), com uma constante de velocidade observada (k_{obs}) de $1,8 \times 10^{-3}$

s⁻¹. Apesar de ter se observado a emissão de luz, tal experimento de cinética consumiu 84 µL de uma solução estoque 2,48 mmol L⁻¹ de **5d**, para que em 2,0 mL de volume final fosse obtida uma [5d] = 0,1 mmol L⁻¹. Além disso, a curva cinética registrada apresentou uma baixa relação sinal/ruído e um evidente problema na linha base do experimento, dificultando a obtenção de k_{obs} por um ajuste monoexponencial. Logo, optou-se por realizar os experimentos de decomposição quimiluminescente de **5d** em um Luminômetro Berthold Sirius, com sensibilidade maior do que o Fluorímetro Hitachi.

Figura 4: Exemplo do perfil temporal de emissão de luz da reação de **5d** (0,1 mmol L⁻¹) com perileno (1,0 mmol L⁻¹). Tolueno, 25 °C; Fluorímetro Hitachi, 950 V e 20 nm.

Estudou-se a decomposição de **5d** em tolueno catalisada por rubreno (RUB), perileno (PER), 9,10-difenilantraceno (DPA), antraceno (ANT), 9,10-dibromoantraceno (DBA) e 9,10-bis(feniletinil)antraceno (BPEA). Obtiveram-se curvas de decaimento de primeira ordem para a decomposição de **5d** em diversas concentrações de ACTs (Figura 5).

Figura 5: Exemplos dos perfis temporais da intensidade de emissão na reação de **5d** ($2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) com RUB e PER. Tolueno, 25°C ; Luminômetro Berthold Sirius.

A partir do tratamento matemático das curvas cinéticas registradas com equações exponenciais de primeira ordem determinou-se k_{obs} , bem como as intensidades iniciais de emissão (I_0), convertidas de unidades arbitrárias (ua s^{-1}) para unidades absolutas (E s^{-1}) (Tabela 2). Das simulações das curvas de emissão de luz até a intensidade zero de emissão, obtiveram-se as áreas de emissão total de luz (Q), em unidades arbitrárias, que foram então convertidas em rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL} , ver Parte Experimental, Equação 21, p. 209) (Tabela 2). Os valores de k_{obs} obtidos não apresentaram uma variação sistemática com a concentração dos ACTs, ao contrário do esperado. Do valor de Φ_{CL} pôde-se determinar o rendimento quântico de formação de estados excitados singlete (Φ_{S} , Tabela 2) através da sua correlação com o rendimento quântico de fluorescência do ACT utilizado (Φ_{FL}) (ver Parte Experimental, Equação 22, p. 209).

Dos experimentos de decomposição térmica de **5d**, na ausência de ACT ($[\text{ACT}] = 0$, Tabela 2), foram obtidas médias para $k_{\text{obs}} = (9 \pm 3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e para $\Phi_{\text{CL}} = (9 \pm 2) \times 10^{-6} \text{ E mol}^{-1}$, considerando-se todos os ensaios em $[\text{ACT}] = 0 \text{ mmol L}^{-1}$ realizados, para todos os ativadores. Tal experimento foi sempre conduzido antes de se começar uma série de cinéticas com diferentes concentrações de algum ACT, como

um controle para verificação da consistência interna dos resultados, o que, de fato, foi observado.

Tabela 2: Valores de intensidade inicial de emissão (I_0), constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (Φ_S), da reação em tolueno de **5d** com diversos ativadores.

ACT	[ACT] (mmol L ⁻¹) ^a	$I_0 \times 10^{16}$ (E s ⁻¹)	$k_{obs} \times 10^4$ (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^4$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^4$ (E mol ⁻¹) ^b
RUB	0	0,19 ± 0,02	13 ± 3	0,11 ± 0,03	-
	0,1	3,6 ± 0,2	10 ± 2	1,7 ± 0,3	1,8 ± 0,3
	0,2	6,4 ± 0,3	11,5 ± 0,3	2,3 ± 0,4	2,3 ± 0,4
	0,4	6,8 ± 0,4	10 ± 2	3,3 ± 0,5	3,4 ± 0,5
	0,6	8,0 ± 0,6	10 ± 2	3,9 ± 0,6	4,0 ± 0,6
	0,8	6,2 ± 0,2	8,7 ± 0,4	2,7 ± 0,3	2,8 ± 0,3
PER	0	0,16 ± 0,03	10 ± 1	0,11 ± 0,04	-
	0,1	0,43 ± 0,06	8,0 ± 2,0	0,36 ± 0,01	0,41 ± 0,01
	0,2	0,81 ± 0,01	9,0 ± 2,0	0,60 ± 0,10	0,70 ± 0,20
	0,4	1,2 ± 0,1	8,0 ± 0,3	0,90 ± 0,10	1,10 ± 0,10
	0,6	1,5 ± 0,3	8,0 ± 1,0	1,15 ± 0,03	1,32 ± 0,04
	0,8	2,0 ± 0,1	7,0 ± 1,0	1,80 ± 0,20	2,10 ± 0,30
	1,0	1,7 ± 0,4	7,4 ± 0,1	1,60 ± 0,30	1,80 ± 0,40
DPA	0	0,11 ± 0,01	6,1 ± 0,1	0,11 ± 0,01	-
	0,6	0,97 ± 0,04	5,9 ± 0,1	1,01 ± 0,04	1,11 ± 0,04
	1,2	1,55 ± 0,07	5,6 ± 0,1	1,70 ± 0,10	1,90 ± 0,10
	1,8	1,89 ± 0,04	5,5 ± 0,2	2,10 ± 0,10	2,30 ± 0,10
	2,4	2,52 ± 0,02	6,3 ± 0,9	2,50 ± 0,30	2,80 ± 0,30
	3,0	2,70 ± 0,10	6,0 ± 0,4	2,78 ± 0,05	3,05 ± 0,06
ANT	0	0,05 ± 0,02	9,0 ± 0,2	0,05 ± 0,02	-
	1,0	0,3 ± 0,1	8,0 ± 0,7	0,4 ± 0,2	1,7 ± 0,3
	3,0	0,44 ± 0,04	6,2 ± 0,4	0,7 ± 0,1	2,3 ± 0,4
	5,0	0,61 ± 0,02	5,84 ± 0,04	1,00 ± 0,03	3,3 ± 0,1
DBA	0	0,07 ± 0,01	8,5 ± 0,9	0,07 ± 0,01	-
	1,0	1,11 ± 0,01	14,8 ± 0,7	0,63 ± 0,05	6,7 ± 0,5
	2,0	2,07 ± 0,08	19,0 ± 0,6	1,0 ± 0,2	10 ± 3
	3,0	2,43 ± 0,02	11,8 ± 0,8	1,8 ± 0,1	19 ± 2
	4,0	2,64 ± 0,09	11,0 ± 2,0	2,2 ± 0,3	23 ± 3
BPEA	0	0,10 ± 0,06	5,8 ± 0,4	0,10 ± 0,07	-
	1,8	1,4 ± 0,1	5,40 ± 0,04	1,56 ± 0,1	1,9 ± 0,2
	2,4	1,8 ± 0,1	5,70 ± 0,01	2,09 ± 0,1	2,5 ± 0,1
	3,0	2,2 ± 0,1	5,9 ± 0,7	2,54 ± 0,1	3,0 ± 0,2

A 25 °C. ^a[**5d**] (em μmol L⁻¹) = 2,83 (RUB); 3,06 (PER); 3,20 (DPA); 2,10 (ANT); 2,30 (DBA) e 2,90 (BPEA). ^bEquação 21, p. 209, onde Φ_{FL} = 0,98 (RUB); 0,87 (PER); 0,91 (DPA); 0,30 (ANT); 0,094 (DBA) e 0,84 (BPEA) (valores da ref. 121).

Também como controle, realizou-se algumas cinéticas de emissão de **17** (2,0 μmol L⁻¹) na presença de PER (Figura 6). O perfil temporal de emissão obtido é fundamentalmente diferente do observado para a decomposição quimiluminescente

da 1,2-dioxetanona **5d**, bem como quatro ordens de grandeza inferior em intensidade.

Figura 6: Exemplo do perfil temporal de emissão de **17** ($2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) com PER $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Tolueno, 25°C ; Luminômetro Berthold.

Alguns ensaios da decomposição catalisada de **5d** em acetato etila (EtOAc) também foram conduzidos, utilizando-se RUB e PER como ativadores, e em DPA $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Dos perfis cinéticos de emissão foram determinados os parâmetros I_0 e k_{obs} , e das simulações até intensidade zero, Φ_{CL} e Φ_{S} (Tabela 3).

Tabela 3: Valores de intensidade inicial de emissão (I_0), constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_{S}), da reação em EtOAc de **5d** com RUB, PER e DPA.

ACT	[ACT] (mmol L^{-1}) ^a	$I_0 \times 10^{16}$ (E s^{-1})	$k_{\text{obs}} \times 10^3$ (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol^{-1})	$\Phi_{\text{S}} \times 10^5$ (E mol^{-1}) ^b
RUB	0	$0,12 \pm 0,01$	6 ± 1	$0,10 \pm 0,04$	-
	0,1	$1,1 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$
	0,2	$0,90 \pm 0,03$	$1,9 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,9$	$3,2 \pm 0,9$
	0,4	$1,5 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,7$	$4,6 \pm 0,7$
	0,6	$2,4 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,9$	$4,5 \pm 0,9$
	0,8	$2,5 \pm 0,4$	3 ± 1	$6,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 1,0$
	1,0	$2,6 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,7$	$8,0 \pm 1,0$	$8,0 \pm 1,0$
PER	0	$0,13 \pm 0,02$	3 ± 1	$0,3 \pm 0,1$	-
	0,2	$0,83 \pm 0,07$	$3,4 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
	0,6	$1,4 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,9$	$3,8 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,7$
	0,8	$1,6 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,2$	$5,0 \pm 1,0$	$6,0 \pm 1,0$
	1,0	$1,8 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,6$	$5,8 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,1$
DPA	1,0	$0,27 \pm 0,02$	$3,4 \pm 0,5$	$0,51 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,05$

^a A 25°C . ^b $[\mathbf{5d}]$ (em $\mu\text{mol L}^{-1}$) = 2,00 (RUB e DPA) e 2,20 (PER). ^c Equação 21, p. 209, onde $\Phi_{\text{FL}} = 0,98$ (RUB), 0,87 (PER) e 0,95 (DPA) (valores da ref. 121).

3.3 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato em 1,2-dimetoxietano (DME) e misturas H₂O:DME

3.3.1 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H₂O₂ catalisada por imidazol em 1,2-dimetoxietano

Experimentos cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) e H₂O₂, catalisada por imidazol e em 1,2-dimetoxietano (DME) foram conduzidos, de forma a se testar a viabilidade deste solvente para a reação quimiluminescente peróxi-oxalato. Após a adição de TCPO, o reagente limitante, à mistura contendo H₂O₂, IMI-H e 2,5-difeniloxazol (PPO), como ativador, foi registrado o perfil cinético de emissão. Um perfil temporal de emissão de luz da reação peróxi-oxalato com derivados de ésteres oxálicos moderadamente reativos, observado em condições ideais, apresenta um aumento da intensidade de luz, um patamar de emissão e então um decréscimo da mesma (Figura 7). Tal perfil é característico de sistemas que possuem reações consecutivas, do tipo $A \rightarrow B \rightarrow C$,¹¹⁰ e o mesmo pode ser ajustado por uma equação biexponencial (Equação 1). Devido a certas considerações mecanísticas,^{71,72} atribuiu-se que k_{obs}^1 é a constante de velocidade observada do processo de decaimento da intensidade de emissão, enquanto que k_{obs}^2 é a correspondente para o aumento de emissão. Dependendo das concentrações dos reagentes, o crescimento da intensidade de luz pode ocorrer de forma abrupta, o que impede a atribuição de um valor para k_{obs}^2 .

Figura 7: Perfil temporal de emissão típico da reação peróxi-oxalato. DME, 25 °C, TCPO 0,1 mmol L⁻¹, H₂O₂ 10,0 mmol L⁻¹, IMI-H 1,0 mmol L⁻¹, PPO 5,0 mmol L⁻¹.

$$Int(t) = I_0 \exp(-k_{obs}^1 t) - I_0 \exp(-k_{obs}^2 t)$$

Equação 1

A variação da concentração de IMI-H forneceu perfis temporais de emissão típicos (Figura 8), dos quais foram obtidos os parâmetros cinéticos (Tabela 4). Em altas concentrações de IMI-H (10,0 mmol L⁻¹), o aumento da intensidade de emissão não pode ser ajustado pela equação biexponencial. Para baixas concentrações, em torno de 0,1 mmol L⁻¹, a cinética teve de ser acompanhada por um longo tempo de observação, de aproximadamente 1 h, para se registrar pelo menos três tempos de meia-vida de decaimento (somente a parte até 200 s da cinética de emissão nestas condições está sendo apresentada na Figura 8).

Figura 8: Exemplos dos perfis cinéticos de emissão para a variação da [IMI-H] (esquerda) e da [H₂O₂] (direita). DME, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 10,0 mmol L⁻¹; IMI-H 1,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; a não ser quando especificado.

Tabela 4: Efeito da [IMI-H] na intensidade máxima de emissão (I_0) e nas constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão, da reação de TCPO com H₂O₂ em DME.

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	I_0 (u.a. s ⁻¹)	$k_{obs}^1 \times 10^2$ (s ⁻¹)	$k_{obs}^2 \times 10^1$ (s ⁻¹)
0,1	114,6 ± 0,5	0,034 ± 0,002	0,35 ± 0,01
0,3	116 ± 2	0,090 ± 0,002	0,51 ± 0,03
0,5	120 ± 2	0,142 ± 0,005	0,59 ± 0,03
1,0	200 ± 1	0,42 ± 0,01	0,95 ± 0,01
3,0	330 ± 6	1,63 ± 0,07	1,9 ± 0,2
5,0	840 ± 40	4,27 ± 0,07	3,3 ± 0,5
10,0	2605 ± 32	13,7 ± 0,04	^a

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 10,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de três réplicas. ^aNão foi possível se atribuir um valor.

A dependência da constante de velocidade k_{obs}^1 com a [IMI-H] (Figura 9) se mostrou complexa, sendo ajustada por uma equação binomial (Equação 2). Do ajuste, obteve-se uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = 2,6 \pm 0,2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e uma constante de velocidade trimolecular $k_{1(3)} = (1,16 \pm 0,09) \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Figura 9). A constante de velocidade k_{obs}^2 se mostrou linearmente dependente da [IMI-H] (Figura 9), de onde se obteve uma constante de velocidade bimolecular $k_{2(2)} = (6,6 \pm 0,2) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 9).

Figura 9: Dependência das constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1 , ●) e aumento (k_{obs}^2 , ○) da intensidade de quimiluminescência com a concentração de IMI-H. Os valores de k_{obs}^1 foram ajustados com a Equação 2: $k_{1(2)} = 2,6 \pm 0,2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(3)} = (1,16 \pm 0,09) \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $r^2 = 0,988$. Os valores de k_{obs}^2 foram ajustados linearmente: $k_{2(1)} = (2,8 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $k_{2(2)} = (6,6 \pm 0,2) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,996$.

$$k_{obs}^1 = k_{1(2)}[IMI - H] + k_{1(3)}[IMI - H]^2$$

Equação 2

A variação da concentração de H_2O_2 também apresentou perfis de emissão típicos (Figura 8), os quais ajustados forneceram os parâmetros cinéticos dessa reação peróxi-oxalato (Tabela 5). Acima de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ não foi possível se obter a constante de aumento de intensidade k_{obs}^2 pelo ajuste biexponencial (Tabela 5). Os valores de k_{obs}^1 se mostraram independentes da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 0,1 e 5,0 mmol L^{-1} (Tabela 5), com uma média de $k_{obs}^1 = (2,3 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Acima disso uma dependência linear foi observada, de onde se obteve uma constante de velocidade bimolecular $k_{1a(2)} = (1,03 \pm 0,08) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 10). A constante de velocidade k_{obs}^2 se mostrou linearmente dependente da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre 0,1 e 10,0 mmol L^{-1} (Figura 10), de onde se obteve uma constante de velocidade bimolecular $k_{2(2)} = (2,0 \pm 0,3) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 10).

Tabela 5: Efeito da $[H_2O_2]$ na intensidade máxima de emissão (I_0) e nas constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão, da sua reação com TCPO em DME.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	I_0 (u.a. s ⁻¹)	$k_{obs}^1 \times 10^3$ (s ⁻¹)	$k_{obs}^2 \times 10^1$ (s ⁻¹)
0,1	273 ± 4	2,20 ± 0,01	0,18 ± 0,01
0,5	400 ± 2	1,96 ± 0,01	0,30 ± 0,01
1,0	490 ± 10	2,50 ± 0,03	0,34 ± 0,01
5,0	464 ± 3	2,51 ± 0,03	1,2 ± 0,1
10,0	527 ± 6	3,77 ± 0,04	2,5 ± 0,2
50,0	701 ± 2	8,40 ± 0,2	^a
100,0	836 ± 8	12,6 ± 0,3	^a

Em DME, a 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; IMI-H 1,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de três réplicas. ^aNão foi possível se atribuir um valor.

Figura 10: Dependência das constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1 , ●) e aumento (k_{obs}^2 , ○) da intensidade de quimiluminescência com a concentração de H_2O_2 . Os valores de k_{obs}^1 entre 10,0 e 100,0 mmol L⁻¹ foram ajustados linearmente: $k_{d(1)} = (2,8 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_{1a(2)} = (1,03 \pm 0,08) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,987$. Os valores de k_{obs}^2 foram ajustados linearmente: $k_{2(1)} = (1,7 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $k_{2(2)} = (2,0 \pm 0,3) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,921$.

Para a mesma reação peróxi-oxalato de TCPO e H_2O_2 com catálise por IMI-H, em DME, foram realizados ensaios cinéticos de emissão para se averiguar o efeito da concentração de ativador (ACT). Foram obtidos perfis temporais típicos para a variação da concentração de 9,10-difenilantraceno (DPA) ou PPO (Figura 11), dos quais se determinou os parâmetros cinéticos (Tabela 6). A partir das simulações dos perfis temporais até a intensidade zero de emissão, obteve-se o rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) do sistema e, a partir deste, o rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_S , Tabela 6).

Figura 11: Exemplos dos perfis cinéticos de emissão para a variação da [DPA] (esquerda) e da [PPO] (direita). DME, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 10,0 mmol L⁻¹; IMI-H 1,0 mmol L⁻¹.

Tabela 6: Efeito da [ACT] na intensidade máxima de emissão (I_0), nas constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão e nos rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_S), da reação de TCPO com H₂O₂ em DME.

ACT	[ACT] (mmol L ⁻¹)	I_0 (u.a. s ⁻¹)	$k_{obs}^1 \times 10^3$ (s ⁻¹)	$k_{obs}^2 \times 10^2$ (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^4$ (E mol ⁻¹) ^a	$\Phi_S \times 10^4$ (E mol ⁻¹) ^b
DPA	0,025	74 ± 1	4,5 ± 0,1	8,9 ± 0,3	1,24 ± 0,03	1,30 ± 0,03
	0,050	145 ± 1	4,37 ± 0,07	9,0 ± 0,9	2,47 ± 0,07	2,60 ± 0,07
	0,075	213 ± 1	4,29 ± 0,05	9,2 ± 0,8	3,70 ± 0,02	3,90 ± 0,02
	0,100	295 ± 2	4,62 ± 0,04	9,6 ± 0,4	4,77 ± 0,07	5,02 ± 0,08
	0,125	378 ± 3	4,45 ± 0,06	9,1 ± 0,4	6,3 ± 0,1	6,7 ± 0,1
	0,150	471,0 ± 0,2	4,74 ± 0,09	8,0 ± 0,1	7,24 ± 0,03	7,62 ± 0,03
PPO	3,3	314 ± 1	3,21 ± 0,01	8,0 ± 0,3	1,14 ± 0,01	1,78 ± 0,01
	5,0	447 ± 4	3,38 ± 0,02	7,7 ± 0,4	1,59 ± 0,02	2,48 ± 0,03
	6,7	571 ± 1	3,32 ± 0,01	5,9 ± 0,2	1,98 ± 0,01	3,09 ± 0,01
	8,6	674 ± 3	3,28 ± 0,05	6,8 ± 0,2	2,38 ± 0,05	3,72 ± 0,08
	10,0	759 ± 14	3,21 ± 0,03	8,3 ± 0,3	2,76 ± 0,07	4,3 ± 0,1

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; IMI-H 1,0 mmol L⁻¹; H₂O₂ 10,0 mmol L⁻¹; médias de três réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209). ^bEquação 21, p. 209, onde $\Phi_{FL} = 0,95$ (DPA) e 0,64 (PPO), determinados pelo método relativo (ver Parte Experimental, p. 205).

Os valores de ambas as constantes de velocidade observada se mostraram independentes da concentração de ACT para todo o intervalo utilizado (Tabela 6), obtendo-se médias de $k_{obs}^1 = (4,5 \pm 0,2) \times 10^{-3}$ e $(3,28 \pm 0,07) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e de $k_{obs}^2 = (9,0 \pm 0,5) \times 10^{-2}$ e $(7 \pm 1) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente para DPA e PPO. Os valores de Φ_{CL} e, conseqüentemente, de Φ_S , aumentaram para maiores concentrações de ACT (Tabela 6). De correlações duplo-recíproco $1/\Phi_S$ vs. $1/[ACT]$ (ver referência 23 e discussão da p. 121), obteve-se do intercepto valores para o rendimento Φ_S na

concentração infinita de ACT (Φ_S^∞) para DPA e PPO, respectivamente, de $(1,80 \pm 0,05) \times 10^{-2}$ e $(1,19 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ E mol}^{-1}$ (Figura 12). Também foram obtidos valores para a relação entre as constantes de velocidade das decomposições catalisada e unimolecular ($k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}}$) a partir do coeficiente angular da regressão linear das correlações duplo-recíproco (Figura 12). Para DPA, $k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}} = (2,97 \pm 0,03) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$, e para PPO, $k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}} = (5,29 \pm 0,06) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1}$.

Figura 12: Gráficos duplo-recíprocos $1/\Phi_S$ vs. $1/\text{ACT}$, para a reação peróxi-oxalato de TCPO e H_2O_2 , catalisada por IMI-H, em DME. Valores ajustados linearmente; DPA: intercepto = $(6,0 \pm 2,0) \times 10^1 \text{ mol E}^{-1}$, coeficiente angular = $(1,90 \pm 0,03) \times 10^{-1} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$; $r = 0,998$; PPO: intercepto = $(8,4 \pm 0,4) \times 10^2 \text{ mol E}^{-1}$, coeficiente angular = $(1,59 \pm 0,02) \times 10^1 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$; $r = 0,999$.

3.3.2 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 catalisada por imidazol em misturas H_2O :DME

Experimentos cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) e H_2O_2 , catalisada por imidazol e em misturas aquosas de 1,2-dimetoxietano (H_2O :DME), foram efetuados. Os meios aquosos utilizados foram de H_2O :DME 10, 30 e 50% em volume, correspondendo a 39, 71 e 85% em mol, sendo que experimentos controle em DME puro (H_2O :DME 0%) foram conduzidos na maioria dos casos. A contração de volume observada para as misturas aquosas de DME não foi maior do que 2,5%, quando comparado com a soma dos volumes de

DME e água misturados. Essa pequena diminuição de volume não levou a uma variação significativa das concentrações finais dos reagentes nestas misturas, podendo se utilizar as concentrações de TCPO, IMI-H, H_2O_2 e ACT nominalmente determinadas.

Os experimentos cinéticos nestas condições foram iniciados com a adição de TCPO à mistura H_2O :DME contendo H_2O_2 , IMI-H e 2,5-difeniloxazol (PPO), como ativador, e foi registrado o perfil temporal da intensidade de emissão. Perfis típicos de emissão (Figura 7, p. 57) foram obtidos em todos os casos aqui apresentados, entretanto, em todas as misturas H_2O :DME não foi possível ajustar o rápido aumento inicial da intensidade de emissão para se obter os valores de k_{obs}^2 (Figura 13). Para todos os casos, a adição de água ao meio diminui o tempo total necessário para a aquisição do perfil temporal (Figura 13).

Figura 13: Perfil temporal da intensidade de emissão da reação peróxi-oxalato em DME puro e meio aquoso. 25 °C, TCPO 0,1 mmol L⁻¹, H_2O_2 10,0 mmol L⁻¹, IMI-H 1,0 mmol L⁻¹, PPO 5,0 mmol L⁻¹.

A variação da concentração de IMI-H forneceu perfis temporais de emissão típicos, dos quais foram obtidos os parâmetros cinéticos, especificamente, as constantes de velocidade para o aumento (k_{obs}^2) e decaimento (k_{obs}^1) da intensidade de quimiluminescência (Tabela 7). k_{obs}^2 somente pôde ser determinado para as

cinéticas em DME puro; os valores dessa constante de velocidade apresentaram dependência linear com a [IMI-H], obtendo-se uma constante de velocidade bimolecular $k_{2(2)} = (7 \pm 1) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (figura não apresentada, intercepto = $(2,2 \pm 0,6) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $r = 0,907$).

Tabela 7: Efeito da [IMI-H] nas constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão, da reação de TCPO e H_2O_2 em misturas H_2O :DME.

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	H ₂ O:DME (% em mol)				$k_{\text{obs}}^2 \times 10^1 (\text{s}^{-1})$
	0	39	71	85	
		$k_{\text{obs}}^1 \times 10^2 (\text{s}^{-1})$			
0,2	0,07 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,67 ± 0,02	13 ± 1	0,39 ± 0,01
0,5	0,14 ± 0,02	0,60 ± 0,02	1,23 ± 0,03	13 ± 1	0,52 ± 0,01
1,0	0,33 ± 0,01	1,26 ± 0,05	2,62 ± 0,01	17 ± 2	1,01 ± 0,02
5,0	4,7 ± 0,1	6,5 ± 0,4	15,5 ± 0,7	38 ± 1	3,6 ± 0,3
10,0	11 ± 6	15,5 ± 0,5	32 ± 1	78 ± 4	^a
20,0	50 ± 10	38 ± 1	68 ± 8	150 ± 10	^a

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 10,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de três réplicas. ^aNão foi possível se atribuir um valor.

A dependência da constante de velocidade k_{obs}^1 com a [IMI-H] (Figura 14) pôde ser ajustada por uma equação binomial (Equação 2, p. 59) para todas as misturas H_2O :DME. Do ajuste, obtiveram-se constantes de velocidade bimoleculares $k_{1(2)} = 1,8 \pm 0,1$; $11,9 \pm 0,1$; 23 ± 1 e $48 \pm 5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e constantes de velocidade trimoleculares $k_{1(3)} = (1,50 \pm 0,06) \times 10^3$; $(3,5 \pm 0,2) \times 10^2$; $(8 \pm 3) \times 10^2$ e $(1,2 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para misturas H_2O :DME 0, 39, 71 e 85% em mol. Os valores de k_{obs}^1 referentes a 71 e 85% somente foram satisfatoriamente ajustados ao se adicionar um termo unimolecular k_h ao ajuste, obtendo-se, respectivamente, $k_h = (1,5 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ e $(1,13 \pm 0,09) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Os valores da intensidade I_0 e do rendimento de emissão Φ_{CL} se mostraram dependentes da [IMI-H] e da quantidade da água presente (Tabela 8). Em DME puro, o aumento da [IMI-H] causou uma redução dos valores de Φ_{CL} , enquanto que em misturas aquosas o incremento da [IMI-H] provocou um aumento em Φ_{CL} até

certa concentração de imidazol, após a qual se notou uma redução nos valores desse rendimento, dependendo da porcentagem de água presente (Figura 15).

Figura 14: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^{-1}) com a $[IMI-H]$. Os valores de k_{obs}^{-1} foram ajustados com a Equação 2, **0%**: $k_{1(2)} = 1,8 \pm 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(3)} = (1,50 \pm 0,06) \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-1}$; $r^2 = 0,997$, **39%**: $k_{1(2)} = 11,9 \pm 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(3)} = (3,5 \pm 0,2) \times 10^2 \text{ L}^2 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-1}$; $r^2 = 0,999$, adicionou-se k_h ao ajuste, **71%**: $k_h = (1,5 \pm 0,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(2)} = 23 \pm 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(3)} = (8 \pm 3) \times 10^2 \text{ L}^2 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-1}$; $r^2 = 0,995$, **85%**: $k_h = (1,13 \pm 0,09) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(2)} = (4,8 \pm 0,5) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(3)} = (1,2 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^2 \text{ s}^{-1}$; $r = 0,990$.

Tabela 8: Efeito da $[IMI-H]$ na intensidade máxima de emissão (I_0) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO e H_2O_2 em misturas $H_2O:DME$.

$[IMI-H]$ (mmol L ⁻¹)	$H_2O:DME$ (% em mol)			
	0	39	71	85
$I_0 \times 10^{12} \text{ (E s}^{-1}\text{)}$				
0,2	0,19 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,020 ± 0,002	0,042 ± 0,001
0,5	0,25 ± 0,03	0,35 ± 0,07	0,110 ± 0,007	0,11 ± 0,01
1,0	0,36 ± 0,02	2,0 ± 0,1	0,46 ± 0,02	0,48 ± 0,02
5,0	2,9 ± 0,4	10,7 ± 0,7	9 ± 1	8,7 ± 0,9
10,0	2,7 ± 0,6	11 ± 2	23 ± 3	23 ± 2
20,0	3,1 ± 0,6	5,9 ± 0,7	40 ± 5	15 ± 3
$\Phi_{CL} \times 10^4 \text{ (E mol}^{-1}\text{)}^a$				
0,2	8,8 ± 0,9	1,2 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,011 ± 0,001
0,5	5,7 ± 0,7	1,9 ± 0,4	0,30 ± 0,02	0,028 ± 0,003
1,0	3,5 ± 0,2	5,2 ± 0,3	0,58 ± 0,03	0,093 ± 0,004
5,0	1,8 ± 0,2	5,4 ± 0,4	1,9 ± 0,2	0,76 ± 0,08
10,0	0,8 ± 0,2	2,4 ± 0,4	2,4 ± 0,3	1,02 ± 0,09
20,0	0,21 ± 0,04	0,52 ± 0,06	2,0 ± 0,2	0,39 ± 0,08

Em misturas $H_2O:DME$, a 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H_2O_2 10,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de três réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Figura 15: Dependência do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [IMI-H]. Porcentagens em mol de misturas $H_2O:DME$.

Alguns experimentos cinéticos em regiões de mais baixa concentração de IMI-H também foram realizados, especificamente em $H_2O:DME$ 39% (em mol). A variação da concentração de IMI-H forneceu perfis temporais de emissão típicos (Figura 16), dos quais foram obtidos os parâmetros cinéticos (Tabela 9). Para nenhuma das [IMI-H] estudadas foi possível se obter valores para k_{obs}^2 , mesmo em concentrações mais baixas (e. g., $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), onde o aumento inicial da intensidade de emissão é mais lento. Nesses casos, o crescimento da intensidade de emissão não foi passível de ajuste por equações exponenciais de primeira, segunda ou terceira ordem.

Figura 16: Perfis cinéticos da intensidade de emissão para diferentes [IMI-H] em $H_2O:DME$ 39% (em mol). A $25^\circ C$; TCPO $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; PPO $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Tabela 9: Efeito da [IMI-H] na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO e H_2O_2 em $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$ 39% (em mol).

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	$I_0 \times 10^{13}$ (E s ⁻¹)	$k_{\text{obs}}^1 \times 10^2$ (s ⁻¹)	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^4$ (E mol ⁻¹) ^a
0,1	0,4 ± 0,2	0,13 ± 0,02	0,9 ± 0,1
0,2	2,3 ± 0,5	0,33 ± 0,04	2,4 ± 0,1
0,4	5,1 ± 0,2	0,50 ± 0,01	3,3 ± 0,1
0,6	10,1 ± 0,4	0,73 ± 0,01	4,5 ± 0,2
0,8	15 ± 1	1,12 ± 0,06	4,4 ± 0,3
1,0	18 ± 1	1,30 ± 0,07	4,7 ± 0,3

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H_2O_2 10,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de três réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209)

Observou-se uma dependência linear da constante de velocidade k_{obs}^1 com a [IMI-H], na região de concentração considerada (Figura 17), obtendo-se do ajuste uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = 13 \pm 0,7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A intensidade de emissão I_0 se mostrou dependente da [IMI-H] (Tabela 9), assim como o rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) dessa reação peróxi-oxalato em $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$ 39% (Figura 17). Observou-se que Φ_{CL} aumentou proporcionalmente à [IMI-H] até 0,6 mmol L⁻¹ (Figura 17), sendo que acima de 1,0 mmol L⁻¹ os valores de Φ_{CL} devem diminuir com o aumento da concentração de IMI-H, como visto acima (Figura 15).

Figura 17: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [IMI-H]. Os valores de k_{obs}^1 foram ajustados linearmente: $k_0 = (1 \pm 4) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(2)} = (1,30 \pm 0,07) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,994$.

Alternativamente, foram realizados estudos cinéticos por absorção no UV-Vis, acompanhando-se a saída do grupo fenólico da reação de TCPO com H_2O_2 em $\text{H}_2\text{O:DME}$ 39% (em mol), variando-se a concentração de IMI-H. Observou-se sempre a saída de dois equivalentes de 2,4,6-triclorofenol (TCP) da reação (Figura 18), o que corresponde a uma absorbância final de $0,62 \pm 0,04$ em 296 nm (Figura 18). Utilizando-se o ensaio de absorção, foi possível se averiguar o efeito da [IMI-H] em concentrações mais baixas desse catalisador (de 10^{-5} a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$), sendo que por ensaios de emissão de luz as intensidades registradas nessas concentrações de IMI-H são muito baixas.

Figura 18: Exemplo de curva cinética de absorção da reação de TCPO e H_2O_2 , catalisada por IMI-H (esquerda) e espectro de absorção de 2,4,6-triclorofenol (TCP) (direita). DME, 25°C ; TCPO $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; IMI-H $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (esquerda) e TCP $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (direita).

As curvas cinéticas de aumento de absorbância em função do tempo, registradas em 296 nm (Figura 18), foram ajustadas por funções mono (Equação 3) ou bi (Equação 4) exponenciais, de acordo com a necessidade para se obter um ajuste adequado ($r^2 > 0,99$). Para cada curva cinética ajustada foram obtidos valores para as constantes de velocidade observada (k_{obs} e k'_{obs}), bem como valores para os parâmetros A_0 , A_1 e A_1' . Estes parâmetros, por sua vez, correspondem à absorbância final relacionada à formação do TCP, ou seja, $\text{abs}_{\text{final}} = A_0 + A_1$ ou

$abs_{final} = A_0 + A_1 + A_1'$. Portanto, a soma de seus valores deve se aproximar de 0,6 (Figura 18).

$$abs(t) = A_0 + A_1[1 - \exp(-k_{obs}t)] \quad abs(t) = A_0 + A_1[1 - \exp(-k_{obs}t)] + A_1'[1 - \exp(-k'_{obs}t)]$$

Equação 3

Equação 4

As curvas de aumento de absorbância em função do tempo, para a variação da [IMI-H] entre 10^{-5} e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, foram ajustadas por uma função monoexponencial; acima de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, foram necessárias duas exponenciais para que tal ajuste fosse adequado (Tabela 10). A absorbância final (abs_{final}) em 296 nm teve uma média de $0,59 \pm 0,01$, indicando que dois resíduos fenólicos foram liberados durante a reação (Tabela 10). A constante de velocidade k'_{obs} não apresentou variação com a [IMI-H] (Tabela 10). A mesma não possui significado real, sendo apenas uma consequência do ajuste matemático efetuado. Não se observou k'_{obs} em [IMI-H] menores que $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ uma vez que, nessas condições, os valores de k_{obs} e k'_{obs} devem ser muito parecidos. Consequentemente, com o *software* utilizado não é possível se realizar o ajuste com uma equação biexponencial.

Tabela 10: Efeito da [IMI-H] nas constantes de velocidade de aumento de absorbância (k_{obs} e k'_{obs}) e absorbância final (abs_{final}), da reação de TCPO e H_2O_2 em $H_2O:DME$ 39% (em mol).

[IMI-H] (mol L^{-1})	abs_{final}	$k_{obs} \times 10^3$ (s^{-1})	$k'_{obs} \times 10^3$ (s^{-1})
10^{-8}	$0,61 \pm 0,01$	$0,257 \pm 0,001$	^b
10^{-7}	$0,60 \pm 0,01$	$0,256 \pm 0,001$	^b
10^{-6}	$0,60 \pm 0,06$	$0,262 \pm 0,001$	^b
10^{-5}	$0,59 \pm 0,01$	$0,358 \pm 0,001$	^b
10^{-4}	$0,58 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,01$	^b
2×10^{-4}	$0,58 \pm 0,04$	$2,70 \pm 0,01$	$0,216 \pm 0,006$
4×10^{-4}	$0,58 \pm 0,04$	$5,30 \pm 0,07$	$0,212 \pm 0,005$
6×10^{-4}	$0,58 \pm 0,03$	$7,60 \pm 0,04$	$0,214 \pm 0,005$
8×10^{-4}	$0,58 \pm 0,05$	$9,90 \pm 0,03$	$0,221 \pm 0,002$
10^{-3}	$0,58 \pm 0,04$	$12,50 \pm 0,06$	$0,216 \pm 0,004$
10^{-6}^a	$0,62 \pm 0,06$	$0,26 \pm 0,02$	^b
10^{-5}^a	$0,62 \pm 0,04$	$0,37 \pm 0,01$	^b
10^{-4}^a	$0,57 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,01$	^b

A 25 °C; TCPO $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; médias de três réplicas.

^aNa ausência de H_2O_2 . ^bNão necessário para o ajuste da curva cinética.

A constante de velocidade k_{obs} se mostrou dependente da $[\text{IMI-H}]$, aparentemente, acima de $0,01 \text{ mmol L}^{-1}$ (Tabela 10), sendo que os valores de k_{obs} para as concentrações entre $0,2$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foram ajustados linearmente (Figura 19). Do ajuste linear, obteve-se a constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = 12,1 \pm 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e também uma constante de velocidade unimolecular de consumo do TCPO na ausência de IMI-H, $k_0 = (2,8 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. A não adição de H_2O_2 ao meio reacional não causou alteração da constante de velocidade k_{obs} , como observado especificamente para as concentrações de IMI-H entre 10^{-2} e $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (Tabela 10).

Figura 19: Dependência da constante de velocidade de aumento de absorvância (k_{obs}) com a $[\text{IMI-H}]$. Os valores de k_{obs} entre $0,2$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foram ajustados linearmente: $k_0 = (2,8 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(2)} = (1,21 \pm 0,01) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,999$.

Ainda em relação à reação peróxi-oxalato de TCPO em misturas aquosas $\text{H}_2\text{O:DME}$, a variação da concentração de H_2O_2 também apresentou perfis de emissão típicos, os quais ajustados forneceram os parâmetros cinéticos dessa reação peróxi-oxalato, especificamente para as constantes de velocidade k_{obs}^1 e k_{obs}^2 (Tabela 11). Os valores de k_{obs}^1 não apresentaram dependência sistemática com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em nenhuma das misturas aquosas de DME (Tabela 11); em solvente anidro, os valores de k_{obs}^1 se mostraram independentes da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ entre $0,05$ e $5,0$

mmol L⁻¹ (Tabela 11 e Figura 20). Foram obtidas médias de $k_{\text{obs}}^1 = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$; $(1,27 \pm 0,03) \times 10^{-2}$; $(2,85 \pm 0,08) \times 10^{-2}$ e $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, para as misturas H₂O:DME 0, 39, 71 e 85% em mol, respectivamente.

Tabela 11: Efeito da [H₂O₂] nas constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão, da sua reação com TCPO em misturas H₂O:DME.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	H ₂ O:DME (% em mol)				$k_{\text{obs}}^2 \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$
	0	39	71	85	
	$k_{\text{obs}}^1 \times 10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$				
0,5	0,20 ± 0,01	1,26 ± 0,05	3,0 ± 0,1	10,9 ± 0,2	1,25 ± 0,01
1,0	0,20 ± 0,01	1,25 ± 0,03	2,82 ± 0,07	10,0 ± 0,6	1,84 ± 0,04
2,5	0,23 ± 0,01	1,24 ± 0,01	2,8 ± 0,1	9,1 ± 0,4	4,1 ± 0,1
5,0	0,25 ± 0,01	1,26 ± 0,02	2,9 ± 0,1	10 ± 1	7,0 ± 0,2
10,0	0,32 ± 0,01	1,30 ± 0,01	2,79 ± 0,04	9,8 ± 0,4	14,3 ± 0,5
20,0	0,45 ± 0,01	1,32 ± 0,01	2,78 ± 0,02	9,0 ± 0,5	27 ± 2

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; IMI-H 1,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de três réplicas.

Figura 20: Dependência das constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão com a [H₂O₂]. Os valores de k_{obs}^1 não mostraram dependência sistemática. Os valores de k_{obs}^2 foram ajustados linearmente: $k_{2(1)} = (5,8 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; $k_{2(2)} = (1,33 \pm 0,04) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,995$.

Algumas cinéticas foram realizadas na $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em H₂O:DME 39% (em mol), para as mesmas concentrações dos outros reagentes (Tabela 11); dos perfis temporais, obteve-se $k_{\text{obs}}^1 = (1,9 \pm 0,1) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, como média de cinco réplicas. Pode-se observar que em maiores concentrações de H₂O₂ há um pequeno aumento dos valores da constante de decaimento k_{obs}^1 , como observado para a constante de velocidade equivalente em DME anidro (Tabela 5, p. 60).

A constante de velocidade k_{obs}^2 se mostrou linearmente dependente da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em DME (Tabela 11), como visto anteriormente em DME anidro (Figura 10, p. 60), de onde se obteve uma constante de velocidade bimolecular $k_{2(2)} = (1,33 \pm 0,04) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 20). Conforme já destacado acima, também nesta série de experimentos não foi possível se ajustar o aumento inicial da intensidade de emissão, desta maneira não se obteve valores para k_{obs}^2 .

Os valores da intensidade I_0 se mostraram dependentes da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, principalmente em misturas aquosas com DME (Tabela 12). Os valores de Φ_{CL} não mostraram variação significativa com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em DME puro, notando-se, porém, uma redução pequena dos mesmos para 20 mmol L^{-1} de peróxido (Figura 21). Em misturas $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$, o aumento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ promoveu um incremento dos valores de Φ_{CL} , entretanto, os rendimentos de emissão obtidos para a reação peróxi-oxalato nessas misturas foram menores do que os observados em DME, para toda a região de concentração de H_2O_2 estudada (Figura 21).

Tabela 12: Efeito da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na intensidade máxima de emissão (I_0) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da sua reação com TCPO em misturas $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L^{-1})	$\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$ (% em mol)			
	0	39	71	85
$I_0 \times 10^{12} (\text{E s}^{-1})$				
0,5	$0,67 \pm 0,04$	$0,49 \pm 0,07$	$0,060 \pm 0,002$	$0,033 \pm 0,004$
1,0	$0,694 \pm 0,001$	$0,73 \pm 0,02$	$0,107 \pm 0,004$	$0,068 \pm 0,006$
2,5	$0,73 \pm 0,04$	$1,3 \pm 0,2$	$0,479 \pm 0,021$	$0,135 \pm 0,009$
5,0	$0,86 \pm 0,02$	$2,0 \pm 0,1$	$0,84 \pm 0,03$	$0,288 \pm 0,007$
10,0	$0,97 \pm 0,02$	$2,1 \pm 0,3$	$1,27 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,06$
20,0	$1,11 \pm 0,01$	$2,29 \pm 0,02$	$1,68 \pm 0,07$	$0,71 \pm 0,06$
$\Phi_{\text{CL}} \times 10^4 (\text{E mol}^{-1})^a$				
0,5	$9,3 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,2$	$0,07 \pm 0,01$	$0,010 \pm 0,001$
1,0	$10,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,002$
2,5	$9,9 \pm 0,5$	$3,5 \pm 0,6$	$0,57 \pm 0,03$	$0,049 \pm 0,003$
5,0	$11,0 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,3$	$0,96 \pm 0,04$	$0,095 \pm 0,002$
10,0	$9,8 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,7$	$1,50 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,02$
20,0	$8,00 \pm 0,04$	$5,7 \pm 0,1$	$2,00 \pm 0,08$	$0,26 \pm 0,02$

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; H_2O_2 10,0 mmol L^{-1} ; PPO 5,0 mmol L^{-1} ; médias de três réplicas.

^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Figura 21: Dependência do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a $[H_2O_2]$. Porcentagens em mol de misturas H_2O :DME.

Foram realizados ainda estudos sistemáticos para se averiguar o efeito da quantidade de água sobre o rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) em certa condição reacional. Foram obtidos perfis temporais típicos para a reação peróxi-oxalato em misturas H_2O :DME 39, 71 e 85% (em mol) (Figura 22), bem como em solvente puro, servindo como controle. Isso foi realizado para dois ACTs, DPA e PPO, e os parâmetros cinéticos foram determinados pelos ajustes com a função exponencial mais adequada (Tabela 13).

Figura 22: Exemplos dos perfis cinéticos de emissão para diferentes misturas H_2O :DME, com DPA (esquerda) e PPO (direita) como ativadores. A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H_2O_2 10,0 mmol L⁻¹; IMI-H 1,0 mmol L⁻¹; DPA 30 μ mol L⁻¹ ou PPO 5,0 mmol L⁻¹, porcentagens em mol. Para PPO, as cinéticas em H_2O :DME 0 e 39% foram realizadas em condições de sensibilidade do aparelho maiores do que para H_2O :DME 71 e 85%.

Tabela 13: Efeito da mistura H₂O:DME na intensidade máxima de emissão (I_0), nas constantes de velocidade de decaimento (k_{obs}^1) e aumento (k_{obs}^2) da intensidade de emissão e nos rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_{S}), da reação de TCPO com H₂O₂ em misturas H₂O:DME.

ACT	H ₂ O:DME (% em mol)	I_0 (u.a. s ⁻¹)	$k_{\text{obs}}^1 \times 10^2$ (s ⁻¹)	$k_{\text{obs}}^2 \times 10^2$ (s ⁻¹)	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^4$ (E mol ⁻¹) ^a	$\Phi_{\text{S}} \times 10^4$ (E mol ⁻¹) ^b
DPA	0	166,0 ± 0,5	0,40 ± 0,01	8,1 ± 0,2	8,42 ± 0,07	8,86 ± 0,08
	39	567 ± 5	1,12 ± 0,01	^c	7,32 ± 0,08	7,71 ± 0,09
	71	379 ± 3	2,05 ± 0,02	^c	2,60 ± 0,06	2,73 ± 0,06
PPO	0	247 ± 4 ^d	0,23 ± 0,01	7,2 ± 0,1	0,65 ± 0,02	1,01 ± 0,03
	39	460 ± 10 ^d	0,81 ± 0,01	^c	0,720 ± 0,005	1,12 ± 0,01
	71	217 ± 4 ^e	1,53 ± 0,05	^c	0,143 ± 0,007	0,22 ± 0,01
	85	480 ± 10 ^e	5,2 ± 0,1	^c	0,065 ± 0,002	0,101 ± 0,004

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; IMI-H 1,0 mmol L⁻¹; H₂O₂ 10,0 mmol L⁻¹; DPA 30 μmol L⁻¹ ou PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de três réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209). ^bEquação 21, p. 209, onde $\Phi_{\text{FL}} = 0,95$ (DPA) e 0,64 (PPO), determinados pelo método relativo (ver Parte Experimental, p. 205). ^cNão foi possível se atribuir um valor. ^de ^e são ensaios realizados em sensibilidades de aparelho diferentes.

A partir do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) do sistema se obteve o rendimento de formação de estados excitados singlete (Φ_{S} , Tabela 13). Observou-se que o aumento da fração aquosa causou uma redução dos valores de Φ_{S} , para misturas contendo 71 e 85% de água (em mol) em relação ao DME puro (Figura 23). Entretanto, para H₂O:DME 39%, não foi notada uma variação perceptível dos valores de Φ_{S} , tanto para DPA quanto PPO (Figura 23). Deve-se ressaltar que os valores de $\Phi_{\text{F}} = 0,95$ e 0,64, para DPA e PPO, utilizados no cálculo de Φ_{S} , são médias dos valores de Φ_{F} para tais ACTs nas quatro misturas H₂O:DME, obtidos pelo método relativo com padrões de fluorescência adequados (p. 205).

Figura 23: Rendimentos quânticos de estado formação de estados excitados singlete (Φ_{S}) em função da fração molar de água ($X_{\text{H}_2\text{O}}$).

3.3.3 Reação do oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) com H_2O_2 catalisada por imidazol em misturas H_2O :DME

Experimentos cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO) e H_2O_2 , catalisada por imidazol e em misturas aquosas de 1,2-dimetoxietano (H_2O :DME), foram efetuados. Assim como nos estudos conduzidos com TCPO, os meios aquosos utilizados foram de H_2O :DME 10, 30 e 50% em volume, correspondendo a 39, 71 e 85% em mol, sendo que experimentos controle em DME puro (H_2O :DME 0%) também foram realizados. A mesma consideração feita para TCPO, em relação à contração de volume na mistura do solvente orgânico com água (ver p. 62), foi atendida aqui. O perfil temporal de emissão foi registrado quando da adição de DNPO, o reagente limitante, à solução contendo H_2O_2 , IMI-H e PPO. O DNPO é um éster oxálico mais reativo frente a reações nucleofílicas do que TCPO, fato este exemplificado através do perfil temporal de emissão de luz de ambos nas mesmas condições de reação (Figura 24).

Figura 24: Exemplos de perfis temporais de emissão de luz para a reação de TCPO e DNPO com H_2O_2 . DME, 25 °C, éster oxálico 0,1 mmol L^{-1} , H_2O_2 10,0 mmol L^{-1} , IMI-H 1,0 mmol L^{-1} , PPO 5,0 mmol L^{-1} .

Observa-se que com DNPO ocorre um aumento abrupto da intensidade de emissão, extinguindo-se com menos de 50 s de reação, enquanto que esse é o tempo necessário para que a reação com TCPO atinja o máximo da intensidade (Figura 24). Logo, a obtenção de uma constante de velocidade observada (k_{obs}) para as reações com DNPO se deu por ajuste dos perfis temporais de emissão com uma equação de decaimento exponencial de ordem um. Averiguou-se o efeito da concentração de IMI-H na reação de DNPO com peróxido de hidrogênio, obtendo-se os parâmetros cinéticos dos perfis temporais de emissão de quimiluminescência (Tabela 14). Analogamente aos estudos realizados com TCPO em meios orgânicos e aquosos, refere-se à constante de velocidade k_{obs} obtida do decaimento de intensidade por k_{obs}^{-1} .

Tabela 14: Efeito da [IMI-H] na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^{-1}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de DNPO com H_2O_2 em misturas H_2O :DME.

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	H ₂ O:DME (% em mol)			
	0	39	71	85
$I_0 \times 10^{11} \text{ (E s}^{-1}\text{)}$				
0,2	6 ± 1	4 ± 1	0,30 ± 0,05	0,03 ± 0,01
0,5	4,3 ± 0,5	17 ± 5	0,9 ± 0,1	0,10 ± 0,03
1,0	3,1 ± 0,4	30 ± 3	3,8 ± 0,9	0,30 ± 0,09
5,0	2,1 ± 0,3	34 ± 10	8 ± 1	0,8 ± 0,2
10,0	0,9 ± 0,2	19 ± 3	2,2 ± 0,2	0,40 ± 0,07
20,0	0,30 ± 0,05	10 ± 4	0,6 ± 0,1	0,30 ± 0,06
$k_{\text{obs}}^{-1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$				
0,2	0,049 ± 0,001	0,123 ± 0,002	0,56 ± 0,02	1,36 ± 0,04
0,5	0,12 ± 0,02	0,260 ± 0,006	0,75 ± 0,04	1,57 ± 0,07
1,0	0,23 ± 0,01	0,49 ± 0,01	0,97 ± 0,08	1,74 ± 0,09
5,0	1,08 ± 0,06	2,16 ± 0,04	3,4 ± 0,1	4,2 ± 0,1
10,0	1,51 ± 0,06	2,84 ± 0,06	4,3 ± 0,5	6,14 ± 0,07
20,0	1,64 ± 0,05	3,14 ± 0,06	6,5 ± 0,1	6,18 ± 0,07
$\Phi_{\text{CL}} \times 10^4 \text{ (E mol}^{-1}\text{)}^a$				
0,2	42 ± 6	12 ± 3	0,22 ± 0,01	0,010 ± 0,003
0,5	12 ± 1	25 ± 6	0,55 ± 0,07	0,04 ± 0,01
1,0	5,0 ± 0,7	26 ± 3	2,0 ± 0,3	0,12 ± 0,03
5,0	1,0 ± 0,1	13 ± 3	2,6 ± 0,3	0,28 ± 0,07
10,0	0,30 ± 0,03	7 ± 1	0,75 ± 0,07	0,14 ± 0,02
20,0	0,09 ± 0,01	3 ± 1	0,20 ± 0,03	0,09 ± 0,02

A 25 °C; DNPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 10,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de cinco réplicas.

^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

A constante de velocidade k_{obs}^1 mostrou dependência linear com a [IMI-H] entre 0,2 e 5,0 mmol L⁻¹ para todas as misturas H₂O:DME (Figura 25). Dos ajustes, foram obtidos valores para o intercepto de $(5 \pm 1) \times 10^{-3}$; $(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-2}$; $(4,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$ e $1,23 \pm 0,03 \text{ s}^{-1}$ e para o coeficiente angular de $(2,21 \pm 0,04) \times 10^2$; $(4,4 \pm 0,1) \times 10^2$; $(5,9 \pm 0,1) \times 10^2$ e $(5,9 \pm 0,2) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para as misturas H₂O:DME 0, 39, 71 e 85% em mol.

Figura 25: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) com a [IMI-H]. Os valores de k_{obs}^1 foram ajustados linearmente, **0%**: intercepto = $(5 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$; coef. angular = $(2,21 \pm 0,04) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,998$, **39%**: intercepto = $(3,7 \pm 0,4) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; coef. angular = $(4,4 \pm 0,1) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,997$, **71%**: intercepto = $(4,4 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; coef. angular = $(5,9 \pm 0,1) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,998$, **85%**: intercepto = $1,23 \pm 0,03 \text{ s}^{-1}$; coef. angular = $(5,9 \pm 0,2) \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,995$.

Os valores de k_{obs}^1 permanecem, aparentemente, constante para [IMI-H] > 5,0 mmol L⁻¹, exceto para H₂O:DME 71 mol % (Figura 25). Tanto a intensidade inicial (I_0) quanto o rendimento de emissão (Φ_{CL}) apresentaram dependência com a [IMI-H] (Tabela 14). Em DME puro, houve uma redução dos valores de Φ_{CL} com o aumento da [IMI-H] (Figura 26). Entretanto, para as três misturas aquosas foi observado um incremento dos valores de Φ_{CL} , seguido de uma redução dos mesmos, à medida que se variou a [IMI-H] (Figura 26). Notavelmente, os rendimentos de emissão (Φ_{CL}) acima de IMI-H 0,5 mmol L⁻¹ se mostraram maiores em H₂O:DME 39% (em mol) do que os correspondentes observados em DME puro (Figura 26). Para maiores

quantidades de água no meio, em H₂O:DME 71 e 85% (em mol), os valores de Φ_{CL} foram, de maneira geral, menores do que os obtidos para 0 e 39%, entretanto, para certas [IMI-H], como 20,0 mmol L⁻¹, Φ_{CL} em meios aquosos é próximo, ou mesmo superior, do que em DME.

Figura 26: Dependência do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [IMI-H]. Porcentagens em mol de misturas H₂O:DME.

Para esse mesmo sistema peróxi-oxalato com DNPO, averiguou-se o efeito da variação da concentração de H₂O₂, obtendo-se os parâmetros cinéticos dos perfis temporais de emissão de quimiluminescência (Tabela 15). Observou-se uma dependência linear dos valores de k_{obs}^1 com a concentração de H₂O₂, em todas as misturas H₂O:DME (Figura 27), diferentemente do observado anteriormente para a reação com TCPO em misturas aquosas (Figura 20, p. 71). Do ajuste linear, foram obtidos valores para o coeficiente angular de $(2,5 \pm 0,1) \times 10^1$; $(3,52 \pm 0,06) \times 10^1$; $(3,1 \pm 0,1) \times 10^1$ e $(3,9 \pm 0,7) \times 10^1$ L mol⁻¹ s⁻¹, respectivamente, para as misturas aquosas de H₂O:DME 0, 39, 71 e 85% (em mol), e para o coeficiente linear de $(1,34 \pm 0,07) \times 10^{-1}$; $(6,4 \pm 0,1) \times 10^{-1}$ e $1,37 \pm 0,05$ s⁻¹, respectivamente, para as misturas aquosas de H₂O:DME 39, 71 e 85% (em mol).

Tabela 15: Efeito da $[H_2O_2]$ na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^{-1}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da sua reação com DNPO em misturas $H_2O:DME$.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	$H_2O:DME$ (% em mol)			
	0	39	71	85
$I_0 \times 10^{11}$ (E s ⁻¹)				
0,5	1,09 ± 0,02	^a	^a	^a
1,0	1,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,11 ± 0,04	0,13 ± 0,03
2,5	7,1 ± 0,4	2,2 ± 0,1	0,78 ± 0,03	3,0 ± 0,6
5,0	10,0 ± 0,7	7,5 ± 0,8	1,8 ± 0,3	6,0 ± 0,1
10,0	27 ± 1	16 ± 6	3,4 ± 0,1	13,4 ± 0,1
20,0	40 ± 2	40 ± 6	11,4 ± 0,3	21 ± 1
k_{obs}^{-1} (s ⁻¹)				
0,5	0,029 ± 0,001	^a	^a	^a
1,0	0,043 ± 0,002	0,18 ± 0,01	0,68 ± 0,01	1,34 ± 0,05
2,5	0,085 ± 0,002	0,21 ± 0,01	0,66 ± 0,05	1,57 ± 0,05
5,0	0,130 ± 0,004	0,32 ± 0,04	0,75 ± 0,02	1,58 ± 0,07
10,0	0,30 ± 0,06	0,48 ± 0,02	0,96 ± 0,04	1,82 ± 0,08
20,0	0,48 ± 0,08	0,84 ± 0,01	1,27 ± 0,01	2,1 ± 0,1
$\Phi_{CL} \times 10^4$ (E mol ⁻¹) ^b				
0,5	12,5 ± 0,2	^a	^a	^a
1,0	14 ± 1	1,3 ± 0,2	0,08 ± 0,02	0,06 ± 0,01
2,5	29 ± 2	3,9 ± 0,3	0,50 ± 0,02	0,12 ± 0,02
5,0	27 ± 2	9 ± 1	1,1 ± 0,2	0,25 ± 0,03
10,0	35 ± 2	14 ± 3	1,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1
20,0	35 ± 2	23 ± 3	5 ± 1	0,8 ± 0,3

A 25 °C; DNPO 0,1 mmol L⁻¹; IMI-H 1,0 mmol L⁻¹; PPO 5,0 mmol L⁻¹; médias de cinco réplicas.

^aNão determinado. ^bDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Os valores de intensidade máxima (I_0) e do rendimento de emissão (Φ_{CL}) apresentaram dependência com a $[H_2O_2]$ (Tabela 15). O aumento da $[H_2O_2]$ proporcionou um incremento dos valores de Φ_{CL} , para todas as misturas aquosas com DME (Figura 27). Comparando-se diferentes misturas $H_2O:DME$, nota-se que o aumento da quantidade de água promoveu uma redução sistemática dos valores de rendimento de emissão Φ_{CL} (Figura 27).

Figura 27: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^{-1}) e do rendimento de quimiluminescência com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Os valores de k_{obs}^{-1} foram ajustados linearmente, **0%**: intercepto fixado em zero; coef. angular = $(2,5 \pm 0,1) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,990$, **39%**: intercepto = $(1,34 \pm 0,07) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; coef. angular = $(3,52 \pm 0,06) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,998$, **71%**: intercepto = $(6,4 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; coef. angular = $(3,1 \pm 0,1) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,994$, **85%**: intercepto = $1,37 \pm 0,05 \text{ s}^{-1}$; coef. angular = $(3,9 \pm 0,7) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,873$.

3.4 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato com novos catalisadores não-nucleofílicos

3.4.1 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 catalisada por 2,6-lutidina em 1,2-dimetoxietano

Experimentos cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) e H_2O_2 , catalisada por 2,6-lutidina (Lut, 2,6-dimetilpiridina) e em 1,2-dimetoxietano (DME) foram conduzidos, de forma a se testar a viabilidade deste catalisador não-nucleofílico para a reação quimiluminescente peróxi-oxalato. Da mesma forma como descrito anteriormente, para os estudos em DME e meios aquosos (p. 56), após a adição de TCPO, o reagente limitante, ao meio reacional contendo H_2O_2 , Lut e PPO (2,5-difeniloxazol, como ativador), foi registrado o perfil temporal de emissão de quimiluminescência. Antes que fossem iniciados os ensaios cinéticos com variação sistemática da $[\text{Lut}]$ ou da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, alguns testes com combinações variadas de concentrações foram realizados, tomando-se como ponto

de partida as concentrações usualmente utilizadas de éster oxálico, H_2O_2 e imidazol de estudos anteriores do sistema peróxi-oxalato,^{71,72} respectivamente de 0,10, 10,0 e 1,0 mmol L^{-1} . Observou-se que dependendo da proporção entre Lut e H_2O_2 e, principalmente, em baixas concentrações de ambos, perfis temporais de emissão complexos foram obtidos (Figura 28).

Figura 28: Perfis temporais da intensidade de emissão da reação de TCPO com diferentes concentrações de Lut e H_2O_2 . Em DME, a 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; PPO 5,0 mmol L^{-1} .

A partir desses estudos preliminares, foram definidas as concentrações iniciais padrão de Lut 50 mmol L⁻¹ e H₂O₂ 100 mmol L⁻¹ (Figura 29), em que se obtiveram perfis temporais adequados – classificados aqui como típicos – para o ajuste por uma equação de decaimento exponencial de primeira ordem, permitindo que se determinasse a intensidade máxima (I_0), a constante de velocidade observada (k_{obs}) e, a partir destes parâmetros cinéticos, o rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) do sistema. Novamente, em analogia aos estudos realizados com TCPO em meios orgânicos e aquosos, denomina-se por k_{obs}^1 a constante de velocidade k_{obs} do decaimento de emissão.

Figura 29: Perfil temporal da intensidade de emissão da reação de TCPO com peróxido de hidrogênio e 2,6-lutidina (Lut), nas condições iniciais para estudos cinéticos. Em DME, a 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 100 mmol L⁻¹; Lut 50 mmol L⁻¹; PPO 10 mmol L⁻¹.

A variação da concentração de Lut forneceu perfis temporais de emissão típicos para esse sistema (Figura 30), dos quais foram obtidos os parâmetros cinéticos (Tabela 16). Mesmo em baixa [Lut], como em 1,25 mmol L⁻¹ (Figura 30), não foi possível se ajustar o processo de aumento da intensidade de emissão de quimiluminescência por uma equação biexponencial (como a Equação 1, p. 57). Notou-se que tal processo de aumento de emissão é composto por mais de uma constante de velocidade, mas não se ajustou o mesmo satisfatoriamente, mesmo

com equações exponenciais de ordem superior. À medida que se aumentou a [Lut] a qualidade do ajuste do perfil temporal foi diminuindo, entretanto, todos os parâmetros reportados correspondem a ajustes com $r^2 > 0,9$, pelo menos.

Figura 30: Perfis cinéticos de emissão da reação de TCPO com H_2O_2 e diferentes $[Lut]$. DME, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H_2O_2 100 mmol L⁻¹; PPO 10 mmol L⁻¹.

Tabela 16: Efeito da [Lut] na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade do decaimento de emissão (k_{obs}^{-1}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO com H_2O_2 em DME.

[Lut] (mmol L ⁻¹)	$I_0 \times 10^{14}$ (E s ⁻¹)	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ (s ⁻¹)	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^6$ (E mol ⁻¹) ^a
1,25	2,46 ± 0,06	0,071 ± 0,001	114 ± 2
2,5	3,44 ± 0,09	0,121 ± 0,001	93 ± 2
6,25	4,29 ± 0,03	0,172 ± 0,001	82 ± 1
12,5	5,65 ± 0,03	0,344 ± 0,001	54,5 ± 0,3
25,0	6,6 ± 0,1	0,621 ± 0,008	35,1 ± 0,6
37,5	7,14 ± 0,03	0,871 ± 0,001	27,2 ± 0,2
50,0	7,36 ± 0,03	1,12 ± 0,01	21,7 ± 0,1
75,0	8,4 ± 0,1	1,68 ± 0,01	16,6 ± 0,3
100	8,85 ± 0,06	2,13 ± 0,01	13,9 ± 0,1
200	9,1 ± 0,3	3,7 ± 0,1	8,0 ± 0,3
400	18 ± 2	7,6 ± 0,2	8,0 ± 0,3
800	26 ± 2	11,1 ± 0,1	8,3 ± 0,1
1000	28,3 ± 0,6	13,7 ± 0,1	7,3 ± 0,1
1300	23,7 ± 0,6	15,0 ± 0,3	6 ± 1
1600	23 ± 3	16,0 ± 0,2	5,2 ± 0,6
2000	18 ± 1	17,3 ± 0,3	3,8 ± 0,1
2500	15 ± 2	17,7 ± 0,4	3,0 ± 0,1
3000	13,4 ± 0,6	17,8 ± 0,3	2,7 ± 0,6
3500	12 ± 1	18,0 ± 0,7	2,3 ± 0,2
4000	6,4 ± 0,3	17,9 ± 0,8	1,3 ± 0,4
5000	4,9 ± 0,6	18,0 ± 0,6	1,0 ± 0,1
6000	3,3 ± 0,6	17,0 ± 1	0,7 ± 0,2
7000	1,8 ± 0,6	15,2 ± 0,6	0,5 ± 0,1

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H_2O_2 100 mmol L⁻¹; PPO 10 mmol L⁻¹; médias de cinco ou sete réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Observou-se uma dependência linear da constante de velocidade k_{obs}^{-1} com a [Lut] para baixas concentrações, resultando em uma aparente curva de saturação na região de concentração alta (Figura 31). Entretanto, deve ser feita a ressalva de que em altas concentrações de Lut, acima de 1,3 – 1,6 mol L⁻¹, o meio estudado já não é composto principalmente por DME (Tabela 17); somado ao efeito da concentração, uma alteração da natureza do meio reacional também pode influenciar k_{obs}^{-1} . Entre 1,25 e 200 mmol L⁻¹ de Lut, observou-se uma dependência linear dos valores de k_{obs}^{-1} (Figura 31), de onde se obteve uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = (1,89 \pm 0,02) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A dependência da intensidade I_0 com a [Lut] (Figura 32); mostra um aumento da mesma até [Lut] = 1,0 mol L⁻¹, sendo que acima dessa

concentração de base os valores de I_0 voltaram a diminuir. Por sua vez, os valores de Φ_{CL} mostram redução significativa com o aumento da $[Lut]$ para todo o intervalo de concentração estudado (Figura 32).

Figura 31: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) com a $[Lut]$. Os valores de k_{obs}^1 entre 1,25 e 200 mmol L^{-1} foram ajustados linearmente: intercepto fixado em zero; $k_{1(2)} = (1,88 \pm 0,02) \times 10^{-1} L mol^{-1} s^{-1}$; $r = 0,998$.

Tabela 17: Frações molares de Lut e DME (em %) em relação à concentração de Lut utilizada em estudos cinéticos.

$[Lut]$ (mol L^{-1})	X_{Lut} (%)	X_{DME} (%)	$[Lut]$ (mol L^{-1})	X_{Lut} (%)	X_{DME} (%)
0,8	1	99	3,0	15	85
1,0	1	99	3,5	21	79
1,3	3	97	4,0	28	72
1,6	4	96	5,0	45	55
2,0	6	94	6,0	62	38
2,5	10	90	7,0	78	22

Figura 32: Dependência da intensidade máxima de emissão (I_0) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a $[Lut]$.

Os ensaios descritos logo acima, de variação da [Lut], foram efetuados em uma concentração fixada de H_2O_2 de 100 mmol L^{-1} . Também se realizou tal estudo com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mantida em 25 mmol L^{-1} . Da mesma forma, a variação da concentração de Lut forneceu perfis temporais de emissão típicos para esse sistema (Figura 33), dos quais foram obtidos os parâmetros cinéticos (Tabela 18).

Figura 33: Exemplos dos perfis cinéticos de emissão para a variação da [Lut]. DME, 25°C ; TCPO $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 25 mmol L^{-1} ; PPO 10 mmol L^{-1} .

Tabela 18: Efeito da [Lut] na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^{-1}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO com H_2O_2 em DME.

[Lut] (mmol L^{-1})	$I_0 \times 10^{15}$ (E s^{-1})	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^7$ (E mol^{-1}) ^a
25	$9,1 \pm 0,3$	$0,136 \pm 0,003$	232 ± 2
50	$9,7 \pm 0,6$	$0,29 \pm 0,02$	111 ± 9
100	$7,2 \pm 0,4$	$0,53 \pm 0,01$	45 ± 2
200	$7,76 \pm 0,07$	$1,05 \pm 0,02$	$24,4 \pm 0,2$
400	$6,8 \pm 0,5$	$1,75 \pm 0,06$	13 ± 1
800	$4,2 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,03$	6 ± 1
1000	$4,65 \pm 0,07$	$2,84 \pm 0,04$	$5,5 \pm 0,1$
1600	$3,2 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,3$
2000	$2,6 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
4000	$1,06 \pm 0,07$	$3,8 \pm 0,2$	$0,92 \pm 0,07$

A 25°C ; TCPO $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 25 mmol L^{-1} ; PPO 10 mmol L^{-1} ; médias de cinco ou sete réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Assim como observado para a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ quatro vezes maior, k_{obs}^{-1} mostra dependência linear com a [Lut] para baixas concentrações, seguida por curva de saturação (Figura 34). A região entre 25 e 200 mmol L^{-1} de Lut forneceu uma

constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = (5,26 \pm 0,06) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a partir do ajuste linear dos valores.

Figura 34: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) com a [Lut]. Os valores de k_{obs}^1 entre 25 e 200 mmol L⁻¹ foram ajustados linearmente: intercepto fixado em zero; $k_{1(2)} = (5,26 \pm 0,06) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,999$.

A dependência da intensidade I_0 com a concentração de Lut se revelou relativamente diferente da observada anteriormente, visto que com o aumento da [Lut] houve uma redução dos valores de I_0 , para toda a região de concentração estudada (Figura 35), uma vez que não se trabalhou em regiões de baixa [H₂O₂] nesse caso. Novamente se observou uma diminuição significativa dos valores de Φ_{CL} com o incremento da [Lut] (Figura 35).

Figura 35: Dependência da intensidade máxima de emissão (I_0) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [Lut].

Também foram realizados estudos cinéticos por absorção no UV-Vis, acompanhando-se a saída do grupo fenólico da reação de TCPO com H_2O_2 em DME, variando-se a concentração de Lut. Assim como nos estudos com misturas H_2O :DME, observou-se a saída de dois equivalentes de 2,4,6-triclorofenol (TCP) durante a reação (Figura 18, p. 68). As curvas cinéticas de aumento da absorbância em função do tempo, registradas em 296 nm, foram ajustadas por uma equação biexponencial (Equação 4, p. 69), fornecendo as constantes de velocidade observada k_{obs} e k'_{obs} e a absorbância final ($\text{abs}_{\text{final}}$, Figura 36).

Figura 36: Exemplo de curva cinética de absorção da reação de TCPO e H_2O_2 , catalisada por Lut. DME, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; H_2O_2 100 mmol L^{-1} ; Lut 100 mmol L^{-1}

Fixando-se a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em 100 mmol L^{-1} , variou-se a concentração de Lut e se registrou o perfil cinético do aumento da absorbância (Figura 37), de onde se determinou os parâmetros cinéticos (Tabela 19). A constante de velocidade k_{obs} exibiu uma dependência com a $[\text{Lut}]$ (Figura 38) similar ao observado para a constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (Figura 31, p. 85). Os valores de k_{obs} entre 6,25 e 200 mmol L^{-1} de Lut foram ajustados linearmente (Figura 38), fornecendo uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = (1,67 \pm 0,02) \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Figura 37: Perfis cinéticos do aumento da absorbância em função do tempo para diferentes [Lut]. DME, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 100 mmol L⁻¹.

Tabela 19: Efeito da [Lut] nas constantes de velocidade de aumento de absorbância (k_{obs} e k'_{obs}) e absorbância final ($\text{abs}_{\text{final}}$), na reação de TCPO com H₂O₂ em DME.

[Lut] (mmol L ⁻¹)	$\text{abs}_{\text{final}}$	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ (s ⁻¹)	$k'_{\text{obs}} \times 10^2$ (s ⁻¹)
6,25	0,644 ± 0,008	0,105 ± 0,004	^a
12,5	0,688 ± 0,005	0,178 ± 0,005	^a
25,0	0,68 ± 0,01	0,602 ± 0,007	0,263 ± 0,002
37,5	0,69 ± 0,01	0,795 ± 0,007	0,256 ± 0,002
50	0,70 ± 0,01	0,982 ± 0,008	0,243 ± 0,001
75	0,69 ± 0,01	1,39 ± 0,03	0,255 ± 0,001
100	0,69 ± 0,01	1,80 ± 0,02	0,254 ± 0,001
200	0,69 ± 0,01	3,3 ± 0,1	0,260 ± 0,001
400	0,69 ± 0,01	6,0 ± 0,2	0,262 ± 0,001
800	0,73 ± 0,01	10,1 ± 0,3	0,255 ± 0,002
1000 ^b	0,77 ± 0,01	12,5 ± 0,1	0,22 ± 0,03
1300 ^b	0,86 ± 0,05	13,0 ± 0,1	0,26 ± 0,06
1600 ^b	1,48 ± 0,03	14 ± 1	0,201 ± 0,005

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 100 mmol L⁻¹; médias de cinco réplicas. ^aNão necessário para o ajuste da curva cinética. ^bO ajuste dessas curvas cinéticas não apresentou um valor de r^2 satisfatório ($\geq 0,9$), entretanto, os valores correspondentes dos parâmetros foram incluídos.

Figura 38: Dependência da constante de velocidade de aumento de absorbância (k_{obs}) com a [Lut]. Os valores de k_{obs} entre 6,25 e 200 mmol L⁻¹ foram ajustados linearmente: intercepto fixado em zero; $k_{1(2)} = (1,67 \pm 0,02) \times 10^{-1}$ L mol⁻¹ s⁻¹; $r = 0,998$.

Os valores de k'_{obs} não apresentaram dependência com a [Lut] (Tabela 19). Como dito acima, tal constante de velocidade não apresenta significado real dentro dos ensaios cinéticos, sendo uma consequência do ajuste matemático. A absorbância final ($\text{abs}_{\text{final}}$) das medidas cinéticas teve um valor médio de $0,69 \pm 0,01$, isso sem considerar os valores para as concentrações de Lut acima de 0,8 mol L⁻¹.

Ainda em relação ao mesmo sistema peróxi-oxalato, da reação de TCPO com H₂O₂ catalisada por Lut, em DME, a variação da concentração de H₂O₂ também apresentou perfis de emissão típicos (Figura 39), os quais ajustados forneceram os parâmetros cinéticos correspondentes (Tabela 20). O decaimento de intensidade de luz de todos os perfis temporais obtidos foi ajustado segundo uma equação exponencial de ordem um, mesmo em baixas [H₂O₂], tipicamente, de 25 mmol L⁻¹, onde não se obteve um bom ajuste para a parte de aumento da intensidade de luz segundo uma equação biexponencial (como a Equação 1, p. 57).

Figura 39: Perfis cinéticos da intensidade de emissão da reação de TCPO com H_2O_2 em diferentes concentrações, catalisada por lutidina. DME, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; Lut 50 mmol L^{-1} ; PPO 10 mmol L^{-1} .

Tabela 20: Efeito da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^{-1}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da sua reação com TCPO em DME.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L^{-1})	$I_0 \times 10^{13}$ (E s^{-1})	$k_{\text{obs}}^{-1} \times 10^2$ (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol^{-1}) ^a
25	$0,140 \pm 0,002$	$0,255 \pm 0,008$	$1,80 \pm 0,09$
50	$0,334 \pm 0,009$	$0,556 \pm 0,009$	$2,00 \pm 0,09$
100	$0,727 \pm 0,009$	$1,04 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,05$
150	$1,16 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,02$	$2,65 \pm 0,08$
200	$1,55 \pm 0,03$	$1,85 \pm 0,02$	$2,83 \pm 0,06$
250	$2,13 \pm 0,03$	$2,40 \pm 0,03$	$3,00 \pm 0,06$
450	$5,66 \pm 0,02$	$5,07 \pm 0,02$	$3,78 \pm 0,01$
650	$9,1 \pm 0,2$	$6,24 \pm 0,01$	$4,97 \pm 0,01$
850	15 ± 1	$7,81 \pm 0,02$	$6,50 \pm 0,02$
1000	$21,7 \pm 0,5$	$9,35 \pm 0,01$	$8,06 \pm 0,01$

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; Lut 50 mmol L^{-1} ; PPO 10 mmol L^{-1} ; médias de cinco réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Os valores de k_{obs}^{-1} mostraram uma dependência linear com a concentração de H_2O_2 (Figura 40), de onde se obteve uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = (9,5 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Observou-se que tanto os valores de I_0 quanto os de Φ_{CL} são dependentes da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, sendo que ambos aumentaram com o incremento da concentração de H_2O_2 (Figura 41). É interessante ressaltar que os valores de Φ_{CL} não se alteraram significativamente dentro da região de concentração estudada, sendo que para uma $[\text{H}_2\text{O}_2]$ quarenta vezes maior, foram obtidos rendimentos Φ_{CL} que diferiram menos do que uma ordem de grandeza.

Figura 40: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Os valores de k_{obs}^1 foram ajustados linearmente: intercepto fixado em zero; $k_{1(2)} = (9,5 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,994$.

Figura 41: Dependência da intensidade máxima de emissão (I_0) e do rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

Da mesma forma do que para a dependência com a $[\text{Lut}]$ (p. 88), foram conduzidos ensaios cinéticos de absorção no UV-Vis variando-se a $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Foram registrados os perfis cinéticos do aumento da absorbância em função do tempo (Figura 42), obtendo-se do ajuste (Equação 4, p. 69) os mesmos parâmetros cinéticos correspondentes (Tabela 21). Os valores de k_{obs} demonstraram dependência com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (Figura 43), sendo que do ajuste linear se obteve uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = (8,30 \pm 0,08) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Obteve-se um valor médio para a $\text{abs}_{\text{final}} = 0,67 \pm 0,02$ para estas medidas cinéticas.

Figura 42: Perfis cinéticos do aumento da absorbância em função do tempo na reação de TCPO com diferentes $[H_2O_2]$ e lutidina. DME, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; Lut 50 mmol L⁻¹.

Tabela 21: Efeito da $[H_2O_2]$ nas constantes de velocidade do aumento da absorbância (k_{obs} e k'_{obs}) e absorbância final (abs_{final}), da sua reação com TCPO em DME.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	abs_{final}	$k_{obs} \times 10^2$ (s ⁻¹)	$k'_{obs} \times 10^2$ (s ⁻¹)
25	0,694 ± 0,002	0,231 ± 0,007	^a
50	0,68 ± 0,05	0,34 ± 0,01	^a
100	0,66 ± 0,01	1,02 ± 0,02	0,250 ± 0,004
150	0,69 ± 0,01	1,46 ± 0,02	0,208 ± 0,004
200	0,65 ± 0,01	1,80 ± 0,01	0,184 ± 0,001
250	0,66 ± 0,01	2,33 ± 0,05	0,173 ± 0,004
450	0,64 ± 0,01	3,76 ± 0,04	0,140 ± 0,001
650	0,66 ± 0,01	5,4 ± 0,2	0,156 ± 0,002
850	0,70 ± 0,01	6 ± 1	0,188 ± 0,004

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; Lut 50 mmol L⁻¹; médias de cinco réplicas. ^aNão necessário para o ajuste da curva cinética.

Figura 43: Dependência da constante de velocidade de aumento de absorbância (k_{obs}) com a $[H_2O_2]$. Os valores de k_{obs} , excetuando-se o correspondente a 0,85 mol L⁻¹, foram ajustados linearmente: intercepto fixado em zero; $k_{1(2)} = (8,30 \pm 0,08) \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,999$.

Os ajustes lineares realizados para a obtenção de $k_{1(2)}$, tanto da dependência com a [Lut] quanto com a $[H_2O_2]$, foram feitos se fixando o valor do intercepto em zero. Desta forma se obteve os melhores ajustes, refletidos nos maiores valores observados para o parâmetro r . Uma vez que o consumo de TCPO somente se dá na presença dos dois reagentes, de fato, é esperado que não se observe um valor para o intercepto dos ajustes, que seria obtido na concentração “zero” de qualquer um desses reagentes.

3.4.2 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 catalisada por 2,6-lutidina em água

Experimentos cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) e H_2O_2 , catalisada por 2,6-lutidina (Lut, 2,6-dimetilpiridina) e em água foram conduzidos, de forma a se testar a viabilidade deste sistema peróxi-oxalato em meio exclusivamente aquoso (o meio contém $< 1\%$ de DME, introduzido com a solução estoque de TCPO). Da mesma forma como descrito anteriormente, para os estudos em DME e meios aquosos (p. 56), após a adição de TCPO ao meio reacional contendo H_2O_2 , Lut e fluoresceína (FLU, como ativador), foi registrado o perfil temporal de emissão de quimiluminescência. A variação da concentração de Lut em água forneceu perfis temporais de emissão (Figura 44) similares aos obtidos em meio exclusivamente orgânico (Figura 30, p. 83), dos quais foram obtidos os parâmetros cinéticos (Tabela 22). Em todas as [Lut] foi observado um rápido incremento de emissão, seguido do decaimento, este, por sua vez, ajustado com uma equação monoexponencial para se obter sua constante de velocidade observada associada (k_{obs}^{-1}).

Figura 44: Perfis cinéticos da intensidade de emissão da reação de TCPO com H_2O_2 em água com diferentes $[\text{Lut}]$. Água, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; H_2O_2 100 mmol L^{-1} ; FLU 0,1 mmol L^{-1} . A seta transpassando as curvas indica o sentido em que há o aumento da concentração de Lut. As $[\text{Lut}]$ utilizadas são indicadas na Tabela 22.

Tabela 22: Efeito da $[\text{Lut}]$ na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO com H_2O_2 em água.

$[\text{Lut}]$ (mmol L^{-1})	$I_0 \times 10^{12}$ (E s^{-1})	$k_{\text{obs}} \times 10^1$ (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^5$ (E mol $^{-1}$) ^a
13	$3,0 \pm 0,2$	$1,18 \pm 0,04$	$8,4 \pm 0,5$
38	$2,0 \pm 0,1$	$1,80 \pm 0,07$	$3,6 \pm 0,2$
50	$1,7 \pm 0,1$	$1,86 \pm 0,05$	$3,0 \pm 0,1$
63	$1,6 \pm 0,1$	$2,00 \pm 0,04$	$2,7 \pm 0,1$
88	$1,6 \pm 0,1$	$2,40 \pm 0,08$	$2,2 \pm 0,1$
113	$2,0 \pm 0,1$	$3,10 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,1$
213	$3,8 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; H_2O_2 100 mmol L^{-1} ; FLU 0,1 mmol L^{-1} ; médias de sete réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Os valores de k_{obs} mostraram dependência linear com a $[\text{Lut}]$ (Figura 45), fornecendo uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = 2,23 \pm 0,09 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O aumento da concentração de Lut provocou uma redução dos valores do rendimento de emissão, Φ_{CL} , até 63 mmol L^{-1} (Figura 45), sendo que acima dessa $[\text{Lut}]$ observou-se que tal rendimento pouco variou, permanecendo em uma média de $\Phi_{\text{CL}} = (2,2 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ E mol}^{-1}$. A alcalinidade para esse meio aquoso não-tampoadado teve uma média de $\text{pH} = 8,9 \pm 0,2$, medido antes de se adicionar a

solução de TCPO à cubeta com os outros reagentes, e de $\text{pH} = 8,7 \pm 0,3$, medido após a aquisição da cinética de emissão.

Figura 45: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}') e do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a $[\text{Lut}]$, da reação de TCPO com H_2O_2 . Os valores de k_{obs}' foram ajustados linearmente: $k_0 = (7 \pm 1) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(2)} = 2,23 \pm 0,09 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,990$.

Também foram realizados estudos cinéticos por absorção no UV-Vis, acompanhando-se a saída do grupo fenólico da reação de TCPO com H_2O_2 em água, variando-se a concentração de Lut. As curvas cinéticas de aumento da absorbância em função do tempo, registradas em 312 nm, foram ajustadas por uma equação biexponencial (Equação 4, p. 69), fornecendo as constantes de velocidade observada k_{obs} e k'_{obs} e a absorbância final ($\text{abs}_{\text{final}}$). Variou-se a concentração de Lut e se registrou o perfil cinético de aumento de absorbância (Figura 46), de onde se determinou os parâmetros cinéticos (Tabela 23).

Figura 46: Perfis cinéticos do aumento da absorbância na reação da TCPO com H_2O_2 em água e diferentes $[\text{Lut}]$. 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; H_2O_2 100 mmol L^{-1} . A seta transpassando as curvas indica o sentido em que há o aumento da concentração de Lut. As $[\text{Lut}]$ utilizadas são indicadas na Tabela 23.

Tabela 23: Efeito da $[\text{Lut}]$ nas constantes de velocidade de aumento de absorbância (k_{obs} e k'_{obs}) e absorbância final ($\text{abs}_{\text{final}}$), da reação de TCPO com H_2O_2 em água.

$[\text{Lut}]$ (mmol L^{-1})	$\text{abs}_{\text{final}}$	$k_{\text{obs}} \times 10^1$ (s^{-1})	$k'_{\text{obs}} \times 10^1$ (s^{-1})
13	$0,95 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,06$	$0,024 \pm 0,004$
38	$0,98 \pm 0,04$	$2,30 \pm 0,08$	$0,084 \pm 0,001$
50	$0,98 \pm 0,05$	$2,5 \pm 0,2$	$0,09 \pm 0,03$
63	$0,96 \pm 0,04$	$3,0 \pm 0,2$	$0,12 \pm 0,02$
88	$0,98 \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,05$
113	$0,96 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,2$	^a

Em água, a 25 °C; TCPO 0,1 mmol L^{-1} ; H_2O_2 100 mmol L^{-1} ; médias de sete réplicas. ^aNão necessário para o ajuste da curva cinética.

As cinéticas foram efetuadas acompanhando-se a liberação de dois resíduos de 2,4,6-triclorofenolato, em 312 nm, o que corresponde a uma absorbância de $0,98 \pm 0,2$, em $\text{pH} = 8,9$. De fato, a absorbância final observada para essas medidas cinéticas teve um valor médio $\text{abs}_{\text{final}} = 0,97 \pm 0,01$. Observou-se uma dependência linear dos valores de k_{obs} obtidos por absorção com a $[\text{Lut}]$, da qual se obteve as constantes de velocidade unimolecular $k_0 = (1,31 \pm 0,08) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ e bimolecular $k_{1(2)} = 2,5 \pm 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 47). Foi obtida novamente a constante de velocidade k'_{obs} , que se mostrou relativamente dependente da $[\text{Lut}]$ (Tabela 23). Assim como anteriormente, não se atribuiu significado real à mesma.

Figura 47: Dependência da constante de velocidade de aumento de absorvância (k_{obs}) com a [Lut]. Os valores de k_{obs} foram ajustados linearmente: $k_0 = (1,31 \pm 0,08) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(2)} = 2,5 \pm 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,990$.

Ainda em relação ao mesmo sistema peróxi-oxalato, da reação de TCPO com H_2O_2 catalisada por Lut em água, a variação da concentração de H_2O_2 também apresentou perfis de emissão típicos (Figura 48). O ajuste de tais perfis cinéticos por uma equação de decaimento exponencial de ordem um forneceu seus parâmetros cinéticos (Tabela 24), como a constante de velocidade observada (k_{obs}^1).

Figura 48: Exemplos dos perfis cinéticos de emissão de luz para a variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Água, 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; Lut 50 mmol L⁻¹; FLU 0,1 mmol L⁻¹. A seta transpassando as curvas indica o sentido em que há o aumento da concentração de Lut. As [Lut] utilizadas são indicadas na Tabela 24.

Tabela 24: Efeito da $[H_2O_2]$ na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^1) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da sua reação com TCPO na presença de lutidina em água.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	$I_0 \times 10^{12}$ (E s ⁻¹)	$k_{obs}^1 \times 10^1$ (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^5$ (E mol ⁻¹) ^a
50	1,85 ± 0,08	1,6 ± 0,1	4,2 ± 0,2
150	1,90 ± 0,08	3,0 ± 0,1	2,4 ± 0,1
250	2,40 ± 0,08	5,1 ± 0,2	2,0 ± 0,1
450	2,55 ± 0,08	7,6 ± 0,2	1,6 ± 0,1
650	2,8 ± 0,2	10,4 ± 0,5	1,4 ± 0,1
850	2,8 ± 0,2	13,1 ± 0,6	1,3 ± 0,1
1000	3,3 ± 0,1	16,3 ± 0,7	1,3 ± 0,1

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; Lut 50 mmol L⁻¹; FLU 0,1 mmol L⁻¹; médias de sete réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Os valores de k_{obs}^1 se mostraram linearmente dependentes da concentração de H_2O_2 (Figura 49), sendo que do ajuste se obteve uma constante de velocidade unimolecular $k_0 = (8 \pm 4) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)} = 1,51 \pm 0,06 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Tanto os valores da intensidade de emissão I_0 quanto do rendimento Φ_{CL} variaram com a $[H_2O_2]$ empregada (Tabela 24). O aumento da concentração de H_2O_2 causou uma redução de Φ_{CL} (Figura 49), sendo que valores próximos foram obtidos para esse rendimento, para concentrações acima de 0,45 mol L⁻¹. Visto que não se trabalhou em $[H_2O_2]$ acima destas, não se observou se Φ_{CL} continuou decrescendo ou permaneceu aproximadamente constante.

Figura 49: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) e do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a $[H_2O_2]$. Os valores de k_{obs}^1 foram ajustados linearmente: $k_0 = (8 \pm 4) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; $k_{1(2)} = 1,51 \pm 0,06 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,989$.

3.4.3 Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H₂O₂ em tampão carbonato

Experimentos cinéticos de emissão da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) e H₂O₂ em tampão carbonato foram conduzidos, de forma a se averiguar a possibilidade de se utilizar carbonato como catalisador para tal transformação em meio aquoso. Tomou-se o cuidado de manter o pH constante fazendo uso do próprio tampão carbonato ($pK_{a2} = 10,33$).¹¹¹ Para tal, preparou-se o tampão direto na solução a ser utilizada no ensaio cinético, medindo-se sempre o pH antes e após a adição de TCPO ao meio, dessa forma, verificando se o meio esteve tamponado durante a aquisição do perfil temporal de emissão.

A adição do éster oxálico à cubeta de fluorescência contendo a solução tamponada de FLU e H₂O₂ teve de ser realizada rapidamente, promovendo a mistura dos reagentes de forma adequada. Do contrário, os perfis cinéticos de emissão de luz obtidos possuíam baixa reprodutibilidade entre si. Os resultados aqui apresentados são de cinéticas que apresentaram um aumento abrupto da intensidade de luz logo após a adição de TCPO ao meio, seguido de um decaimento de emissão (Figura 50), o qual foi ajustado ($r^2 > 0,95$) por uma equação monoexponencial fornecendo os parâmetros cinéticos correspondentes, incluindo a constante de velocidade observada (k_{obs}^1). Deve se especificar que, durante o texto, ao se fazer menção a alguma [carbonato] qualquer, na verdade, está se fazendo referência à concentração total de espécies de carbonato presentes no meio, sejam elas hidrogenocarbonato (HCO₃⁻) ou bicarbonato (CO₃²⁻).

Figura 50: Exemplo do perfil cinético de emissão de luz para a reação peróxi-oxalato em tampão carbonato. 25 °C, pH = 10,4 ; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H₂O₂ 25 mmol L⁻¹; carbonato 100 mmol L⁻¹; FLU 0,1 mmol L⁻¹. A linha cheia representa o ajuste de decaimento exponencial de ordem, com $r^2 = 0,97$.

Estudou-se o efeito do pH na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H₂O₂, em um meio tamponado com carbonato de potássio, utilizando FLU como ativador. Foram registrados os perfis cinéticos de emissão dos quais se obtiveram os parâmetros I_0 , k_{obs}^{-1} e, das áreas de emissão total, Φ_{CL} (Tabela 25). Observou-se uma dependência não-linear de k_{obs}^{-1} com o pH do meio, partindo-se de um meio tamponado de pH = 9,4 até um valor de pH = 11,2, quase uma unidade de pH acima do $\text{pK}_{\text{a}2}$ do tampão (Figura 51). Os valores de k_{obs}^{-1} aumentaram mais de uma ordem de grandeza do menor valor de pH para o maior. Também se notou um aumento do rendimento Φ_{CL} com a crescente alcalinidade do meio (Figura 51), acompanhando o aumento em I_0 para maiores valores de pH (Tabela 25), entretanto, tal aumento em Φ_{CL} foi de apenas quatro vezes do menor valor de pH para o maior. Um maior rendimento de emissão do sistema foi obtido ao se efetuar os experimentos em pH acima ao valor de $\text{pK}_{\text{a}2}$ do tampão carbonato, entretanto, em tal condição, os valores de k_{obs} são muito altos, o que resulta em cinéticas com tempo de meia-vida menores do que 40 ms. Tal cinética, *a priori*, é muito rápida para se garantir a total mistura dos reagentes por agitação magnética, quando da adição dos

mesmos com microseringa, sendo que o mais adequado seria a utilização de um aparato de fluxo interrompido (*stopped-flow*).

Tabela 25: Efeito da pH na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^{-1}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO com H_2O_2 em tampão carbonato 100 mmol L^{-1} .

pH	$I_0 \times 10^{12}$ (E s^{-1})	k_{obs}^{-1} (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^6$ (E mol^{-1}) ^a
9,4	$0,5 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,4$	$0,9 \pm 0,5$
10,0	$1,1 \pm 0,9$	5 ± 2	$0,8 \pm 0,6$
10,4	$1,8 \pm 0,4$	8 ± 1	$1,2 \pm 0,3$
10,6	$5,4 \pm 2,0$	14 ± 1	$1,3 \pm 0,4$
11,2	31 ± 2	30 ± 6	$3,3 \pm 0,3$

A 25°C ; TCPO $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 25 mmol L^{-1} ; FLU $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; médias de sete réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

Figura 51: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^{-1}) e do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com o pH.

Tentou-se utilizar um sistema de injeção com fluxo interrompido *HI-TECH Scientific SFA-20 Rapid Kinetics Accessory*, contudo, visto o reduzido tamanho da cela onde ocorre a mistura dos reagentes, de $200 \mu\text{L}$, em contraste com os $3,0 \text{ mL}$ utilizados com a aplicação de uma cubeta de fluorescência, as intensidades de emissão obtidas foram muito reduzidas, fornecendo uma relação sinal/ruído inadequada para a aplicação de tal aparato nos estudos cinéticos desejados. Além disso, a limpeza do sistema de injeção é muito mais complicada do que a simples

lavagem de uma cubeta, o que reduz ainda mais a reprodutibilidade de um sistema que apresenta baixa intensidade de emissão. Portanto, optou-se por conduzir os experimentos de emissão do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso com um pH = 10,4, exatamente dentro da região de tamponamento do tampão carbonato, de pH = $10,3 \pm 1,0$. Logo, todos os ensaios cinéticos apresentados a seguir, de variação da concentração de H_2O_2 ou do tampão carbonato, foram efetuados em pH = 10,4, sempre se medindo o pH da solução na cubeta antes e depois da aquisição do perfil cinético de emissão.

Estudou-se inicialmente o efeito da concentração do tampão carbonato na reação de TCPO com H_2O_2 , no meio tamponado em pH = 10,4, com FLU como ativador, registrando-se os perfis cinéticos de emissão dos quais se obtiveram os parâmetros I_0 , k_{obs}^{-1} e, das áreas de emissão total, Φ_{CL} (Tabela 26). Observou-se que a [carbonato] do tampão não influenciou na constante k_{obs}^{-1} de velocidade de reação (Figura 52), podendo-se extrair uma média de $k_{\text{obs}}^{-1} = 0,9 \pm 0,1$; $2,5 \pm 0,7$ e $2,7 \pm 0,6 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para as concentrações de H_2O_2 de 2,0; 10 e 40 mmol L^{-1} . Não foi possível se observar diferenças significativas entre os valores médios de k_{obs}^{-1} obtidos nas duas maiores $[\text{H}_2\text{O}_2]$ fixadas, entretanto, ambas foram maiores do que o valor obtido em H_2O_2 2,0 mmol L^{-1} . Da mesma forma, o rendimento quântico de emissão da reação pareceu não variar com a [carbonato] do meio, fornecendo médias de $\Phi_{\text{CL}} = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-7}$; $(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-7}$ e $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-7} \text{ E mol}^{-1}$, respectivamente, para H_2O_2 2,0; 10,0 e 40,0 mmol L^{-1} (Figura 52). Deve-se chamar a atenção para os altos desvios padrão associados às medidas de I_0 (Tabela 26), o que também reflete em altos desvios padrão nos valores do rendimento de emissão

Φ_{CL} . Em parte, esses altos desvios padrão podem ser atribuídos à natureza das cinéticas registradas, extremamente rápidas, sendo que uma diferença de 0,1 s na determinação do início do perfil temporal de emissão leva a uma diferença grande na intensidade inicial registrada.

Tabela 26: Efeito da [carbonato] na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da reação de TCPO com H_2O_2 em tampão carbonato (pH = 10,4).

[H_2O_2] (mmol L ⁻¹)	[carbonato] (mmol L ⁻¹)	$I_0 \times 10^{14}$ (E s ⁻¹)	k_{obs}^{-1} (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^7$ (E mol ⁻¹) ^a
2,0 ^b	20	7,0 ± 2,0	0,9 ± 0,2	2,50 ± 0,70
	50	6,0 ± 1,0	1,1 ± 0,1	1,90 ± 0,20
	70	6,7 ± 0,7	1,0 ± 0,1	2,30 ± 0,40
	100	4,9 ± 0,6	0,8 ± 0,1	2,00 ± 0,20
	130	7,0 ± 4,0	0,9 ± 0,2	2,30 ± 1,00
10 ^c	20	8,0 ± 2,0	2,8 ± 0,9	1,50 ± 0,20
	50	7,0 ± 1,0	3,4 ± 0,5	1,23 ± 0,06
	70	8,0 ± 4,0	2,5 ± 0,6	1,00 ± 0,40
	100	11,0 ± 3,0	2,0 ± 0,6	1,80 ± 0,50
	130	8,0 ± 2,0	2,7 ± 0,2	1,90 ± 0,30
40 ^d	20	6,0 ± 0,6	2,2 ± 0,9	0,9 ± 0,2
	50	7,3 ± 0,2	2,9 ± 0,7	0,83 ± 0,06
	70	8,8 ± 0,2	3,0 ± 0,5	1,0 ± 0,1
	100	8,3 ± 0,4	2,8 ± 0,7	1,0 ± 0,3
	130	8 ± 1	2,4 ± 0,3	1,1 ± 0,2

A 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; H_2O_2 indicada na tabela; FLU 0,1 mmol L⁻¹; médias de sete réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209). Valores de pH médio antes e depois das cinéticas, considerando-se todas as réplicas estudadas: ^b10,41 ± 0,02 e 10,43 ± 0,02; ^c10,42 ± 0,01 e 10,43 ± 0,02; ^d10,40 ± 0,01 e 10,40 ± 0,02.

Figura 52: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^{-1}) e do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [carbonato]. As concentrações indicadas nas figuras correspondem as três [H_2O_2] fixadas utilizadas durante o ensaio cinético.

Também se estudou o efeito da concentração de H_2O_2 na sua reação com TCPO, em um meio tamponado em $pH = 10,4$ com carbonato de potássio em concentrações de 20, 50 e 100 $mmol\ L^{-1}$ e FLU como ativador. Foram registrados os perfis cinéticos de emissão dos quais se obtiveram os parâmetros I_0 , k_{obs}^1 e, das áreas de emissão total, Φ_{CL} (Tabela 27). De forma a se calcular a quantidade de espécies desprotonadas de H_2O_2 , na forma da base conjugada HO_2^- , foi considerado o equilíbrio das espécies envolvidas na formação da mesma. Do valor de $pK_a = 11,6$ do peróxido de hidrogênio,¹¹² obteve-se o valor de $K_a = 2,51 \times 10^{-12}$; a $[H_3O^+] = 3,98 \times 10^{-11}\ mol\ L^{-1}$ pôde ser obtida do $pH = 10,4$ no qual se realizou o estudo cinético:

Considerando-se que a concentração de peróxido no equilíbrio, $[H_2O_2]$, equivale à concentração inicial total de H_2O_2 adicionado ao meio ($[H_2O_2]_i$) subtraindo-se $[HO_2^-]$, obtém-se que $[H_2O_2] = [H_2O_2]_i - [HO_2^-]$ e, portanto, substituindo-se os termos com valores conhecidos e se isolando $[HO_2^-]$, calcula-se a concentração dessa base conjugada (Equação 5):

$$[HO_2^-] = \frac{[H_2O_2]_i (2,51 \times 10^{-12})}{(4,23 \times 10^{-11})}$$

Equação 5

Tabela 27: Efeito da $[H_2O_2]$, relacionada à $[HO_2^-]$, na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^1) e no rendimento de quimiluminescência (Φ_{CL}), da sua reação com TCPO em tampão carbonato (pH = 10,4).

[carbonato] (mmol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	[HO ₂ ⁻] x 10 ⁴ (mol L ⁻¹) ^a	$I_0 \times 10^{14}$ (E s ⁻¹)	k_{obs}^1 (s ⁻¹)	$\Phi_{CL} \times 10^7$ (E mol ⁻¹) ^b
20 ^c	0,1	0,06	0,7 ± 0,3	0,60 ± 0,10	0,36 ± 0,05
	0,2	0,12	1,2 ± 0,1	0,65 ± 0,07	0,61 ± 0,02
	0,5	0,30	3,5 ± 0,3	0,86 ± 0,04	1,40 ± 0,20
	1,0	0,60	8,0 ± 1,0	0,90 ± 0,20	2,70 ± 0,10
	2,0	1,2	14,0 ± 4,0	1,30 ± 0,20	3,60 ± 0,80
	3,0	1,8	17,0 ± 4,0	1,50 ± 0,40	3,90 ± 0,50
	4,0	2,4	25,0 ± 6,0	1,70 ± 0,20	4,60 ± 0,60
	5,0	3,0	37,0 ± 5,0	2,08 ± 0,05	5,90 ± 1,00
	8,0	4,8	42,0 ± 9,0	2,60 ± 0,30	5,40 ± 0,80
	10	5,9	56,0 ± 8,0	2,98 ± 0,06	6,20 ± 0,80
50 ^d	0,1	0,06	0,12 ± 0,01	1,2 ± 0,2	0,33 ± 0,03
	0,2	0,12	0,25 ± 0,02	1,4 ± 0,3	0,60 ± 0,08
	0,5	0,30	0,50 ± 0,20	1,5 ± 0,5	1,10 ± 0,20
	2,0	1,2	2,00 ± 0,80	1,6 ± 0,4	3,80 ± 0,60
	4,0	2,4	3,20 ± 0,40	2,3 ± 0,3	4,60 ± 0,70
	6,0	3,6	3,60 ± 0,50	3,3 ± 0,5	3,60 ± 0,20
	8,0	4,8	4,10 ± 0,60	4,1 ± 0,5	3,30 ± 0,30
100 ^e	1,0	0,6	2,30 ± 0,07	0,99 ± 0,07	0,77 ± 0,02
	2,0	1,2	3,3 ± 0,2	1,26 ± 0,02	0,86 ± 0,06
	4,0	2,4	5 ± 1	0,9 ± 0,2	1,8 ± 0,4
	6,0	3,6	8,2 ± 0,8	1,4 ± 0,3	1,9 ± 0,2
	8,0	4,8	10,1 ± 0,4	1,5 ± 0,2	2,22 ± 0,08
	10	6,0	24 ± 4	2,2 ± 0,6	3,6 ± 0,6
	15	9,0	19 ± 2	2,48 ± 0,06	2,5 ± 0,3
	20	12	10,5 ± 0,3	3,71 ± 0,07	0,93 ± 0,03
	25	15	14 ± 1	4,2 ± 0,7	1,1 ± 0,1
	30	18	11 ± 1	4,7 ± 0,4	0,77 ± 0,09
	35	21	7 ± 1	5,7 ± 0,4	0,4 ± 0,2
	40	24	6 ± 3	6,5 ± 0,7	0,3 ± 0,1

Tampão carbonato nas concentrações indicadas na tabela, a 25 °C; TCPO 0,1 mmol L⁻¹; FLU 0,1 mmol L⁻¹; médias de sete réplicas. ^aConcentração calculada como descrito acima. ^bDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209). Valores de pH médio antes e depois das cinéticas, considerando-se todas as réplicas estudadas: ^c10,40 ± 0,01 e 10,41 ± 0,02; ^d10,43 ± 0,01 e 10,45 ± 0,02; ^e10,41 ± 0,02 e 10,43 ± 0,02.

Foi observada uma dependência de k_{obs}^1 com a $[HO_2^-]$, para todas as [carbonato] averiguadas de 20, 50 e 100 mmol L⁻¹ (Figura 53). Os ajustes lineares dos valores de k_{obs}^1 em função da $[HO_2^-]$ forneceram constantes de velocidade unimoleculares $k_{h(1)} = 0,73 \pm 0,04$; $1,2 \pm 0,1$ e $0,6 \pm 0,1$ s⁻¹ e constantes de velocidade bimoleculares $k_{p(2)} = (3,9 \pm 0,1) \times 10^3$; $(5,9 \pm 0,4) \times 10^3$ e $(2,42 \pm 0,07) \times 10^3$ L mol⁻¹ s⁻¹, respectivamente, para as concentrações fixadas de tampão carbonato de 20, 50 e 100 mmol L⁻¹ (Figura 53).

Figura 53: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) com a $[\text{HO}_2^-]$, na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão carbonato ($\text{pH} = 10,4$). Os valores de k_{obs}^1 foram ajustados linearmente, $[\text{carbonato}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$: $k_{\text{h}(1)} = (7,3 \pm 0,4) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{p}(2)} = (3,9 \pm 0,1) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,987$; $[\text{carbonato}] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$: $k_{\text{h}(1)} = 1,2 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{p}(2)} = (5,9 \pm 0,4) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,972$; $[\text{carbonato}] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$: $k_{\text{h}(1)} = (6 \pm 1) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{\text{p}(2)} = (2,42 \pm 0,07) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $r = 0,991$.

Da dependência do rendimento de emissão Φ_{CL} com a $[\text{HO}_2^-]$, observou-se que para a menor $[\text{carbonato}]$ utilizada os valores de Φ_{CL} aumentaram com a $[\text{HO}_2^-]$ até um ponto em que passaram a permanecer em um máximo relativamente constante (Figura 54). Ao contrário, para as maiores $[\text{carbonato}]$, os valores de Φ_{CL} primeiramente aumentaram com o incremento da $[\text{HO}_2^-]$ para depois diminuir à medida que a concentração do peróxido aumentava (Figura 54), sugerindo que outro processo em competição ao caminho que leva à quimiluminescência passa a ser o principal em maiores $[\text{HO}_2^-]$. Tal diminuição foi observada, principalmente em carbonato 100 mmol L^{-1} , uma vez que o intervalo de $[\text{HO}_2^-]$ estudado foi maior.

Figura 54: Dependência do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a $[HO_2^-]$, na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão carbonato (pH = 10,4). As concentrações indicadas nas figuras correspondem as três [carbonato] fixadas utilizadas durante o ensaio cinético.

Também se estudou o efeito da concentração de fluoresceína (FLU, utilizada como ativador) na reação de TCPO com H_2O_2 em um meio tamponado com carbonato de potássio (pH = 10,4). Foram registrados os perfis cinéticos de emissão dos quais se obtiveram os parâmetros I_0 , k_{obs}^{-1} e, das áreas de emissão total, Φ_{CL} (Tabela 28). Não foi observada dependência de k_{obs}^{-1} com a [FLU] (Figura 55), obtendo-se um valor médio de $k_{obs}^{-1} = 0,93 \pm 0,07$ s $^{-1}$. Para o rendimento de emissão Φ_{CL} foi observada certa dependência com a [FLU] (Tabela 28).

Tabela 28: Efeito da [FLU] na intensidade máxima de emissão (I_0), na constante de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^1) e nos rendimentos de quimiluminescência (Φ_{CL}) e formação de estados excitados singlete (Φ_{S}), na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão carbonato 20 mmol L^{-1} ($\text{pH} = 10,4$).

[FLU] (mmol L^{-1})	$I_0 \times 10^{14}$ (E s^{-1})	k_{obs}^1 (s^{-1})	$\Phi_{\text{CL}} \times 10^7$ (E mol^{-1}) ^a	$\Phi_{\text{S}} \times 10^7$ (E mol^{-1}) ^b
0,1	$0,6 \pm 0,1$	$0,90 \pm 0,20$	$2,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$
0,2	$0,7 \pm 0,1$	$0,84 \pm 0,08$	$2,4 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$
0,4	$1,2 \pm 0,2$	$1,00 \pm 0,20$	$3,9 \pm 0,5$	$4,1 \pm 0,5$
0,6	$1,5 \pm 0,4$	$1,00 \pm 0,30$	$4,4 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,5$
0,8	$1,1 \pm 0,3$	$0,90 \pm 0,20$	$4,5 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,4$
1,0	$1,4 \pm 0,1$	$0,96 \pm 0,08$	$4,7 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,3$

A 25°C ; TCPO $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; H_2O_2 $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$; médias de três réplicas. ^aDeterminado pelas simulações até intensidade zero de emissão (ver Parte Experimental, p. 209).

^bEquação 21, p. 209, onde $\Phi_{\text{FL}} = 0,95$, determinado pelo método relativo (ver Parte Experimental, p. 205). Valores de pH médio antes e depois das cinéticas, considerando-se todas as réplicas estudadas: $10,42 \pm 0,01$ e $10,42 \pm 0,02$.

Figura 55: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}^1) com a [FLU], na reação de TCPO com H_2O_2 em tampão carbonato ($\text{pH} = 10,4$). Obteve-se como valor médio de $k_{\text{obs}}^1 = (9,3 \pm 0,7) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Da relação duplo-recíproco (ver referência 23 e discussão na p. 121) entre os valores de rendimento quântico de formação de estados excitados singlete (Φ_{S} , Tabela 28) e a [FLU] (Figura 56), obteve-se, do coeficiente linear do ajuste, o rendimento Φ_{S} na concentração infinita de ACT, $\Phi_{\text{S}}^{\infty} = (5,4 \pm 0,2) \times 10^{-7} \text{ E mol}^{-1}$ e, do coeficiente angular, a relação entre as constantes de velocidade bimolecular catalisada (k_{CAT}) e unimolecular (k_{D}) da decomposição do Intermediário de Alta Energia (IAE), $k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}} = (6,6 \pm 0,2) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1}$, para esta reação de TCPO com H_2O_2 em um meio aquoso tamponado com carbonato em $\text{pH} = 10,4$.

Figura 56: Gráfico duplo-recíproco $1/\Phi_S$ vs. $1/FLU$, para a reação de TCPO com H_2O_2 em tampão carbonato em $pH = 10,4$. Valores ajustados linearmente: intercepto = $(1,9 \pm 0,5) \times 10^6 \text{ mol E}^{-1}$, coeficiente angular = $(2,8 \pm 0,1) \times 10^2 \text{ mol}^2 \text{ L}^{-1} \text{ E}^{-1}$; $r = 0,994$.

4 Discussão

4.1 Preparação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**)

A rota sintética para obtenção da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) (Esquema 15) foi adaptada de trabalhos da literatura, que relatam a preparação da correspondente 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**)^{113,114} e da *spiro*-adamantil-1,2-dioxetanona (**5c**),¹⁰⁹ sendo que ambas também foram preparadas por nosso grupo de pesquisa.¹⁰⁷ De maneira geral, a preparação de 1,2-dioxetanonas pode ser alcançada através da ciclização de um α -hidroperóxido ácido com dicitclohexilcarbodiimida (DCC).

Esquema 15: Síntese da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) através da ciclização do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano (**17**) por DCC, este preparado por uma reação de α -litação e subsequente oxidação do ácido ciclopentanocarboxílico.

Logo, para a síntese de 1,2-dioxetanonas através desse método, é necessário que se prepare e purifique tal precursor α -hidroperóxido ácido, uma tarefa que está longe de ser trivial. Por exemplo, α -hidroperóxidos ácidos tendem a descarboxilar por catálise por ácido ou base, segundo o mecanismo de fragmentação de Grob (Esquema 16).¹¹⁵ É imprescindível que haja um rigoroso controle da temperatura de reação e que sejam utilizados reagentes de alto grau de pureza, bem como solventes anidros e livres de contaminação por metais pesados. O preparo de α -hidroperóxidos ácidos por uma α -litação/oxidação do ácido carboxílico correspondente apresenta, de maneira geral, rendimentos acima de 50%.^{107,109-114}

Esquema 16: Fragmentação de Grob de α -hidroperóxi ácidos, catalisada por base ou ácido.

O 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano (**17**) foi preparado a partir do ácido ciclopentanocarboxílico, utilizando-se diisopropil amideto de lítio (LDA) gerado *in situ*, para que se formasse o diânion correspondente (Esquema 15). Após a formação do diânion, deve se retirar toda a diisopropilamina gerada como ácido conjugado do LDA, para que a mesma não decomponha o peróxido a ser preparado. Utilizou-se pressão reduzida (5 mmHg) e intensa agitação magnética para se evaporar a amina juntamente com o solvente. O resíduo sólido que permaneceu no balão, contendo o sal de lítio do diânion, foi ressuspendido novamente com THF e adicionado a uma solução de THF saturada com O_2 , reagindo por no mínimo mais 2 h além do tempo de adição da solução, e sempre com a temperatura do sistema em $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Com o término da reação, adicionou-se uma solução aquosa de HCl, com o intuito de se formar o α -hidroperóxido ácido protonado, que foi extraído a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ da fase aquosa com éter dietílico. A purificação cuidadosa por recristalização em pentano forneceu **17** na forma de cristais incolores, com rendimentos de 50 a 80%. A estrutura do peróxido obtido foi elucidada através dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , sendo que os deslocamentos químicos observados foram próximos aos determinados para outros derivados de α -hidroperóxi ácidos.¹⁰⁷ O deslocamento

químico de 9,51 ppm atribuído aos hidrogênios ácidos OOH e CO₂H de **17** corresponde ao encontrado para os equivalentes dos α-hidroperóxi ácidos derivados dimetila (9,51 ppm) e *spiro*-adamantila (11,0 e 11,2 ppm).¹⁰⁷ O carbono *spiro* de **17**, em 93,38 ppm, possui um deslocamento próximo ao carbono *spiro* correspondente do derivado *spiro*-adamantila (88,0 ppm);¹⁰⁷ o carbono carboxílico de **17**, em 180,64 ppm, aparece em 180,3 ppm para o derivado *spiro*-adamantila e em 172,9 ppm para o análogo dimetila.¹⁰⁷

A manipulação de α-hidroperóxidos ácidos isolados na forma sólida é complicada, uma vez que os mesmos são higroscópicos e se decompõem termicamente ou pela ação de ácidos e bases. Observou-se que em 25 °C e sob atmosfera aberta cristais de **17** decompõem, liquefazendo-se acompanhados de emissão de gás em poucos segundos. Mesmo em um frasco fechado, sob atmosfera de argônio, foi possível se notar a decomposição do sólido em temperaturas acima de 5 °C. Para se obter com sucesso os espectros de RMN de ¹H e ¹³C, a aquisição do experimento teve que ser realizada a -40 °C. A observação de manchas peroxídicas por CCD, reveladas com KI aquoso (R_f = 0,4, SiO₂, Hex/EtOAc = 1:1), somente foi possível se conduzindo a cromatografia em uma cuba armazenada dentro de uma câmara com gelo seco. Em temperatura ambiente, o peróxido decompõe na placa.

Após a obtenção do peróxido **17**, a próxima etapa envolveu a ciclização do mesmo para formar a correspondente 1,2-dioxetanona **5d**, utilizando-se *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC, Esquema 15). Visto a labilidade frente à reação com nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases e solventes próticos de α-hidroperóxidos ácidos e 1,2-dioxetanonas, o reagente para se realizar a ciclização deve ser eficiente e

reagir rapidamente e em baixa temperatura (entre -40 e -30 °C). Averiguou-se a formação de **5d** por CCD ($R_f = 0,7$, em SiO_2 , CH_2Cl_2) em baixa temperatura, assim como o consumo de **17** ($R_f = 0$, em SiO_2 , CH_2Cl_2). Deve-se mencionar neste ponto que é evidente o ganho de estabilidade térmica mudando-se de dimetila para ciclopentila o substituinte do anel da 1,2-dioxetanona: a observação da mancha peroxídica por CCD da 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**) não ocorreu, mesmo este ensaio sendo realizado em temperatura reduzida, com a cuba contendo solvente dentro de uma câmara com gelo seco.¹⁰⁷

Na temperatura em que se realizou a reação de ciclização de **17** para **5d**, -30 °C, o derivado de uréia formado pela reação com DCC precipitou, o que facilitou a purificação do produto e evitou a decomposição catalisada da 1,2-dioxetanona. Segundo o mecanismo postulado para essa reação de desidratação de α -hidroperóxidos ácidos,¹¹⁶ uma protonação torna o DCC ativado para o ataque nucleofílico pelo grupo carboxilato. Em seguida, há uma transferência de próton intramolecular, que transforma o derivado de uréia formado em um bom grupo de partida (Esquema 17).

Esquema 17: Mecanismo sugerido para a desidratação de α -hidroperóxidos ácidos para a formação de 1,2-dioxetanonas utilizando-se DCC.

A purificação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) deve ser feita imediatamente após o término da reação, dada a sua susceptibilidade de decompor no meio reacional. Empregou-se o mesmo procedimento de isolamento utilizado para a obtenção de **5b** que, por ter baixo peso molecular e ser relativamente volátil, foi isolada juntamente com o CH₂Cl₂ da reação por uma destilação *bulb-to-bulb*.¹⁰⁷ A 1,2-dioxetanona **5d** possui somente dois átomos de carbonos a mais de diferença no peso molecular em relação a **5b**, o que permitiu que também se isolasse este peróxido por tal método. Ao se efetuar um CCD do destilado obtido, pode-se notar a presença de **5d**, e somente dela, com um rendimento de 1,2% ao final do isolamento.

Para se caracterizar **5d** apropriadamente por RMN de ¹H e ¹³C em baixa temperatura (-40 °C), realizou-se a síntese da mesma diretamente em clorofórmio deuterado, no dia anterior ao experimento de espectroscopia. Devido à baixa concentração de peróxido (em torno de 4 mmol L⁻¹), mesmo alterando-se o procedimento de síntese para que se aumentasse a concentração da solução peroxídica, não foi possível se observar os sinais correspondentes ao carbono carbonílico do anel da 1,2-dioxetanona, que deveria aparecer aproximadamente em 169 ppm.¹⁰⁷ Entretanto, também não se observou o pico que corresponderia ao produto de decomposição de **5d**, a ciclopentanona, em 218,6 ppm. Tal produto de termólise somente foi observado ao se registrar o espectro de RMN ¹³C após o tubo de ressonância contendo a amostra ter sido mantido a 25 °C por alguns minutos, e com um longo tempo de aquisição do espectro. Com tais fatos citados acima e a observação de que se adicionando a solução peroxídica a uma solução de ACT há emissão de luz, conclui-se que se obteve **5d** com sucesso.

4.2 Parâmetros de quimiluminescência da decomposição da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**)

A proposta do mecanismo CIEEL foi muito adequada na tentativa de se explicar a observação de que hidrocarbonetos policondensados aromáticos de baixo potencial de oxidação, chamados de ativadores (ACTs), catalisavam a decomposição de 1,2-dioxetanonas (**5**), sendo que a velocidade de tal processo catalisado era proporcional à concentração do ACT (ver Introdução, p. 32). Entretanto, a redeterminação da eficiência de formação de estados excitados de $\Phi_S < 10^{-3}$ E mol⁻¹ para a decomposição da 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**)^{52,107} e do peróxido de difenoíla (**7**)^{53,66,107} questiona a própria validade do mecanismo CIEEL intermolecular, proposto para racionalizar a formação de tais estados excitados nessas transformações. O rendimento Φ_S determinado recentemente para a decomposição da *spiro*-adamantil-1,2-dioxetanona (**5c**) também se mostrou baixo ($\approx 10^{-2}$ E mol⁻¹), reforçando o que foi observado para os outros derivados.

Aparentemente, isto faz com que os únicos sistemas quimiluminescentes a operarem com alta eficiência sejam o sistema peróxi-oxalato (ver Introdução, p. 37, e Tabela 1, p. 47) e a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos (ver Introdução, p. 43, e Tabela 1, p. 47). Generalizações e racionalizações mecanísticas para o comportamento dessa classe de peróxidos ainda carecem de maior embasamento experimental, o que perfaz um dos objetivos deste trabalho: o estudo da decomposição quimiluminescente da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) inédita.

Contrariamente ao observado para **5b**, a *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) estudada não apresentou uma correlação sistemática entre a constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de ativador, tanto para a reação em

tolueno quanto em EtOAc (Tabela 29). Uma média geral de $k_{\text{obs}} = (8 \pm 2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, considerando-se todos os ACTs estudados, foi obtida para os ensaios realizados em tolueno, a 25 °C. Em EtOAc, a 25 °C, o valor médio foi $k_{\text{obs}} = (2,8 \pm 0,3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, maior por um fator de apenas quatro vezes. Supôs-se que essa não variação de k_{obs} com a [ACT] poderia estar associada à presença do precursor **17** no meio reacional, juntamente com resquícios de DCC, o que levaria à ciclização para **5d** e subsequente reação com o ACT presente no meio. Como a ciclização seria limitante de velocidade em relação ao processo de decomposição por ativador, k_{obs} permaneceria constante independente da natureza e concentração do ACT. Contudo, observou-se que o perfil cinético de emissão de uma solução de **17** na presença de perileno (Figura 6, p. 55) não era equivalente ao de uma solução de **5d**, nas mesmas concentrações; tampouco as intensidades de emissão foram comparáveis. Ademais, a ausência de **17** nas soluções de **5d** utilizadas nos ensaios cinéticos foi constatada previamente à aquisição dos perfis cinéticos através de ensaios por CCD em baixa temperatura.

Tabela 29: Valores médios de k_{obs} da decomposição quimiluminescente de **5d**, na presença de diferentes ACTs e em tolueno e EtOAc.

Solvente	ACT	$k_{\text{obs}} \times 10^4 (\text{s}^{-1})^a$
Tolueno	RUB	$9,0 \pm 1,0$
	PER	$8,0 \pm 0,6$
	DPA	$5,9 \pm 0,4$
	ANT	$7,0 \pm 1,0$
	DBA	13 ± 4
	BPEA	$6,0 \pm 1,0$
EtOAc	RUB	30 ± 10
	PER	25 ± 6

^aValores das Tabelas 2 e 3, p. 54 e 55.

A observação de que k_{obs} não varia com a [ACT] empregada, a princípio, contraria o esperado pelo mecanismo CIEEL proposto (ver Introdução, p. 32), no

qual se postula que uma maior [ACT] promoveria uma maior decomposição da 1,2-dioxetanona pela via catalisada. Entretanto, tal fato também foi observado em um estudo desenvolvido anteriormente no grupo. O derivado *spiro*-adamantila **5c** também não tem uma constante de velocidade de decomposição proporcional à [ACT] empregada (Figura 57),¹⁰⁷ ao contrário do observado, por exemplo, para a dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**), fato esse verificado no mesmo trabalho,¹⁰⁷ bem como em trabalhos anteriores da literatura.^{25,52,53,57,117-120} O emprego de diferentes ativadores na decomposição da *spiro*-adamantil-1,2-dioxetanona (**5c**) também não provocou alteração no valor de k_{obs} , assim como observado neste trabalho (Tabela 29), obtendo-se para a 1,2-dioxetanona **5c** uma média de $k_{\text{obs}} = (1,35 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para cinéticas em tolueno e a 50 °C.

Figura 57: Dependência de k_{obs} com a concentração de RUB, na decomposição dos derivados de 1,2-dioxetanonas dimetila (**5b**), *spiro*-ciclopentila (**5d**) ou *spiro*-adamantila (**5c**). Tolueno, 25 °C (**5b** e **5d**) e 50 °C (**5c**). Dados para **5b** e **5c** da ref. 107.

Tal observação da não variação de k_{obs} com a $[\text{ACT}]$ poderia ser uma evidência de que, de fato, o mecanismo CIEEL não está operando na decomposição quimiluminescente de **5d**. Isto também é característico de sistemas que decomponham por uma via unimolecular, feito 1,2-dioxetanos **4**, onde a formação do estado excitado do ACT ocorre somente por uma transferência de energia. Logo, tal observação indica que talvez **5d** reaja somente por uma via de decomposição unimolecular (Esquema 18, etapas 2, 3 e 4).

Esquema 18: Sequência de reações possivelmente envolvidas na decomposição quimiluminescente da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**).

Entretanto, ao se comparar os valores de I_0 para RUB e DPA em uma mesma concentração de ACT, em tolueno ou EtOAc, nota-se uma diferença de uma ordem de grandeza entre os valores (Tabela 2, p. 54, e Tabela 3, p. 55). Como tais ACTs possuem valores próximos para o rendimento quântico de fluorescência, $\Phi_{\text{FL}} = 0,98$ (RUB) e $0,95$ (DPA),¹²¹ essa diferença de intensidades não pode ser explicada se somente uma mera transferência de energia estiver envolvida na formação de

estados excitados do ACT. Tal observação, na verdade, corrobora com a suposição de que há um processo catalítico envolvido na decomposição da 1,2-dioxetanona **5d** (Esquema 18, etapas 1 e 4), além de uma simples transferência de energia (Esquema 18, etapas 2, 3 e 4).

Apesar dessa evidência de que o processo CIEEL ocorre na decomposição de **5d**, não foi possível se determinar um valor para a constante de velocidade da decomposição catalisada (k_{CAT}) diretamente por uma correlação entre k_{obs} e $[ACT]$. Pode-se supor que, apesar da tendência de **5d** para decompor por uma via catalisada, a eficiência de tal processo deve ser muito pequena – o produto entre k_{CAT} e $[ACT]$ deve ter um valor menor do que k_D . Portanto, a via de decomposição da 1,2-dioxetanona com subsequente transferência de energia ao ACT seria a principal via de consumo da mesma, mas a menos eficiente em termos de emissão de luz. Em adendo, no caso dos peróxidos **5b** e **7**, dados obtidos anteriormente por nosso grupo de pesquisa¹⁰⁷ sugerem que a via catalisada seria muito mais eficiente do que a de quimiluminescência indireta, sendo que para esse peróxidos uma dependência entre k_{obs} e $[ACT]$ é observada e k_{CAT} pode ser obtido diretamente.

Independente da via de formação de estados excitados do ACT na decomposição de **5d**, por transferência de elétron (Esquema 18, etapas 1 e 4) ou de energia (Esquema 18, etapas 2, 3 e 4), o processo de quimiluminescência direta dessa 1,2-dioxetanona (Esquema 18, etapas 2 e 5) contribui muito pouco para a quantidade total de luz emitida, sendo que o valor de Φ_{CL} na ausência de ACT é, no mínimo, uma ordem de grandeza menor do que qualquer rendimento Φ_{CL} na presença de ACT (Tabelas 2 e 3, p. 54 e 55).

Apesar de não ter sido obtido um valor para k_{CAT} diretamente, de gráficos k_{obs} vs. $[ACT]$, um valor relativo para essa constante de velocidade pode ser encontrado pela relação duplo-recíproco $1/\Phi_S$ vs. $1/[ACT]$. Em trabalhos anteriores do grupo,^{23,89} mostrou-se ser possível obter indiretamente uma razão k_{CAT}/k_D , entre k_{CAT} e a constante de velocidade de decomposição unimolecular do peróxido, k_D , através do coeficiente angular de uma correlação duplo-recíproco entre o inverso do rendimento quântico de formação de estados excitados singlete ($1/\Phi_S$) e o inverso da concentração de ativador ($1/[ACT]$) (Equação 6), para uma dada reação quimiluminescente. Tal relação de duplo-recíproco pode ser encontrada aplicando-se a aproximação de estado estacionário para um esquema cinético de reação simples,⁸⁹ e é válido tanto para casos onde o peróxido é um IAE isolável ou não. Considerando-se um mesmo sistema quimiluminescente, para o qual a identidade estrutural do IAE não se altera, e sendo mantida constante a sua concentração, ou as concentrações dos reagentes que levam à sua formação (no caso de um IAE não-isolável), a comparação entre valores de k_{CAT}/k_D obtidos para diferentes ACTs é uma medida indireta de se comparar k_{CAT} .

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

Equação 6

Ainda da relação de duplo-recíproco $1/\Phi_S$ vs. $1/[ACT]$ é obtido o rendimento quântico de formação de estados excitados singlete na concentração infinita de ativador (Φ_S^∞) a partir do coeficiente linear (Equação 6). Tal concentração infinita de ACT é uma condição hipotética, onde se assume que toda e qualquer molécula presente de IAE irá interagir com uma molécula de ACT, levando à decomposição do

peróxido pelo mecanismo CIEEL intermolecular. Ainda, Φ_S^∞ é diretamente proporcional ao rendimento de formação de estados excitados na etapa de retro-transferência de elétron. Em termos mecanísticos, Φ_S pode ser escrito (Equação 11) como possuindo contribuições dos rendimentos de reação para a formação do IAE (Φ_R , Equação 7), do passo de decomposição catalisada (Φ_{CAT} , Equação 8), da etapa de clivagem da ligação C–C (Φ_{CLIV} , Equação 9) e da retro-transferência de elétron eficiente (Φ_{RTE} , Equação 10), tendo em vista o mecanismo proposto para essa transformação (Esquema 19). A explicação que se segue é realizada com base no sistema peróxi-oxalato (Esquema 19), entretanto, a mesma é válida para o caso de IAE isoláveis, como 1,2-dioxetanonas (**5**), sendo que a única diferença é a não inclusão do termo relativo à Φ_R na equação que descreve Φ_S (Equação 11).

O valor de Φ_R mantém-se constante para um mesmo sistema, uma vez que o rendimento da reação não varia se todas as condições reacionais (temperatura, concentração de reagentes, etc.) forem mantidas constantes. Φ_{CLIV} também é constante, dada a natureza unimolecular das etapas que compõem esse rendimento. Dessa forma, $\phi_S = const. \cdot \phi_{CAT} \phi_{RTE}$, e Φ_S passa a ficar dependente somente dos rendimentos da etapa de catálise e retro-transferência de elétron. Agora, na condição hipotética de $[ACT] = \infty$, Φ_{CAT} passa a ter valor unitário ($\Phi_{CAT} = 1$) e, portanto, obtém-se que $\phi_S^\infty = const. \cdot \phi_{RTE}$, demonstrando que Φ_S^∞ é diretamente proporcional ao rendimento da etapa de retro-transferência de elétron.

$$\phi_R = \text{const.}$$

Equação 7

$$\phi_{CLIV} = \frac{k_{CLIV}}{k_{CLIV} + k_{ESC}} = \text{const.}$$

Equação 8

$$\phi_{CAT} = \frac{k_{CAT}[ACT]}{k_D + k_{CAT}[ACT]}$$

Equação 9

$$\phi_{RTE} = \frac{k_{RTE}}{k_{RTE} + k'_{RTE} + k'_{ESC}}$$

Equação 10

$$\phi_S = \phi_R \phi_{CLIV} \phi_{CAT} \phi_{RTE}$$

Equação 11

Esquema 19: Etapas envolvidas na transformação peróxi-oxalato, pelo mecanismo CIEEL intermolecular, e seus rendimentos respectivos.

De gráficos de duplo-recíproco entre Φ_S e a $[ACT]$, para a decomposição de **5d** por ativadores em tolueno e EtOAc (Figuras 58 e 59, respectivamente), obtiveram-se os valores de Φ_S na concentração infinita de ativador, Φ_S^∞ (Tabela 30) e o valor respectivo do rendimento quântico de quimiluminescência nessas condições (Φ_{CL}^∞). As correlações duplo-recíprocas foram efetuadas para todos os ACTs e a partir das correlações lineares correspondentes foram determinados os valores de Φ_S^∞ e k_{CAT}/k_D (Tabela 30).

Figura 58: Gráficos duplo-recíprocos $1/\Phi_S$ vs. $1/ACT$, para a decomposição quimiluminescente de **5d** por vários ACTs, em tolueno.

Figura 59: Gráficos duplo-recíprocos $1/\Phi_S$ vs. $1/ACT$, para a decomposição quimiluminescente de **5d** por RUB e PER, em EtOAc.

Tabela 30: Valores de Φ_S^∞ e da relação k_{CAT}/k_D para a decomposição da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) por vários ACTs.

Solvente	ACT	Φ_S^∞ (E mol ⁻¹)	k_{CAT}/k_D (L mol ⁻¹)
Tolueno	RUB	$(5,2 \pm 0,2) \times 10^{-4}$	$(4,8 \pm 0,4) \times 10^3$
	PER	$(2,6 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,1) \times 10^3$
	DPA	$(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$	$(4,34 \pm 0,06) \times 10^2$
	ANT	$(4,5 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	$(5 \pm 2) \times 10^2$
	DBA	$(1,6 \pm 1,0) \times 10^{-2}$	$(4 \pm 3) \times 10^1$
	BPEA	$(4 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(3 \pm 1) \times 10^1$
EtOAc	RUB	$(4,2 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^3$
	PER	$(2,20 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	$(4,50 \pm 0,04) \times 10^2$

A 25 °C.

A relação entre a constante de velocidade bimolecular do processo de decomposição catalisado (k_{CAT}) e a constante de velocidade unimolecular da decomposição do peróxido (k_D), k_{CAT}/k_D , apresenta uma medida relativa da eficiência catalítica de um dado ACT frente à interação com uma 1,2-dioxetanona, visto que o valor de k_D não varia com a natureza do ativador, dentro de um mesmo sistema experimental. A relação k_{CAT}/k_D foi utilizada, por exemplo, em um trabalho anterior do grupo, para demonstrar o envolvimento de uma transferência de elétron na etapa de quimiexcitação do sistema peróxi-oxalato.²³

Para se determinar o valor de k_{CAT} de uma forma indireta, pode-se utilizar o valor de k_{CAT}/k_D encontrado pela relação duplo-recíproco e se considerar a média obtida para k_{obs} como um valor para k_D (Tabela 31). Como dito acima, uma vez que não foi observada uma dependência entre k_{obs} e [ACT] e se considerando que k_{obs} seja composta por termos em k_D e k_{CAT} (Equação 12), para esse caso pode-se assumir que $k_{obs} \approx k_D$, uma vez que se observou que $k_{CAT}[ACT] \ll k_D$.

$$k_{obs} = k_D + k_{CAT}[ACT]$$

Equação 12

Tabela 31: Rendimentos quânticos de formação de estados excitados singlete na [ACT] infinita (Φ_S^∞) e constante de velocidade bimolecular (k_{CAT}) da reação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) com diversos ACTs, juntamente com algumas propriedades fotofísicas destes.

Solvente	ACT	Φ_{FL}^a	$E_{ox}^{1/2}$ (V vs. SCE) ^b	$\Phi_S^\infty \times 10^3$ ($E \text{ mol}^{-1}$) ^c	k_{CAT} ($L \text{ mol}^{-1} s^{-1}$) ^d
Tolueno	RUB	0,98	0,61	$0,52 \pm 0,02$	$4,8 \pm 0,4$
	PER	0,87	0,88	$0,26 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,08$
	DPA	0,91	1,06	$0,50 \pm 0,05$	$(2,60 \pm 0,04) \times 10^{-1}$
	BPEA	0,84	1,10	4 ± 2	$(1,8 \pm 0,6) \times 10^{-2}$
	ANT	0,30	1,18	$0,45 \pm 0,07$	$(4 \pm 1) \times 10^{-1}$
	DBA	0,094	1,42	16 ± 10	$(5 \pm 4) \times 10^{-2}$
EtOAc	RUB	0,98	0,61	$0,42 \pm 0,03$	$3,8 \pm 0,5$
	PER	0,87	0,88	$0,220 \pm 0,005$	$1,00 \pm 0,01$

^aValores da ref. 121. ^bPotenciais de oxidação de meio-pico anódico retirados da ref. 89; SCE: eletrodos saturados de calomelanos. ^cValores da Tabela 30. ^dDeterminado multiplicando-se os valores de k_{CAT}/k_D (Tabela 30) pelos valores médios de k_{obs} (Tabela 29), assumindo-se que $k_D \approx k_{obs}$.

De acordo com o mecanismo CIEEL (ver Introdução, p. 32), a etapa determinante na formação de estados excitados consiste na transferência inicial de um elétron do ativador para o peróxido, no caso, a 1,2-dioxetanona (Esquema 20, k_{CAT}). Logo, entre outros fatores, quanto mais facilmente oxidável for o ACT, mais rápida será a transferência de elétron. De forma qualitativa, pode se observar que ativadores com um potencial de oxidação $E_{ox}^{1/2}$ menor apresentaram valores maiores da constante bimolecular k_{CAT} (Tabela 31). k_{CAT} 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, segundo a equação de Marcus (Equação 13),^{26-28,51}

Esquema 20: Seqüência CIEEL simplificada para a quimiexcitação de um ACT através da interação com uma 1,2-dioxetanona. Etapas na horizontal são responsáveis pela formação eficiente de estados eletrônicos excitados, enquanto que as etapas na vertical promovem uma redução de tal rendimento.

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

Equação 13

onde; **A**, fator pré-exponencial; **α**, coeficiente de transferência de elétron; **R**, constante geral dos gases ($8,613 \times 10^{-5}$ eV K⁻¹); **T**, temperatura em Kelvin; **E_{ox}**, potencial de oxidação do redutor (ativador); **E_{red}**, potencial de redução do oxidante (peróxido); **e**, carga do elétron; **ε**, constante dielétrica do solvente; e **R₀**, distância entre os íons radicais no estado de transição.

Uma vez que a identidade estrutural da substância a ser reduzida, a 1,2-dioxetanona, não muda com o ACT utilizado, o valor de E_{red} é constante para essa série de resultados (Equação 13). Com isso, obtém-se diretamente uma correlação entre os valores do logaritmo natural de k_{CAT} com o potencial de oxidação E_{ox}^{1/2} dos ACTs (Equação 14).

$$\ln(k_{CAT}) = \ln A + \alpha B - \left(\frac{\alpha}{RT} \right) E_{ox} \quad \text{sendo que,} \quad B = \frac{e^2}{R_0 \epsilon RT} + \frac{E_{red}}{RT}$$

Equação 14

A correlação linear de energia livre entre o potencial de oxidação do ativador e a constante de velocidade catalítica (ln(k_{CAT}) vs. E_{ox}) é de fato observada na decomposição da 1,2-dioxetanona **5d** catalisada pelos ativadores, em tolueno (Figura 60). Do ajuste linear obtém-se um coeficiente de transferência de elétron $\alpha = 0,19 \pm 0,03$, sendo que $\alpha \approx 0,3$ para a maioria dos sistemas clássicos onde o mecanismo CIEEL opera na etapa de quimiexcitação.³⁴ Para o derivado *spiro*-adamantila **5c** um valor de $\alpha = 0,05$ foi determinado;¹⁰⁷ e de medidas cinéticas diretas da etapa catalisada da reação peróxi-oxalato, o único sistema intermolecular de eficiência comprovadamente alta, obteve-se $\alpha = 0,23$.⁹²

Figura 60: Correlação linear de energia livre entre a constante de velocidade catalítica (k_{CAT}) e o potencial de oxidação ($E_{ox}^{1/2}$) do ACT para a reação de **5d** com diversos ACTs em tolueno. O valor associado ao BPEA não foi incluído no ajuste linear; $r = 0,92$.

O coeficiente α está relacionado à extensão com que a transferência de elétron no estado de transição ocorre. Uma vez que a transferência de elétron é endergônica, a mesma deve ocorrer somente se a ligação O–O for distendida.⁶² Com isso, a transferência de elétron inicial é irreversível e ocorre concomitantemente à clivagem da ligação O–O, o que evita que haja uma retro-transferência de elétron exotérmica. Como a quebra da ligação O–O ocorre quase que simultaneamente à transferência de elétron, o valor de α também pode ser considerado uma medida da extensão da clivagem da ligação O–O no estado de transição. Logo, a dependência observada entre k_{CAT} e o potencial de oxidação dos ACTs infere que há a decomposição de um peróxido induzida por uma transferência de elétron intermolecular. Como dito acima, dado um sistema constante (espécie oxidante, solvente, temperatura, etc.), o módulo de k_{CAT} depende apenas do potencial de oxidação do ACT, assim, quanto maior for este potencial, mais facilmente reduzido é o peróxido e maior o valor de k_{CAT} associado ao ativador. Essa dependência

confirmaria a ocorrência de uma transferência de elétron, ou pelo menos o envolvimento de uma transferência de carga, entre os reagentes.^{31,61,62,122}

A constante de decomposição catalisada k_{CAT} pode ser interpretada como o produto entre uma constante de equilíbrio para a formação de um complexo de transferência de carga entre a 1,2-dioxetanona e o ACT (K_{TC}) e uma constante de velocidade de transferência de elétron (k_{TE}) entre essas espécies (Esquema 21). A princípio, dado um mesmo derivado de 1,2-dioxetanona, o valor de K_{TC} deve mudar relativamente à natureza estrutural do ACT. Entretanto, tal mudança deve ser pouco significativa para ativadores que sejam muito próximos estruturalmente. Além disso, se efeitos estéricos associados ao tamanho da molécula de ACT fossem determinantes para o valor de k_{CAT} , RUB não deveria ter um eficiência catalítica tão maior quando comparado com outros ACTs com moléculas relativamente menores, como DPA (Tabela 31). Como observado pela dependência entre k_{CAT} e E_{ox} (Figura 60) e discutido acima, o valor de k_{CAT} está intimamente ligado ao passo de transferência de elétron, k_{TE} , somente. Para derivados de 1,2-dioxetanona com grupos R substituintes diferentes e dado um mesmo ACT, k_{TE} não deve mudar significativamente, uma vez que o potencial de redução de diferentes derivados de 1,2-dioxetanonas não deve variar tanto com o substituinte. Um efeito maior talvez fosse esperado em K_{TC} devido à, hipoteticamente, efeitos estéricos, que teriam um reflexo no valor de k_{CAT} .

Esquema 21: Processos de formação do complexo de transferência de carga (K_{TC}) e de transferência de elétron (k_{TE}), envolvidos na decomposição catalisada de 1,2-dioxetanonas.

Em trabalhos anteriores do grupo,^{23,107} foi observada uma correlação entre $\ln(\Phi_S^\infty)$ e a energia livre liberada na etapa de retro-transferência de elétron com formação de espécies no estado excitado (ΔG^*_{RTE}). Utilizando-se os valores de $E_{\text{ox}}^{1/2}$ dos ACTs (Tabela 31) e o potencial de redução de meio-pico da ciclopentanona ($E_{\text{red}}^{1/2} = -2,82$ V vs. SCE, em acetonitrila),¹¹¹ determinou-se a energia livre liberada na etapa de retro-transferência de elétron do ânion radical da ciclopentanona para o cátion radical dos ACTs, para a formação de espécies no estado fundamental (ΔG_{RTE} , Tabela 32). Considerando-se ainda o valor da energia de estado singlete (E_S) para cada um dos ACTs, calculou-se ΔG^*_{RTE} (Tabela 32). Nota-se que há uma leve tendência de aumento da eficiência de formação de estados excitados à medida que os valores de ΔG^*_{RTE} se tornam mais negativos (Figura 61), de acordo com o observado anteriormente no sistema peróxi-oxalato.²³

Tabela 32: Energia do estado singlete (E_S), energia livre de retro-transferência de elétron levando a produtos nos estados fundamental (ΔG_{RTE}) e excitado singlete (ΔG^*_{RTE}) para vários ACTs.

ACT	ΔG_{RTE} (kJ mol ⁻¹) ^a	E_S (kJ mol ⁻¹) ^b	ΔG^*_{RTE} (kJ mol ⁻¹) ^c
RUB	-331	221	-110
PER	-357	273	-84
DPA	-374	305	-69
BPEA	-378	258	-120
ANT	-386	319	-67

^a $\Delta G_{\text{BET}} = -F[E_{\text{ox}}^{1/2}(\text{ACT}) - E_{\text{red}}^{1/2}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O})]$; $E_{\text{ox}}^{1/2}(\text{ACT})$ da Tabela 31 e $E_{\text{red}}^{1/2}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}) = -2,58$ V, ambos vs. SHE (SCE vs. SHE = +0,24 V). ^bValores da ref. 121 e determinados pelos espectros de absorção e fluorescência do ACT. ^c $\Delta G^*_{\text{BET}} = \Delta G_{\text{BET}} + E_S$.

O valor de Φ_S^∞ significativamente maior apresentado para DBA (Tabela 31) pode ser atribuído ao fato de que este composto é um bom acceptor de energia tripleto. Como o DBA possui seu segundo estado excitado tripleto (T_2) acima do primeiro estado excitado singlete (S_1), o mesmo apresenta cruzamento inter-sistemas inverso (do inglês, *reverse intersystem crossing*) do T_2 para o S_1 .^{46,47} Sendo assim, a transferência de energia tripleto da ciclopentanona formada no T_1

para o T_2 do DBA leva a uma conseqüente população do S_1 deste ativador, por uma transferência proibida triplete-singlete. Com isso, o rendimento quântico Φ_S^∞ , determinado para a decomposição de **5d** por DBA, possui contribuições da decomposição do peróxido via mecanismo CIEEL e também pela transferência de energia triplete na formação do S_1 do DBA, superestimando o número formado de estados excitados singletes emissores de luz. Uma vez que o rendimento de *reverse intersystem crossing* para DBA é próximo de 25%,³⁶ corrigindo-se $\Phi_S^\infty = 1,6 \times 10^{-2}$ E mol⁻¹ para DBA (Tabela 31) por esse valor, obtém-se um rendimento de formação de estados excitados triplete de $6,4 \times 10^{-2}$ E mol⁻¹, em perfeita concordância com o observado para sistemas onde há a formação de estados triplete a partir da decomposição de 1,2-dioxetanos.³⁵

Figura 61: Correlação entre o logaritmo natural de Φ_S^∞ e a energia livre liberada na etapa de retro-transferência de elétron levando a estados excitados (ΔG_{BET}^*), para a reação de **5d** com diversos ACTs em tolueno.

Mesmo tendo em vista a reduzida eficiência catalítica na reação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) com ativadores, pode se afirmar que a mesma está sujeita à decomposição catalisada por transferência de elétron levando à formação de estados eletronicamente excitados, de acordo com o mecanismo CIEEL

intermolecular. Finalizando, pode se observar que, da mesma forma como redeterminado para a reação quimiluminescente do peróxido de difenoíla (**7**) e da 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**), bem como encontrado para a *spiro*-adamantil-1,2-dioxetanona (**5c**), os rendimentos de formação de estados excitados singlete na decomposição catalisada de **5d** são comparativamente baixos, da ordem de 10^{-4} E mol⁻¹ (Tabela 31), tanto em tolueno quanto em EtOAc como solventes. Logo, a decomposição quimiluminescente de tal derivado de 1,2-dioxetanona também constitui um exemplo de baixa eficiência de emissão.

4.3 Efeito da estrutura de 1,2-dioxetanonas na eficiência do mecanismo CIEEL intermolecular

Como abordado na Introdução (p. 47), dúvidas acerca da validade do mecanismo CIEEL intermolecular foram levantadas quando da redeterminação de rendimentos de formação de estados excitados singlete (Φ_S) para dois sistemas que fundamentaram tal mecanismo: a decomposição quimiluminescente ativada do peróxido de difenoíla (**7**) e da 3,3-dimetil-1,2-dioxetanona (**5b**). Dessa forma, a decomposição de derivados de 1,2-dioxetanonas foi reclassificada como de baixa eficiência de emissão (Tabela 1, p. 47), ainda mais quando baixos valores de Φ_S foram determinados para a quimiluminescência catalisada da *spiro*-adamantil-1,2-dioxetanona (**5c**). A exceção dessa classe de peróxidos seria a 1,2-dioxetanodiona (**6**), o mais provável Intermediário de Alta Energia (IAE) do sistema peróxi-oxalato, que apresenta um alto valor de Φ_S e constitui o único exemplo de sistema CIEEL intermolecular de alta eficiência.

Na tentativa de se racionalizar as propriedades quimiluminescentes das 1,2-dioxetanonas **6**, **5b**, **5c** e do derivado inédito *spiro*-ciclopentila (**5d**), serão comparados os valores dos rendimentos Φ_S^∞ e da constante de velocidade bimolecular de catálise (k_{CAT}) da reação desses peróxidos com rubreno (RUB). Em um trabalho anterior do grupo,¹⁰⁷ foram determinados tais parâmetros da decomposição quimiluminescente dos derivados **5b** e **5c** (Tabela 33). Por uma metodologia de adição com retardo do ativador ao meio reacional, em outro trabalho do grupo,⁹² foi possível se obter um valor para k_{CAT} da reação de RUB com **6** através de medidas cinéticas diretas, para o sistema peróxi-oxalato de cloreto de oxalila e H_2O_2 (Tabela 33). Também em outro trabalho estimou-se,²³ através do uso de gráficos de duplo-recíproco, o rendimento Φ_S^∞ para a reação peróxi-oxalato de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com peróxido de hidrogênio catalisada por imidazol, na presença de RUB (Tabela 33).

Observa-se que a presença e o aumento de tamanho do grupo alquílico promove, em primeiro lugar, um aumento da estabilidade térmica da 1,2-dioxetanona frente à decomposição unimolecular, como evidenciado pelo incremento do tempo de meia-vida associado a este fenômeno (Tabela 33). A única 1,2-dioxetanona com decomposição catalisada por transferência de elétron intermolecular com rendimento quântico de formação de estados excitados singlete alto é **6**. Os outros derivados peroxídicos possuem um rendimento Φ_S claramente inferior ao deste intermediário, apesar de que a estrutura do grupo alquílico substituinte, aparentemente, não tem uma influência sistemática sobre Φ_S (Tabela 33).

Tabela 33: Tempo de meia-vida da decomposição unimolecular ($t_{1/2}$), rendimento quântico de formação de estados excitados singlete na concentração infinita de ativador (Φ_S^∞) e constante de velocidade da decomposição catalisada (k_{CAT}) de algumas 1,2-dioxetanonas.

1,2-dioxetanona		$t_{1/2}$ (min)	Φ_S^∞ (E mol ⁻¹)	k_{CAT} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
6	1,2-dioxetanodiona	0,04 ^a	0,68 ± 0,05 ^b	(1,7 ± 0,1) × 10 ⁵ ^c
5b	3,3-dimetil-1,2-dioxetanona	7,7 ^d	(1,0 ± 0,2) × 10 ⁻³ ^e	43 ± 1 ^e
5d	<i>spiro</i> -ciclopentil-1,2-dioxetanona	11,6 ^f	(5,2 ± 0,2) × 10 ⁻⁴ ^g	4,8 ± 0,3 ^g
5c	<i>spiro</i> -adamantil-1,2-dioxetanona	48 ^d	(1,0 ± 0,3) × 10 ⁻² ^h	0,19 ± 0,01 ⁱ

A 25°C, com rubreno, em tolueno (**5b-d**) e EtOAc (**6**). ^aRef. 92, por parâmetros de ativação da decomposição unimolecular; ^bRef. 23, por gráficos duplo-recíproco; ^cRef. 92, por medidas cinéticas diretas; ^dRef. 107, por parâmetros de ativação da decomposição unimolecular; ^eRef. 107, por medidas cinéticas diretas; ^fEste trabalho, estimado pela aproximação $k_{obs} \approx k_D$; ^gEste trabalho, por gráficos duplo-recíproco; ^hRef. 107, por gráficos-duplo recíproco; ⁱRef. 107, por parâmetros de ativação da decomposição catalisada.

Para um mesmo ativador, rubreno, nota-se que o maior valor da constante de velocidade k_{CAT} é obtido na reação com **6**, sendo que k_{CAT} para esse sistema é três ordens de grandeza maior do que o da reação com **5b**. Ainda, é evidente o efeito de redução do valor de k_{CAT} com o aumento do grupo alquílico, fato esse que poderia indicar um pronunciado efeito do impedimento estérico causado pelo substituinte do anel peroxídico no processo de interação do peróxido com o ativador, na etapa de formação do complexo de transferência de carga (Esquema 21, K_{TC}). Isto é assumido com a ressalva de que a velocidade da etapa de transferência de elétron (Esquema 21, k_{TE}) não se altera com a natureza da 1,2-dioxetanona, uma vez que o ACT é mantido constante. Como afirmado anteriormente, visto a relação de k_{CAT} com K_{TC} e k_{TE} (Esquema 21) uma redução na constante de equilíbrio de formação do complexo de transferência de carga, induzida por um efeito estérico, levaria a uma

diminuição da velocidade de decomposição catalisada de diferentes derivados de 1,2-dioxetanona por um mesmo ACT. Pode se afirmar que tal formalização dos resultados aqui apresentados é o primeiro tratamento **qualitativo** e **quantitativo** da reatividade de diferentes derivados de 1,2-dioxetanona frente à decomposição destas com catálise por ativadores, via o mecanismo CIEEL intermolecular.

Poder-se-ia considerar que um maior valor de k_{CAT} deveria refletir em valores mais altos de Φ_{S}^{∞} , visto que uma maior eficiência da reação de decomposição catalisada levaria a um maior consumo do peróxido cíclico pela via de formação de estados excitados do ACT (Esquema 20). Entretanto, k_{CAT} está relacionado somente à primeira etapa de transferência de elétron, sendo que a partir da geração das espécies radicalares há uma série de etapas subsequêntes que não são relacionadas a essa constante bimolecular. Por exemplo, outra etapa crucial para a geração de espécies é a retro-transferência de elétron do resíduo cetônico ânion-radical para o ativador cátion-radical (Esquema 20, k_{RTE}), que não é considerada na medida do valor de k_{CAT} . Como os potenciais de redução de ânions radicais de cetonas ($E_{\text{red}}^{1/2} = -2,84 \text{ V}$ (acetona); $-2,82 \text{ V}$ (ciclopentanona), ambos vs. SCE) são mais negativos do que o observado para o ânion radical de CO_2 ($E_{\text{red}}^{1/2} = -2,44 \text{ V}$ vs. SCE), mais energia é liberada na etapa de retro-transferência com cetonas do que com CO_2 . Logo, não é meramente uma questão de energia que define a eficiência com que a formação de estados excitados ocorre. Talvez uma melhor complexação das espécies durante toda a seqüência CIEEL ocorra na ausência dos grupos alquila. Entretanto, tal afirmação ainda carece de mais resultados experimentais, que poderão ser obtidos futuramente para outros derivados de 1,2-dioxetanonas.

4.4 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato em 1,2-dimetoxietano (DME) e misturas H₂O:DME

Poucos estudos, com ênfase mecanística, têm sido realizados envolvendo o sistema peróxi-oxalato em misturas binárias ou em sistemas micelares aquosos, mesmo esse sendo um importante método quimiluminescente analítico.¹²³⁻¹²⁵ De forma a preencher essa lacuna de conhecimento, almejou-se obter no presente trabalho informações do mecanismo da reação peróxi-oxalato de dois ésteres oxálicos, os oxalatos de bis(2,4,6-triclorofenila) e bis(2,4-dinitrofenila), em meios orgânicos aquosos. Tais informações podem ser de grande valia para futuros estudos mecanísticos dessa transformação quimiluminescente em meios organizados.

Inicialmente, tentou-se utilizar misturas água:acetonitrila. Entretanto, percebeu-se que soluções estoque de H₂O₂ em acetonitrila decompunham com o tempo, além de que misturas dessa natureza formam micro-agregados que influenciam a solubilidade e o comportamento dos solutos.¹²⁶ Logo, optou-se por utilizar 1,2-dimetoxietano (DME), um solvente completamente miscível em água¹²⁷ e que não reage com nenhuma das substâncias empregadas nos ensaios cinéticos de emissão. Em meio aquoso, é sabido que o éster oxálico a ser utilizado sofrerá hidrólise (Esquema 22). Entretanto, espera-se que o fato de que H₂O₂ é mais nucleofílico do que a água, devido ao efeito alfa, aumente o rendimento da via de consumo do éster oxálico por peridrólise (ataque nucleofílico por peróxido), levando à formação de intermediários importantes da reação peróxi-oxalato.

Esquema 22: Hidrólise de derivados arílicos de ésteres oxálicos.

4.4.1 Parâmetros cinéticos e de quimiluminescência da reação peróxi-oxalato em 1,2-dimetoxietano (DME)

De forma a se utilizar 1,2-dimetoxietano (DME) como solvente em ensaios cinéticos de emissão de luz do sistema peróxi-oxalato, foi feita uma caracterização cinética do mesmo. Para tal, estudou-se a reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H_2O_2 catalisada por imidazol (IMI-H), sendo que em trabalhos anteriores do grupo esta reação foi extensivamente estudada em acetato de etila (EtOAc),^{71,72} o mecanismo da mesma foi revelado, assim como determinados os valores de algumas constantes de velocidade.

Mesclando o que já foi abordado sobre tal mecanismo (Esquema 9, p. 38) e sobre a identidade estrutural do Intermediário de Alta Energia (IAE) dessa transformação, a 1,2-dioxetanodiona (Esquema 10, p. 40), irá se discutir novamente, de forma um pouco mais detalhada, as etapas envolvidas na reação peróxi-oxalato (Esquema 23). Na primeira ([1]), o éster oxálico sofre ataque nucleofílico de duas moléculas de IMI-H, formando a 1,1'-oxalildiimidazolida, sendo que o segundo resíduo fenólico é substituído mais rapidamente do que o primeiro. Tal intermediário de catálise nucleofílica, na segunda etapa ([2]), é atacado nucleofilicamente por uma molécula de H_2O_2 , formando um derivado de perácido oxalilimidazólico. Tal derivado cicliza rapidamente, gerando a 1,2-dioxetanodiona ([3]), que ao interagir com o ACT

pelo mecanismo CIEEL intramolecular, na última etapa dessa transformação ([4]), forma estados excitados emissores de luz.

Esquema 23: Reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H_2O_2 , com catálise nucleofílica e básica por imidazol (IMI-H).

Cineticamente, as únicas etapas observáveis são [1] e [2], quando se trabalha com o sistema no arranjo experimental usual. Tal arranjo é o em que o TCPO, reagente limitante, é adicionado à mistura reacional já contendo os outros reagentes (H_2O_2 , base e ACT), para que então se registre o perfil temporal de emissão. Dependendo das concentrações dos reagentes envolvidos, a etapa de ciclização passa a ser a limitante de velocidade, tornando-se observável cineticamente;⁷² ainda, com um arranjo experimental muito específico, que envolve a adição do ACT com um tempo de retardo, a etapa de quimiexcitação também pode ser observada diretamente.¹⁰⁸

No arranjo experimental usual, o perfil temporal de emissão de quimiluminescência da cinética (Figura 7, p. 57) é composto por duas constantes de velocidade observada, associadas ao aumento (k_{obs}^2) e decaimento (k_{obs}^1) da intensidade de emissão. Por ensaios cinéticos onde se variou a concentração de IMI-H (Tabela 4, p. 58), observou-se que k_{obs}^1 possui uma dependência complexa

com a [IMI-H] (Figura 9, p. 59), contendo termos de ordem um e dois na concentração dessa base (Equação 2, p. 59). Obtiveram-se duas constantes de velocidade dessa dependência, uma bimolecular, $k_{1(2)}$, e outra trimolecular, $k_{1(3)}$ (Tabela 34).

Tabela 34: Valores das constantes de velocidade bimolecular ($k_{1(2)}$) e trimolecular ($k_{1(3)}$) na reação de TCPO com H_2O_2 catalisada por IMI-H, obtidas da dependência de k_{obs}^1 com a [IMI-H].

Solvente	$k_{1(2)}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{1(3)}$ (L ² mol ⁻² s ⁻¹)
EtOAc ^a	2,5	$9,0 \times 10^2$
DME ^b	2,6	$1,16 \times 10^3$

^aValores da ref. 72. ^bEste trabalho.

A constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)}$ corresponde ao processo de ataque nucleofílico da molécula de IMI-H ao TCPO (Esquema 23, **[1]**), na etapa em que se forma o intermediário da catálise nucleofílica. Esse processo é auxiliado por uma catálise básica pelo próprio imidazol, refletindo na existência da constante de velocidade trimolecular $k_{1(3)}$, associada ao termo quadrático para a [IMI-H] (Esquema 24). Tal processo de catálise básica é principalmente evidenciado em [IMI-H] mais altas, quando o produto $k_{1(3)}[IMI-H]^2$ passa a ser maior em valor do que $k_{1(2)}[IMI-H]$. Os valores encontrados para essas duas constantes de velocidade se utilizando DME como solvente estão em excelente acordo ao determinado anteriormente, para EtOAc (Tabela 34).

Esquema 24: Ataque nucleofílico do imidazol ao éster oxálico com catálise básica por outra molécula de imidazol, responsável pelo termo quadrático na $[IMI-H]$, originando a constante de velocidade trimolecular $k_{1(3)}$.

A constante de decaimento, k_{obs}^1 , não mostra dependência com a $[H_2O_2]$, de acordo com a atribuição desta constante à primeira etapa da reação peróxi-oxalato, associada à reação do TCPO com IMI-H com a formação do intermediário de catálise nucleofílica. Entretanto, acima de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2O_2 , os valores de k_{obs}^1 mostraram uma dependência linear com a $[H_2O_2]$ (Figura 10, p. 60), sugerindo que acima desta concentração o mesmo passa a reagir diretamente com o reagente limitante, o TCPO, por um ataque nucleofílico direto, com catálise básica pelo imidazol (Esquema 25). Dessa dependência, obteve-se uma constante de velocidade bimolecular $k_{1a(2)} = 0,103 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em DME, sendo que para esse mesmo processo foi obtida $k_{1a(2)} = 0,16 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em EtOAc,⁷² ou seja, valores muito próximos foram encontrados nos dois solventes.

Esquema 25: Ataque nucleofílico direto de H_2O_2 ao TCPO, em altas concentrações do mesmo.

Como mostrado anteriormente,^{71,72} a constante de velocidade de aumento da intensidade de emissão, k_{obs}^2 , está associada à segunda etapa da seqüência mecanística peróxi-oxalato (Esquema 23, **[2]**), à reação do intermediário 1,1'-

oxalildiimidazolidico com peróxido de hidrogênio e formação de um perácido. Esta constante k_{obs}^2 depende tanto da concentração de IMI-H (Tabela 4, p. 58) quanto da de H_2O_2 (Tabela 5, p. 60), indicando que nessa etapa o ataque nucleofílico de uma molécula de H_2O_2 ao intermediário 1,1'-oxalildiimidazolidico é auxiliado por uma catálise básica por IMI-H (Equação 15).

$$k_{obs}^2 = k_{2(3)}[H_2O_2][IMI-H]$$

Equação 15

Das dependências lineares de k_{obs}^2 com a [IMI-H] (Figura 9, p. 59) e a [H_2O_2] (Figura 10, p. 60), foram obtidas as constantes de velocidade bimolecular $k_{2(2)}$, que podem ser transformadas nas constantes de velocidade trimoleculares $k_{2(3)}$ considerando-se a concentração de H_2O_2 que foi mantida fixada durante o ensaio da variação da [IMI-H] e vice-versa (Tabela 35). Novamente se nota uma excelente concordância entre os valores aqui determinados e os da literatura. Ainda, os valores de $k_{2(3)}$ determinados para as duas dependências com os reagentes, IMI-H ou H_2O_2 , diferem somente três vezes, indicando que tais valores de constante de velocidade correspondem à mesma etapa.[†]

Tabela 35: Valores das constantes de velocidade bimolecular ($k_{2(2)}$) e trimolecular ($k_{2(3)}$) na reação de TCPO com H_2O_2 catalisada por IMI-H, obtidas da dependência de k_{obs}^2 com as concentrações de IMI-H e H_2O_2 .

Solvente	Dependência com a	$k_{2(2)}$ ($L\ mol^{-1}\ s^{-1}$)	$k_{2(3)}$ ($L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}$)
EtOAc ^a	[IMI-H]	87	$8,7 \times 10^3$ ^c
	[H_2O_2]	18,6	$1,86 \times 10^4$ ^d
DME ^b	[IMI-H]	66	$6,6 \times 10^3$ ^c
	[H_2O_2]	20	$2,0 \times 10^4$ ^d

^aValores da ref. 71. ^bEste trabalho. Calculado por $k_{2(2)} = k_{2(3)}[X]$, considerando-se $[X] = [H_2O_2] = 10,0\ mmol\ L^{-1}$ ou $[IMI-H] = 1,0\ mmol\ L^{-1}$.

[†] Em um trabalho do grupo,⁷² também se observou que valores mais próximos de $k_{2(3)}$ são encontrados não pela dependência de k_{obs}^2 com a [IMI-H], mas pela dependência de k_{obs}^2 com a [H_2O_2] em diferentes concentrações fixadas de IMI-H e com um termo de ordem dois na [IMI-H].

Com esses estudos cinéticos há fortes evidências de que o mecanismo envolvido na reação peróxi-oxalato de TCPO e H_2O_2 catalisada por IMI-H em DME é o mesmo do que para essa transformação em EtOAc, como seria esperado. Entretanto, resta saber se também a eficiência de formação de estados excitados na última etapa do processo (Esquema 23, **[4]**) é próxima para esses dois solventes. Para tanto, realizou-se ensaios cinéticos dessa transformação quimiluminescente em diferentes concentrações dos ativadores 9,10-difenilantraceno (DPA) e 2,5-difeniloxazol (PPO). Em primeiro lugar, observou-se que as constantes de velocidade k_{obs}^1 e k_{obs}^2 não variaram com a $[\text{ACT}]$ empregada (Tabela 6, p. 61). Uma vez que a molécula de ACT atua somente em uma etapa posterior às etapas limitantes de velocidade dessa reação, quando se utiliza o arranjo experimental usual, tal dependência de fato não é esperada.

Utilizando-se a relação duplo-recíproco entre o rendimento de formação de estados excitados singlete da reação (Φ_S) e a $[\text{ACT}]$ (Figura 12, p. 62), foram determinados valores para Φ_S^∞ , o rendimento Φ_S na concentração infinita de ativador, e para k_{CAT}/k_D , a constante de velocidade relativa para os processos de decomposição catalisada e unimolecular do IAE da transformação (Tabela 36). Uma vez que o mecanismo dessa reação peróxi-oxalato é o mesmo para qualquer um dos dois solventes, e tendo em vista que as constantes de velocidade das duas primeiras etapas do mecanismo possuem valores muito próximos para ambos, assume-se que o rendimento da reação para formar o IAE seja semelhante em DME ou EtOAc. Supondo-se que a estabilidade térmica da 1,2-dioxetanodiona, o IAE, independe da natureza do solvente, os valores próximos de k_{CAT}/k_D em DME ou EtOAc sugerem que a eficiência do passo catalisado é próxima para ambos os solventes, para os

dois ativadores estudados. Os valores de rendimento de formação de estados excitados semelhantes também indicam que a retro-transferência de elétron, que promove a quimiexcitação do ACT (ver p. 41, primeiro parágrafo), é igualmente eficiente tanto em DME como EtOAc como solventes.

Tabela 36: Parâmetros quimiluminescentes para a reação de TCPO e H₂O₂, catalisada por IMI-H, em DME e EtOAc como solventes e na presença de DPA e PPO como ativadores.

ACT	Solvente	$k_{\text{CAT}}/k_{\text{D}} \times 10^{-1}$ (L mol ⁻¹)	$\Phi_{\text{S}}^{\infty} \times 10^3$ (E mol ⁻¹)	$\Phi_{\text{CL}}^{\infty} \times 10^3$ (E mol ⁻¹)
DPA	EtOAc ^a	34 ± 8	60 ± 8	57 ± 8 ^c
	DME ^b	29,7 ± 0,3	18,0 ± 0,5	17,1 ± 0,5 ^c
PPO	EtOAc ^a	9 ± 3	1,3 ± 0,2	0,9 ± 0,1 ^d
	DME ^b	5,29 ± 0,06	1,19 ± 0,05	0,76 ± 0,03 ^e

^aValores da ref. 23. ^bEste trabalho. $\Phi_{\text{FL}} =$ ^c0,94; ^d0,70; ^e0,64.

Logo, com as evidências experimentais coletadas mencionadas acima, afirma-se que 1,2-dimetoxietano (DME) é um solvente adequado para se realizar ensaios quimiluminescentes do sistema peróxi-oxalato. Ainda, o mecanismo dessa transformação pode ser racionalizado como determinado anteriormente para a mesma reação em EtOAc (Esquema 23).^{71,72}

4.4.2 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H₂O₂ catalisada por imidazol em misturas H₂O:DME

Uma vez determinado o mecanismo em DME para a reação peróxi-oxalato do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H₂O₂, catalisada por imidazol (IMI-H), partiu-se para o estudo mecanístico da mesma em misturas aquosas H₂O:DME. As misturas H₂O:DME estudadas foram compostas por 0, 10, 30 e 50% em volume de água, correspondendo a 0, 39, 71 e 85% em mol da mesma. Os experimentos em DME puro (H₂O:DME 0%) foram conduzidos com o intuito de servirem como controle interno, de forma a se comparar os valores de constantes de velocidade obtidos nas

diferentes misturas, uma vez que se viu a necessidade de excluir a possibilidade de haverem dúvidas quanto à qualidade do DME empregado nesses estudos. Sabe-se, entretanto, que a água adicionada ao meio servirá tanto como solvente polar quanto reagente nucleofílico no consumo do éster oxálico.

Primeiramente, observou-se que o incremento da quantidade de água presente no meio, mantidas as concentrações dos outros reagentes inalteradas, causou um aumento das constantes de velocidade k_{obs}^1 e k_{obs}^2 (Figura 13, p. 63 e Tabela 13, p. 74). Ainda, k_{obs}^2 não pôde ser determinada em nenhuma das misturas H₂O:DME, uma vez que o processo de incremento da intensidade de emissão de luz ficou muito rápido nessas condições. Os valores do rendimento de emissão Φ_{CL} , e consequentemente de Φ_{S} , para a reação em DME puro e em uma mistura H₂O:DME 39% (em mol) não se mostraram significativamente diferentes, tanto para DPA quanto para PPO como ativadores (Tabela 13, p. 74). Para PPO em H₂O:DME 85% (em mol), uma redução de uma ordem de grandeza desses rendimentos foi observada em relação ao solvente puro (Tabela 13, p. 74). Tal redução pode ter ocorrido devido a um decréscimo do rendimento da reação em meio aquoso, ou mesmo por conta de uma menor eficiência de formação de estados excitados na etapa de quimiexcitação em meios mais polares.

A dependência de k_{obs}^2 com a [IMI-H], que somente pôde ser determinada para as cinéticas em DME puro (Tabela 7, p. 64), forneceu $k_{2(3)} = 7,0 \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, muito semelhante ao valor visto anteriormente (Tabela 35). Já a constante de velocidade de decaimento de emissão, k_{obs}^1 , mostrou dependência com a [IMI-H] para todas as misturas H₂O:DME (Figura 14, p. 65) e do ajuste dos valores de k_{obs}^1

(Equação 2, p. 59) foram obtidos valores para as constantes de velocidade bi e trimolecular correspondentes (Tabela 37).

Tabela 37: Valores das constantes de velocidade bimolecular ($k_{1(2)}$) e trimolecular ($k_{1(3)}$), obtidas da dependência de k_{obs}^1 com a concentração de IMI-H em diferentes misturas H₂O:DME.

H ₂ O:DME (% em mol)	$k_{1(2)}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{1(3)}$ (L ² mol ⁻² s ⁻¹)	[H ₂ O] (mol L ⁻¹)	$k_{cb(3)}$ (L ² mol ⁻² s ⁻¹) ^a
0	1,8	$1,5 \times 10^3$	0	-
39	11,9	$3,5 \times 10^2$	5,5	2,2
71	23	8×10^2	16,5	1,4
85	48	$1,2 \times 10^3$	27,5	1,7

^aConsiderando-se que $k_{1(2)} = k_{cb(3)}[H_2O]$.

Considerando-se o mecanismo proposto para essa reação em solvente anidro (Esquema 23), observa-se que o incremento da quantidade de água no meio aumentou os valores da constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)}$, que estaria associada à decomposição do TCPO por ataque nucleofílico por imidazol. Supondo-se que a água possa agir como catalisador básico geral nessa etapa, pode se escrever a constante $k_{1(2)}$ como possuindo um termo de [H₂O] associada a uma constante de velocidade trimolecular de catálise básica ($k_{cb(3)}$) (Tabela 37). De fato, dessa forma se obtém um valor médio para $k_{cb(3)} = 1,8 \pm 0,4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para um processo onde o ataque nucleofílico de uma molécula de imidazol ao éster oxálico seria auxiliado por catálise básica pela água, para essa reação peróxi-oxalato em misturas H₂O:DME. Por outro lado, o aumento observado em $k_{1(2)}$ também pode ser entendido simplesmente como um efeito do meio mais polar com o incremento da quantidade de água do meio.

Um valor menor de $k_{1(3)}$ foi observado quando indo de DME puro para misturas aquosas (Tabela 37). Considerando somente as misturas aquosas, notou-se que o aumento da quantidade de água no meio causou um incremento dos valores de $k_{1(3)}$ (Tabela 37). Uma vez que a água pode formar ligações de hidrogênio, não há a

necessidade de catálise por IMI-H durante o ataque nucleofílico do imidazol, como visto acima para o papel da água como catalisador básico geral. Nesse sentido, explica-se a menor importância do termo bimolecular em imidazol quando há água no sistema, que está sempre em excesso molar frente ao IMI-H. Com o aumento da quantidade de água, o valor da constante trimolecular $k_{1(3)}$ aumenta, provavelmente devido a um efeito de polaridade do meio.

Para que o ajuste quadrático fosse satisfatório em misturas H₂O:DME 71 e 85% (em mol), foi necessário se inserir o termo unimolecular $k_{h(1)}$ no mesmo. O ajuste da dependência dos valores de k_{obs}^1 com a [IMI-H] em DME puro e H₂O:DME 39% não necessitou de tal termo. Tal constante de velocidade pode ser entendida como sendo o consumo de TCPO na ausência de IMI-H, seja por hidrólise ou peridrólise. Valores de $k_{h(1)} = (1,5 \pm 0,7) \times 10^{-3}$ e $(1,13 \pm 0,09) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ foram obtidos, respectivamente, para H₂O:DME 71 e 85% (em mol), mostrando que a hidrólise do éster oxálico foi mais proeminente em um meio contendo mais água. Deve-se destacar um ponto importante nessa discussão: está a se assumir que a via principal de decomposição do TCPO é a reação do mesmo com IMI-H. Apesar de ter se observado em H₂O:DME 71 e 85% que há um processo de hidrólise não catalisada por IMI-H que também leva à decomposição do TCPO (reagente limitante), há ainda a possibilidade de que a hidrólise do éster ocorra por catálise básica por IMI-H. De qualquer forma, se há a hidrólise catalisada por IMI-H, a mesma não deve ser a via principal de consumo do TCPO. Tal afirmação pode ser feita tendo em vista o trabalho de Neuvonen sobre a hidrólise do oxalato de bis(4-nitrofenila) (MNPO) em misturas H₂O:acetonitrila,¹²⁸ que quando catalisada por imidazol, ocorre unicamente por um mecanismo onde necessariamente é formado o intermediário de reação 1,1'-

oxalildiimidazoldico. MNPO é um éster oxálico com reatividade similar a de TCPO, logo, pode-se assumir que também nesse caso a hidrólise do éster deve ocorrer após a formação do intermediário 1,1'-oxalildiimidazoldico que, por ventura, é um intermediário comum tanto para a hidrólise do éster quanto para a transformação peróxi-oxalato. Uma evidência adicional é a ausência de dependência da constante de decaimento da intensidade de emissão k_{obs}^{-1} com a $[H_2O_2]$, como será discutido adiante.

Interessante notar que a influência da $[IMI-H]$ nos valores do rendimento quântico de quimiluminescência, Φ_{CL} , foi diferente ao se comparar DME puro com as misturas aquosas (Figura 15, p. 66). Em DME puro, o rendimento Φ_{CL} decresceu com o aumento da $[IMI-H]$, resultado este que também foi observado no estudo dessa reação em EtOAc.⁷¹ Na época, evidenciou-se que o próprio imidazol poderia interagir com a 1,2-dioxetanodiona, em uma espécie de decomposição sem emissão de luz, o que levou à redução do rendimento de emissão. Tal processo também deve estar ocorrendo em DME, uma vez que a região de $[IMI-H]$ considerada neste e naquele trabalho⁷¹ é a mesma. Entretanto, a adição de água no meio fez com que primeiramente os valores de Φ_{CL} aumentassem com o incremento da $[IMI-H]$, para que depois diminuíssem para concentrações ainda maiores dessa base (Figura 15, p. 66). Isso sugere que pelo menos dois processos estão representados na curva de dependência dos valores de Φ_{CL} com a $[IMI-H]$. Tomando-se como exemplo tal dependência em $H_2O:DME$ 85% (em mol), pode-se calcular quanto do éster será consumido por hidrólise neutra ou por ataque nucleofílico por IMI-H. Para $[IMI-H] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, têm-se que $k_{obs}^{-1} = (1,1 \times 10^{-1}) + (48)(2 \times 10^{-4}) + (1,2 \times 10^3)(2 \times 10^{-4})^2 = 1,2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, sendo que desse processo 92% correspondem à hidrólise do éster e

somente 8% à via que leva à formação do intermediário 1,1'-oxalildiimidazolidíco. Realizando-se o mesmo cálculo para as outras [IMI-H], nota-se que à medida que a concentração de base aumenta maior é a proporção de TCPO que foi consumido pela via que leva ao intermediário 1,1'-oxalildiimidazolidíco (Figura 62). Como a formação de tal intermediário é crucial para a via quimiluminescente, à medida que a quantidade do mesmo aumenta, nota-se um incremento dos valores de Φ_{CL} .

Figura 62: Dependência do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a [IMI-H] em uma mistura H₂O:DME 85% (em mol). As porcentagens indicadas são em relação à quantidade de TCPO consumido pela via de hidrólise neutra.

Como a presença de IMI-H também causa uma redução do rendimento de emissão, como visto em DME puro, o aumento da [IMI-H] produz efeitos antagônicos, levando a uma maior formação do intermediário da via quimiluminescente e aumentando a decomposição do IAE formado por uma via sem emissão de luz. Para H₂O:DME 71%, tal efeito da via de hidrólise não é tão pronunciada, sendo que em [IMI-H] = 0,2 mmol L⁻¹ somente 24% do TCPO foi consumido por hidrólise não-catalisada. Em H₂O:DME 39% tal interpretação é ainda menos válida, uma vez que não se observou a decomposição do éster oxálico por hidrólise neutra. Entretanto, os valores de Φ_{CL} estão associados ao processo reacional todo e não somente à primeira etapa do mecanismo. Por mais que não se

possa racionalizar a dependência de Φ_{CL} com a [IMI-H] somente se considerando fatores cinéticos da primeira etapa, há ainda a possibilidade de que algum processo posterior seja responsável pelo comportamento de Φ_{CL} .

Acompanhou-se a cinética peróxi-oxalato em H₂O:DME 39% (em mol) tanto por emissão (Tabela 9, p. 67) quanto por absorção (Tabela 10, p. 69) e se notou que as constantes de velocidade de decaimento de intensidade de emissão, k_{obs}^1 , e de aumento da absorbância devido à saída do resíduo fenólico, k_{obs} , correspondem ao mesmo processo (Figura 63). Ajustando-se os valores linearmente, obteve-se $k_{1(2)} = 13,0$ e $12,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente para emissão e absorção, valores estes de acordo com o valor de $k_{1(2)}$ obtido pelo ajuste quadrático de k_{obs}^1 quando do estudo cinético até [IMI-H] maiores (Tabela 37). Dos ajustes de ambas essas constantes também foram obtidos valores para uma constante de velocidade unimolecular de decomposição do TCPO sem catálise por imidazol, $k_{h(1)} = 1 \times 10^{-4}$ e $2,8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, respectivamente para emissão e absorção. Tal constante de velocidade $k_{h(1)}$ não havia sido observada nos ensaios cinéticos realizados em H₂O:DME 39% para uma faixa de [IMI-H] mais larga. Por absorção, observa-se que dois resíduos fenólicos foram formados na reação, o que representa o consumo total do TCPO adicionado ao meio. Praticamente todo o TCPO (acima de 90%) foi consumido pelo processo associado à constante de velocidade k_{obs} , notando-se que a maior parte do TCPO foi consumida pelo ataque nucleofílico do IMI-H ao éster. Essa observação é mais uma confirmação para a formação do intermediário 1,1'-oxalildiimidazolidico, como inferido acima.

Figura 63: Dependência das constantes de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^1 , •) e de formação do 2,4,6-triclorofenol (k_{obs}^2 , o) com a [IMI-H], em H₂O:DME 39% (em mol).

Como dito anteriormente, a constante de velocidade de aumento da intensidade de quimiluminescência, k_{obs}^2 , somente pôde ser obtida dos ensaios em DME puro. Mesmo em baixas [IMI-H] (entre 0,1 e 0,4 mmol L⁻¹) em H₂O:DME 39%, onde se obteve perfis temporais de emissão com um aumento de intensidade “lento” (Figura 16, p. 66), tal parte do perfil não pôde ser ajustada por equações exponenciais de ordem um, dois ou três, sugerindo que o processo associado a esse aumento de intensidade possui complexas contribuições de ordens superiores. Tendo em mente o mecanismo em solvente anidro, sabe-se que tal parte do perfil de emissão corresponde ao consumo do intermediário 1,1'-oxalildiimidazolidíco pelo H₂O₂ (Esquema 23, [2]). Em um meio contendo água, é razoável assumir que tal intermediário da catálise nucleofílica que é mais reativo frente a ataque nucleofílico do que o éster oxálico poderá ser consumido tanto pela água (em excesso no meio) quanto pelo H₂O₂, podendo ser a reação catalisada em ambos os casos por imidazol ou não, explicando a complexidade em se observar tal processo cineticamente.

Da variação da [H₂O₂] em diversas misturas H₂O:DME não se pôde obter valores para k_{obs}^2 . Dessa forma, não foi possível se verificar uma eventual

dependência dessa constante de velocidade com a $[H_2O_2]$, a não ser em DME puro ($k_{2(3)} = 1,33 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, em concordância com o valor obtido anteriormente, Tabela 35, p. 141). Também como observado em DME puro, a variação da $[H_2O_2]$ não teve influência sobre os valores de k_{obs}^1 (Figura 20, p. 71). Somente acima de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e para $H_2O:DME$ 0 e 39% é que se observou um pequeno aumento dos valores de k_{obs}^1 ; para $[H_2O_2] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, em $H_2O:DME$ 39%, foi observado um valor de k_{obs}^1 uma vez e meia maior do a média observada entre $[H_2O_2] = 0,5$ a $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ para essa mesma mistura aquosa (Tabela 11, p. 71). Tal incremento dos valores de k_{obs}^1 em maiores $[H_2O_2]$ está associado a um ataque nucleofílico direto do peróxido ao TCPO, como observado em meio orgânico (Esquema 25, p. 140). O fato de H_2O_2 não tomar parte da primeira etapa da reação, em concentrações abaixo de $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, também foi observado indiretamente nos ensaios de absorção com a variação da $[IMI-H]$, onde se verificou que a não adição de H_2O_2 não alterou os valores das constantes de velocidade k_{obs} (Tabela 10, p. 69).

Apesar de não se ter observado alguma dependência de parâmetros cinéticos com a $[H_2O_2]$, os valores do rendimento de emissão Φ_{CL} aumentaram com o incremento da concentração de H_2O_2 , para todas as misturas $H_2O:DME$ estudadas (Figura 21, p. 73). A etapa de ataque nucleofílico do H_2O_2 ao intermediário de catálise nucleofílica diimidazólico é fundamental para a via quimiluminescente, uma vez que a mesma forma o perácido precursor do IAE. Logo, o incremento da $[H_2O_2]$ reduz o consumo do intermediário 1,1'-oxalildiimidazólico por hidrólise e, conseqüentemente, aumenta os rendimentos de emissão de luz.

Ponderando todas as considerações feitas com base nas observações experimentais efetuadas, conclui-se que a reação peróxi-oxalato de TCPO e H_2O_2 ,

em meios aquosos H₂O:DME e com catálise por IMI-H, segue o mesmo mecanismo do que em meio orgânico anidro (Esquema 26).

Esquema 26: Mecanismo para a reação peróxi-oxalato de TCPO e H₂O₂ em misturas H₂O:DME, com catálise por IMI-H. H₂O:DME (% em mol), $k_{1(2)}$ = 11,9 (39%); 23 (71%); 48 (85%) L mol⁻¹ s⁻¹, $k_{1(3)}$ = 3,5 x 10² (39%); 8 x 10² (71%); 1,2 x 10³ (85%) L² mol⁻² s⁻¹, $k_{h(1)}$ = 2 x 10⁻⁴ (39%); 1,5 x 10⁻³ (71%); 1,13 x 10⁻¹ (85%) s⁻¹.

Em uma primeira etapa, o TCPO é atacado por duas moléculas de IMI-H, formando um intermediário 1,1'-oxalildiimidazolidíco, em um processo que pode ter catálise básica por água. Também o éster pode ser hidrolisado, ao que tudo indica por um processo sem catálise por IMI-H. Em seguida, tal intermediário reage com o H₂O₂ ou com a água presente no meio, sendo que ambos os processos devem ter alta eficiência, dada a reatividade do intermediário diimidazolidíco (Esquema 26). Uma vez formado o derivado de perácido, após reação da 1,1'-oxalildiimidazolidina com H₂O₂, o mesmo pode formar a 1,2-dioxetanodiona. Tal IAE, ao interagir com o ACT presente no meio, irá levar à formação de estados excitados seguida de emissão de luz (Esquema 26). Em H₂O:DME 39% (em mol), os valores obtidos de Φ_{CL} próximos aos determinados em DME puro demonstram que mesmo o intermediário 1,1'-oxalildiimidazolidíco sendo muito reativo, ainda assim seu consumo ocorreu preferencialmente por uma via de reação com H₂O₂. A hidrólise de

tal intermediário, aparentemente, não foi a principal via do seu consumo, mesmo com a água em uma concentração muito superior que a do peróxido.

4.4.3 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) com H_2O_2 catalisada por imidazol em misturas $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$

Além de estudar a reação peróxi-oxalato de TCPO e H_2O_2 em misturas $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$, também se verificou o mecanismo dessa transformação quimiluminescente com outro éster oxálico, o oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO). Como verificado, TCPO reage com IMI-H em meios aquosos formando um intermediário, que por sua vez pode ser consumido por hidrólise ou peridrólise. DNPO, entretanto, por ser mais reativo do que TCPO, talvez reaja diretamente com o H_2O_2 , sem que haja intermediários de catálise nucleofílica. Além da possibilidade de que sejam obtidos rendimentos Φ_{CL} maiores, a cinética observada poderá ser entendida de forma mais simples, uma vez que são eliminadas algumas etapas do mecanismo dessa reação. Ainda, poderia se evidenciar a ação de IMI-H como catalisador básico e não como catalisador nucleofílico, averiguando-se os mecanismos de hidrólise e peridrólise de DNPO em misturas $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$.

Pelo próprio perfil temporal de emissão em DME, nota-se que DNPO é um éster oxálico mais reativo do que TCPO, para a reação peróxi-oxalato efetuada nas mesmas condições (Figura 24, p. 75). O aumento da intensidade de emissão não pôde ser ajustado por uma equação exponencial em nenhuma das condições estudadas, sendo determinada somente uma constante de velocidade observada, k_{obs}^{-1} , para o processo de decaimento da intensidade de quimiluminescência. Uma vez que o tempo de reação diminuiu consideravelmente, a reprodutibilidade dos ensaios também diminui, fazendo com que um número maior de réplicas (pelo

menos cinco) fosse efetuado em cada uma das concentrações de reagentes estudadas.

Observou-se uma dependência linear dos valores de k_{obs}^{-1} com a [IMI-H] entre 0,2 e 5,0 mmol L⁻¹, sendo que acima dessa concentração, os valores de k_{obs}^{-1} aparentemente convergiram para um máximo (Figura 25, p. 77). Interessante notar que o comportamento de k_{obs}^{-1} em função da [IMI-H] foi o mesmo tanto em DME quanto em misturas H₂O:DME 39, 71 e 85% (em mol). Também foi observada uma influência da [H₂O₂] nos valores da constante de decaimento k_{obs}^{-1} (Figura 27, p. 80), ao contrário do que foi verificado quando da reação com TCPO. Os valores de k_{obs}^{-1} mostraram uma dependência linear tanto com a variação da [IMI-H] quanto com a [H₂O₂], sendo que em todos os casos foram obtidos valores para os coeficientes lineares e angulares dos ajustes (Tabela 38).

Tabela 38: Valores dos coeficientes lineares e angulares obtidos na dependência de k_{obs}^{-1} com a [IMI-H] ou a [H₂O₂], para a reação peróxi-oxalato de DNPO em misturas aquosas H₂O:DME.

Reagente	H ₂ O:DME (% em mol)	coeficiente linear (s ⁻¹)	coeficiente angular (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	[H ₂ O] (mol L ⁻¹)
IMI-H ^a	0	5 x 10 ⁻³	2,21 x 10 ²	0
	39	3,7 x 10 ⁻²	4,40 x 10 ²	5,5
	71	4,4 x 10 ⁻¹	5,90 x 10 ²	16,5
	85	1,23	5,90 x 10 ²	27,5
H ₂ O ₂ ^b	0	zero	2,5 x 10 ¹	0
	39	1,34 x 10 ⁻¹	3,52 x 10 ¹	5,5
	71	6,4 x 10 ⁻¹	3,1 x 10 ¹	16,5
	85	1,37	3,9 x 10 ¹	27,5

Valores das Figuras ^a25, p. 77 e ^b27, p. 80.

O consumo do DNPO presente no meio reacional pode ocorrer por duas maneiras, ambas envolvendo ataques nucleofílicos. A reação com uma molécula de água, ou primeira hidrólise, leva a produtos que não fazem parte da via quimiluminescente, reduzindo o rendimento de emissão do sistema. A reação com uma molécula de H₂O₂, ou primeira peridrólise, forma um perácido intermediário,

análogo ao observado na reação peróxi-oxalato de TCPO em meios orgânico e aquoso (Esquemas 23 e 26). Logicamente, um segundo ataque nucleofílico, tanto por H₂O quanto por H₂O₂, pode ocorrer logo após a primeira hidrólise ou peridrólise. Contudo, do ponto de vista cinético, somente essa primeira hidrólise/peridrólise deve ser determinante de velocidade, assim como Neuvonen observou por experimentos de hidrólise do DNPO em misturas H₂O:acetonitrila.¹²⁹ Definindo-se que a constante de velocidade observada k_{obs}^1 da reação de DNPO com H₂O₂ catalisada por IMI-H em meio aquoso tem contribuições das peridrólises catalisada (k_C^{per}) e neutra (k_N^{per}), e também das hidrólises catalisada (k_C^{hid}) e neutra (k_N^{hid}), assumindo ordem um em todos os reagentes envolvidos, obtém-se (Equação 16):

$$k_{obs}^1 = k_C^{per} [H_2O_2] [IMI - H] + k_C^{hid} [H_2O] [IMI - H] + k_N^{per} [H_2O_2] + k_N^{hid} [H_2O]$$

Equação 16

Como o intercepto da dependência com a [IMI-H] é o valor de k_{obs}^1 em [IMI-H] igual a zero (Tabela 38), pode-se reduzir a Equação 16 para uma que contenha somente os termos de peridrólise e hidrólise neutras. Para a [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹ utilizada nos ensaios:

$$k_{obs}^1 = k_N^{per} [H_2O_2] + k_N^{hid} [H_2O] \quad [1]$$

H ₂ O:DME 0%	$5 \times 10^{-3} = k_N^{per} (0,01) + 0$ $k_N^{per} = 5 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[2]
H ₂ O:DME 39%	$3,7 \times 10^{-2} = 5 \times 10^{-3} + k_N^{hid} (5,5)$ $k_N^{hid} = 5,8 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[3]
H ₂ O:DME 71%	$4,4 \times 10^{-1} = 5 \times 10^{-3} + k_N^{hid} (16,5)$ $k_N^{hid} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[4]

H ₂ O:DME 85%	$1,23 = 5 \times 10^{-3} + k_N^{hid} (27,5)$ $k_N^{hid} = 4,5 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[5]
--------------------------	--	------------

Assumindo-se que o valor da constante de velocidade bimolecular de peridrólise neutra (k_N^{per}) seja constante para qualquer uma das misturas aquosas, pode-se calcular os valores da constante de velocidade bimolecular de hidrólise neutra (k_N^{hid}). Pode-se observar que os valores de k_N^{hid} assim obtidos são pelo menos uma ordem de grandeza inferiores à constante k_N^{per} , para qualquer uma das misturas H₂O:DME estudadas **[3-5]**. Entretanto, os valores de k_N^{hid} calculados aumentaram uma ordem de grandeza, o que implica que um meio mais polar possa aumentar a velocidade da reação de hidrólise não catalisada. Isto indica que também k_N^{per} esteja susceptível a um efeito de polaridade do meio. Nesse sentido, pode-se questionar os valores exatos calculados nessa abordagem. Contudo, a contribuição da peridrólise é muito baixa para a velocidade global da reação.

Para se determinar as constantes de velocidade de peridrólise e hidrólise catalisadas por IMI-H (k_C^{per} e k_C^{hid}), pode-se rearranjar a Equação 16 de forma a se isolar os termos associados à [IMI-H], igualando-se as constantes de catálise ao coeficiente angular obtido da dependência de k_{obs}^1 com a [IMI-H] (Tabela 38):

$$\text{coeficiente angular} = k_C^{per} [H_2O_2] + k_C^{hid} [H_2O] \quad \mathbf{[6]}$$

H ₂ O:DME 0%	$221 = k_C^{per} (0,01) + 0$ $k_C^{per} = 2,2 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[7]
H ₂ O:DME 39%	$440 = 221 + k_C^{hid} (5,5)$ $k_C^{hid} = 4,0 \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[8]

H ₂ O:DME 71%	$590 = 221 + k_C^{hid}(16,5)$ $k_C^{hid} = 2,2 \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[9]
H ₂ O:DME 85%	$590 = 221 + k_C^{hid}(27,5)$ $k_C^{hid} = 1,3 \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[10]

Dessa forma, obteve-se uma constante de velocidade trimolecular de peridrólise catalisada $k_C^{per} = 2,2 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ **[7]**, três ordens de grandeza superior à correspondente para a hidrólise catalisada, que por sua vez teve uma média de $k_C^{hid} = (3 \pm 1) \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para todas as misturas H₂O:DME estudadas **[8-10]**. Não pode se afirmar se o leve decréscimo nos valores de k_C^{hid} , com o aumento da quantidade de água, de fato foi um efeito de composição do meio ou se foi uma consequência do tratamento matemático dado aos resultados. Intuitivamente, esperar-se-ia que os valores de k_C^{hid} devessem aumentar com o incremento da polaridade do meio. Novamente, tal dedução somente é válida se o valor de k_C^{per} se mantém constante independentemente do meio da reação, conforme descrito anteriormente para k_N^{per} .

O coeficiente linear obtido da dependência com a concentração de peróxido (Tabela 38), que é definido em [H₂O₂] igual a zero, também pode ser utilizado na determinação de k_C^{hid} , utilizando-se [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹ e se reescrevendo a Equação 16:

$$k_{obs}^1 = k_C^{hid} [H_2O][IMI - H] + k_N^{hid} [H_2O] \quad \mathbf{[11]}$$

H ₂ O:DME 39%	$1,34 \times 10^{-1} = k_C^{hid}(5,5)(0,001) + (5,8 \times 10^{-3})(5,5)$ $k_C^{hid} = 1,9 \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[12]
--------------------------	--	-------------

H ₂ O:DME 71%	$6,4 \times 10^{-1} = k_C^{hid} (16,5)(0,001) + (2,6 \times 10^{-2})(16,5)$ $k_C^{hid} = 1,3 \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[13]
H ₂ O:DME 85%	$1,37 = k_C^{hid} (27,5)(0,001) + (4,5 \times 10^{-2})(27,5)$ $k_C^{hid} = 0,5 \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[14]

Obteve-se valores próximos de k_C^{hid} , utilizando-se tanto o coeficiente linear da dependência com H₂O₂ **[12-14]** quanto o coeficiente angular da dependência com IMI-H **[8-10]**. Para tal, teve que se utilizar os valores de k_N^{hid} encontrados a partir do intercepto com IMI-H **[3-5]**, sendo que também poderia ter se calculado novamente os valores de k_N^{hid} partindo-se dos de k_C^{hid} determinados previamente **[8-10]**. A consistência entre os dados observados para ensaios diferentes e independentes de variação da [H₂O₂] e da [IMI-H] em misturas H₂O:DME, levando a determinação de valores próximos para o mesmo parâmetro cinético, aumenta a credibilidade nos resultados finais obtidos. Logo, uma média geral de $k_C^{hid} = (2 \pm 1) \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ foi determinada com todos os valores encontrados **[8-10,12-14]** para a constante de velocidade bimolecular de hidrólise catalisada.

O coeficiente linear da dependência de k_{obs}^1 com a [H₂O₂] para H₂O:DME 0% foi fixado em zero quando do ajuste linear, uma vez que não se espera que o DNPO seja consumido em um meio anidro e na ausência de H₂O₂. Mesmo tal ajuste linear sendo realizado sem se fixar o intercepto em zero, o valor obtido para este parâmetro foi baixo e, mais importante, o desvio padrão associado ao mesmo foi maior que seu próprio valor (dados não mostrados). O coeficiente angular, obtido dessa dependência linear em H₂O:DME 0%, foi semelhante ao observado para as outras misturas H₂O:DME (Tabela 38). Isolando-se o termo referente à [H₂O₂] da Equação 16, pode-se igualar o coeficiente angular médio de $(3,2 \pm 0,6) \times 10^1 \text{ L mol}^{-1}$

s⁻¹, obtido a partir dos coeficientes angulares da dependência de k_{obs}^{-1} com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para todas as misturas $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$ de 0 a 85%, ao fator contendo as constantes de peridrólise catalisada e neutra (k_C^{per} e k_N^{per}):

$$\text{coeficiente angular} = k_C^{\text{per}} [\text{IMI} - \text{H}] + k_N^{\text{per}} \quad [15]$$

$\text{H}_2\text{O}:\text{DME } 0\%$	$3,2 \times 10^1 = k_C^{\text{per}} (0,001) + 5 \times 10^{-1}$ $k_C^{\text{per}} = 3,2 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[16]
--------------------------------------	---	------

Com isso, o valor da constante de velocidade trimolecular para a peridrólise catalisada, $k_C^{\text{per}} = 3,2 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, foi muito próximo ao obtido do intercepto da dependência com IMI-H, de $2,2 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [7]. Em resumo, foram determinados valores para as constantes de velocidade das prováveis reações que levam ao consumo do DNPO em um meio aquoso contendo H_2O_2 e imidazol (Esquema 27).

Esquema 27: Mecanismo para a reação de DNPO com H_2O_2 em misturas $\text{H}_2\text{O}:\text{DME}$, com catálise básica por IMI-H. $k_C^{\text{per}} = 2,7 \times 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $k_C^{\text{hid}} = 2,0 \times 10^1 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $k_N^{\text{per}} = 5 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_N^{\text{hid}} = 0,6 \text{ a } 4,4 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Somente a via envolvendo peridrólise é eficiente para levar à emissão de luz, uma vez que essa é a única maneira possível para se formar o intermediário perácido, que por uma ciclização levaria à 1,2-dioxetanodiona, o Intermediário de

Alta Energia de reação (Esquema 27). Tal etapa de ciclização deve ser mais rápida do que as anteriores, visto que se trata de um processo intramolecular envolvendo um excelente grupo de partida. O fato dos valores de k_{obs}^{-1} ficarem constantes acima de $[\text{IMI-H}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 25, p. 77), pode ser entendido se sugerindo que em altas concentrações de imidazol o processo de ciclização do intermediário perácido se torna limitante de velocidade da reação. Se de fato esse for o caso, observa-se que também a velocidade dessa etapa de formação do IAE sofre uma influência da composição do meio, uma vez que um valor maior de k_{obs}^{-1} em regiões de alta concentração de imidazol é observado em meios mais polares (Figura 25, p. 77). Entretanto, este processo de ciclização também deve estar sujeito a catálise básica a qual, porém, parece menos importante do que o ataque nucleofílico do H_2O_2 .

Os valores dos rendimentos de quimiluminescência Φ_{CL} variaram tanto com a $[\text{IMI-H}]$ quanto com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, em um comportamento análogo ao obtido com TCPO. Em função da $[\text{IMI-H}]$, Φ_{CL} diminuiu ao longo da faixa de concentração estudada, quando em DME puro, enquanto que em misturas $\text{H}_2\text{O:DME}$ os valores de Φ_{CL} primeiro aumentaram para depois diminuírem em maiores $[\text{IMI-H}]$ (Figura 26, p. 78). O fato dos valores de Φ_{CL} diminuírem a partir de certa $[\text{IMI-H}]$ pode estar relacionado à decomposição do IAE promovido por essa base, em competição com o ACT, como descrito anteriormente. Já com a variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, observou-se um incremento dos valores de Φ_{CL} à medida que se aumentou a concentração de H_2O_2 , em todos os meios reacionais estudados (Figura 27, p. 80). Uma vez que uma maior quantidade de H_2O_2 aumenta o consumo do DNPO por peridrólise, etapa crucial para a via quimiluminescente da reação, tal comportamento dos valores de Φ_{CL} era esperado. A decomposição do éster oxálico por hidrólise acarreta em uma

diminuição do rendimento de quimiluminescência da reação, uma vez que essa via leva somente a produtos sem emissão de luz (Esquema 27). Utilizando-se a Equação 16 e as constantes de velocidade determinadas para a mesma, pode-se calcular um valor teórico para k_{obs}^{-1} (k_t). Por exemplo, em DME anidro com IMI-H 1,0 mmol L⁻¹ e H₂O₂ 10 mmol L⁻¹, calcula-se $k_t = 0,28 \text{ s}^{-1}$, próximo ao valor de $k_{\text{obs}}^{-1} = 0,30 \text{ s}^{-1}$ obtido experimentalmente (Tabela 15, p. 79). Em H₂O:DME 39% ([H₂O] = 5,5 mol L⁻¹), calcula-se $k_t = 0,63 \text{ s}^{-1}$, sendo que, do valor dessa constante de velocidade, 44% deriva da reação de DNPO com H₂O₂ e 56% da reação do éster com água. Assumindo-se que essas constantes bi e trimoleculares da Equação 16 também valem, hipoteticamente, para um meio exclusivamente aquoso ([H₂O] ≈ 55 mol L⁻¹), calcula-se nessas condições $k_t = 3,78 \text{ s}^{-1}$, do qual 7,4% correspondem à via de peridrólise e 92,6% à reação de hidrólise do éster oxálico. Com isso, pode-se compreender bem a redução observada nos valores de rendimento quântico de quimiluminescência Φ_{CL} com o aumento da proporção H₂O:DME (Figura 27, p. 80).

4.5 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato com novos catalisadores não-nucleofílicos

O efeito catalítico de imidazol (IMI-H) sobre a quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato encontra-se muito bem consolidado, de uma forma qualitativa e também em relação ao seu papel dentro do mecanismo dessa transformação.^{71,72} Além de IMI-H, poucos catalisadores se mostram adequados para emprego na reação peróxi-oxalato. 4-*N,N*-Dimetilaminopiridina e seus derivados foram apontados por Jonsson & Irgum como novos catalisadores nucleofílicos para essa reação quimiluminescente, com a promessa de geração de luz intensa e de maneira rápida

(máximos de intensidade alcançados em 10 ms), superando IMI-H em termos de eficiência na aplicação em sistemas de detecção sensíveis e de volume pequeno.¹³⁰ Ainda neste mesmo trabalho, os autores observaram que altas intensidades de emissão foram obtidas em misturas do 1,2,4-triazol (análogo do IMI-H) com a base forte não-nucleofílica 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina agindo como catalisadores.¹³⁰ O mecanismo da reação foi proposto como sendo uma “catálise nucleofílica induzida por base”, onde o derivado de piperidina assistiria a formação do ânion 1,2,4-triazolato, altamente nucleofílico. A reação quimiluminescente de TCPO com H₂O₂, co-catalisada por esse sistema triazol/pentametilpiperidina, foi empregada por Kuyper *et al.* em sistemas acoplados com eletroforese capilar, devido às altas intensidades de emissão obtidas e aos tempos de meia-vida menores que 2 s, permitindo a detecção de fluoróforos em volumes pequenos e sem a interrupção do fluxo do tampão aquoso.¹³¹

Em comum, todos os catalisadores apresentados acima reagem com derivados de ésteres oxálicos de reatividade moderada, como TCPO, formando intermediários de catálise nucleofílica. Dessa forma, a obtenção de informações acerca do mecanismo de reação envolvido é acrescida de um fator complicador, uma vez que as observações cinéticas, muitas vezes, não passam informações “diretas” sobre as etapas envolvidas. A busca por catalisadores alternativos não-nucleofílicos pode ser justificada, *a priori*, na possibilidade de que o emprego desse tipo de bases fornecerá perfis cinéticos mais simples, em relação à dependência do mesmo com a concentração dos reagentes envolvidos.

Em um estudo realizado por Neuvonen, relacionado à hidrólise de acetatos fenílicos contendo grupos –NO₂ e –CF₃ catalisada por piridinas,¹³² evidenciou-se que

2,4 e 2,6-dimetilpiridinas (ou 2,4 e 2,6-lutidinas) conduziram a hidrólise desses ésteres com uma reatividade baixa em relação ao seu pK_a e quando em comparação com outras piridinas mono e dissubstituídas nas posições 3 e 4. Segundo o autor, tal fato pode ser explicado pelo impedimento estérico exercido pelos substituintes alquílicos vicinais ao nitrogênio, excluindo a 2,4 e 2,6-lutidinas da classe de bases capazes de fazer catálise básica nucleofílica. Nessa linha, Butler & Gold demonstraram que 2-metilpiridina é cem vezes menos reativa que piridina, na catálise nucleofílica das hidrólises de anidrido acético¹³³ e acetato de 2,4-dinitrofenila.¹³⁴ Em outro trabalho, Hauröder *et al.* estudaram uma série de tampões aquosos ácidos de 2,6-lutidinas ($Lut-H^+$) também substituídas nas posições 3 e 4, catalisando a dissociação ácida de complexos de cobre e níquel.¹³⁵ Os autores concluíram que as metilas vicinais ao nitrogênio impedem o acesso aos prótons coordenados nesse sítio, eliminando o efeito de catálise ácida geral que poderia ser apresentado por $Lut-H^+$. Desse modo, pôde-se estudar o efeito da catálise ácida específica na decomposição desses complexos metálicos, ou mesmo, da catálise ácida geral efetuada por outros ácidos adicionados ao meio, sem que houvesse a interferência do ácido fraco $Lut-H^+$ que compunha o tampão aquoso.

Tendo em vista as informações acerca da ação de 2,6-dimetilpiridina, ou 2,6-lutidina (Lut), como catalisador básico não-nucleofílico na hidrólise de ésteres, decidiu-se por estudar o efeito dessa base na reação quimiluminescente peróxio-oxalato de TCPO com H_2O_2 , primeiramente, em DME como solvente. Uma vez que Lut é um catalisador básico não-nucleofílico e sendo TCPO um éster oxálico moderadamente reativo, supôs-se que a catálise básica realizada por Lut induziria o ataque de H_2O_2 ao éster, sem a ocorrência de intermediários de catálise. A busca

por catalisadores não-nucleofílicos que possam ser empregados em sistemas exclusivamente aquosos levou, em seguida, ao estudo dessa mesma reação peróxi-oxalato com catálise por Lut em água e, por último, com tampão carbonato.

4.5.1 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 catalisada por 2,6-lutidina em DME

Estudou-se a reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H_2O_2 catalisada por 2,6-lutidina (Lut), em 1,2-dimetoxietano como solvente. Primeiramente, observou-se que a mistura desses três reagentes, na presença de 2,5-difeniloxazol (PPO) como ativador, levou à emissão de luz. Logo, o primeiro resultado é a demonstração que Lut pode ser aplicada como catalisador da reação peróxi-oxalato, uma vez que não se observou emissão de luz quando da ausência dessa base. Em seguida, diversas combinações de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e de $[\text{Lut}]$ foram testadas em ensaios de emissão de luz, partindo-se das concentrações geralmente utilizadas no sistema peróxi-oxalato com imidazol como catalisador (base $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e H_2O_2 10 mmol L^{-1}).

Fixando-se a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ em $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, foram obtidas curvas cinéticas complexas para $[\text{Lut}] = 1,0$ e $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 28, p. 81). Stevani *et al.* observaram perfis temporais atípicos análogos em estudos com $[\text{IMI-H}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$,⁷¹ segundo os autores, devido ao fato do catalisador não estar presente em excesso em relação ao reagente limitante ($[\text{TCPO}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). No caso de Lut, esses perfis de emissão complexos ocorreram com a $[\text{Lut}]$ dez e cem vezes maiores que a $[\text{TCPO}] = 0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ utilizada, em condições de pseudoprimeira ordem em relação ao éster. Tais $[\text{Lut}]$ estão abaixo e equimolar frente às $[\text{H}_2\text{O}_2]$ empregadas, sugerindo que a relação entre as concentrações desses dois reagentes é fator

determinante para a complexidade do perfil temporal observado. Aumentando-se a $[H_2O_2]$ para 25 mmol L^{-1} ainda se observou um tipo de cinética complexa; em 50 mmol L^{-1} de peróxido o perfil temporal ficou simplificado, entretanto, o mesmo não é ajustável por um decaimento exponencial de primeira ordem (Figura 28, p. 81). Com $[H_2O_2] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[Lut] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ a cinética assumiu o formato de uma curva com apenas um decaimento exponencial de primeira ordem, de onde se obteve a constante de velocidade de decaimento de emissão, k_{obs}^1 . Poder-se-ia inferir que o fato da $[H_2O_2]$ ser dez vezes superior a $[Lut]$ fez com que a cinética se comportasse de forma simples, todavia, mantendo-se essa $[H_2O_2]$ e utilizando-se uma $[Lut] = 50 \text{ mmol L}^{-1}$ também se obteve uma cinética simples (Figura 29, p. 82). Como foi observado em um estudo mais aprofundado da variação da $[Lut]$, o uso de baixas concentrações dessa base não produziu perfis temporais de emissão atípicos. Entretanto, mostrou-se ser fundamental a $[H_2O_2]$ utilizada, sendo que abaixo de determinadas concentrações de peróxido, perfis temporais atípicos foram obtidos. Aparentemente, não somente a relação entre as concentrações de Lut e H_2O_2 parecem ser determinantes desse efeito, mas a relação entre a $[H_2O_2]$ e a $[TCPO]$ também.[‡] Como ponto inicial para os estudos cinéticos de emissão e absorção variando-se a $[Lut]$ e a $[H_2O_2]$ foram tomadas, respectivamente, as concentrações de 50 e 100 mmol L^{-1} (Figura 29, p. 82).

Variou-se a $[Lut]$ em uma faixa extensa de concentrações, indo de $1,2 \times 10^{-3}$ a $7,0 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo-se um perfil cinético de emissão típico em todos os casos (Figura 30, p. 83). Três comentários pertinentes devem ser realizados neste ponto.

[‡] Deve-se ter claro que mesmo sob condições de pseudoprimeira ordem a curva cinética de emissão obtida não precisa, necessariamente, ser composta de apenas uma constante de velocidade. A mesma poderá ter mais de uma ou duas constantes de velocidade de decaimento exponencial, com a ressalva de que o ajuste matemático mais apropriado somente faz sentido mediante um modelo cinético justificado, reflexo de algum processo químico da reação.

Primeiramente, mesmo em baixas [Lut], e.g., 2,5 mmol L⁻¹, o aumento da intensidade de emissão não pôde ser ajustado por equações exponenciais de ordem um, dois ou três. Isto indica que contribuições de ordens superiores estão associadas a este processo, sendo difícil a atribuição de um sentido mecanístico para o mesmo. Além disso, acima dessa [Lut] o aumento da intensidade de emissão se torna abrupto, impossibilitando que se observasse alguma influência da [Lut] sobre a velocidade desse processo, mesmo que ajustável por equações exponenciais. Em segundo, em altas [Lut] (maior que 2,0 mol L⁻¹), apesar da baixa relação sinal/ruído, as cinéticas foram reproduzíveis e o decaimento da intensidade de emissão foi facilmente ajustado. E por último, deve-se considerar que o efeito de altas [Lut] sobre os valores de k_{obs}^{-1} não deve estar associado meramente a um efeito de concentração do reagente, mas também a um efeito de composição do meio. Uma vez que Lut é um líquido a temperatura de 25 °C, isso permitiu que estudos cinéticos fossem efetuados até se utilizar Lut pura (7,0 mol L⁻¹). Portanto, o efeito da [Lut] sobre os valores de k_{obs}^{-1} somente foi considerado, do ponto de vista mecanístico, para meios compostos majoritariamente por DME (99% em mol), compreendendo até concentrações de 1,0 mol L⁻¹ de base (Tabela 17, p. 85). Uma vantagem é que as propriedades dielétricas de DME e Lut não são muito diferentes, sendo que suas constantes dielétricas valem, respectivamente, 7,3 e 7,2.¹³⁶ Independentemente de efeitos de concentração combinados com os de composição do meio, observou-se uma dependência dos valores de k_{obs}^{-1} com a [Lut], fixando-se a [H₂O₂] em duas concentrações diferentes, 25 (Figura 34, p. 87) e 100 (Figura 31, p. 85) mmol L⁻¹. Ainda, foi possível se observar uma dependência da constante de velocidade de

formação de TCP, k_{obs} , obtida por absorbância, com a [Lut] (Figura 38, p. 90), sendo que k_{obs}^{-1} e k_{obs} correspondem ao mesmo processo (Figura 64).

Figura 64: Dependência das constantes de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^{-1} , •) e de formação do 2,4,6-triclorofenol (k_{obs} , o) na reação de TCPO com H_2O_2 com a [Lut], em DME.

O incremento da [Lut] fez com que os valores de k_{obs}^{-1} e k_{obs} aumentassem até atingir uma espécie de saturação (Figuras 31, 34 e 38, respectivamente, p. 85, 87 e 90). Em baixas concentrações de Lut, até 200 mmol L^{-1} , foi observada uma dependência linear dos valores de k_{obs}^{-1} e k_{obs} com a [Lut], de onde se obteve uma constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)}$ (Tabela 39). Fixando-se H_2O_2 em duas concentrações, os valores de $k_{1(2)}$ obtidos da dependência com a [Lut] apresentaram valores diferentes, sugerindo que a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de alguma forma está relacionada ao processo cinético observado. De fato, a mistura de TCPO e Lut sem adição de H_2O_2 não levou à emissão de luz. Mais importante ainda foi a observação de que TCPO se mostrou estável na presença de Lut e na ausência de H_2O_2 , como verificado por ensaios de absorção (Figura 65).

Tabela 39: Valores das constantes de velocidade bimolecular ($k_{1(2)}$) e trimolecular ($k_{1(3)}$), obtidos da dependência de k_{obs}^1 e k_{obs} com a [Lut] e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, para a reação do TCPO com H_2O_2 em DME.

Dependência com	[Lut] (mmol L ⁻¹)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L ⁻¹)	$k_{1(2)}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{1(3)}$ (L ² mol ⁻² s ⁻¹) ^b
k_{obs}^1 (emissão)	1,25 – 100 ^a	100	$1,89 \times 10^{-1}$	1,89
	25 – 200 ^a	25	$5,26 \times 10^{-2}$	2,10
	50	25 – 1000 ^a	$9,5 \times 10^{-2}$	1,90
k_{obs} (absorção)	6,25 – 100 ^a	100	$1,67 \times 10^{-1}$	1,67
	50	25 – 850 ^a	$8,3 \times 10^{-2}$	1,66

^aFaixa de variação da concentração do reagente. ^b $k_{1(3)} = k_{1(2)} / [\text{X}]$, onde X = Lut ou H_2O_2 .

Figura 65: Perfis cinéticos da formação de TCP a partir de TCPO com Lut na presença e ausência de H_2O_2 . DME, a 25 °C, TCPO 0,10 mmol L⁻¹; Lut 75 mmol L⁻¹; H_2O_2 100 mmol L⁻¹.

Os valores de k_{obs}^1 se mostraram linearmente dependentes da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para uma larga faixa de concentração (0,025 a 1,0 mol L⁻¹, Figura 40, p. 92). Assim como visto na variação da [Lut], a variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ também teve influência sobre os valores de k_{obs} para formação de TCP, sendo que o mesmo processo foi acompanhado tanto por emissão quanto por absorção (Figura 66). Dos ajustes lineares para ambas essas dependências de k_{obs}^1 e k_{obs} com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ foram obtidos valores para a constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)}$ (Tabela 39).

Figura 66: Dependência das constantes de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^1 , •) e de formação do 2,4,6-triclorofenol (k_{obs} , o) com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, em DME.

Visto a dependência das constantes de velocidade observada obtidas por emissão e absorção, tanto para a [Lut] quanto a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, e se assumindo ordem um para a concentração de ambos, pode-se supor que $k_{1(2)}$, na verdade, é um produto entre uma constante de velocidade trimolecular ($k_{1(3)}$) e a concentração do reagente que foi mantida constante (Equação 17):

$$k_{1(2)} = k_{1(3)}[X]; \quad \text{onde } X = \text{Lut ou } \text{H}_2\text{O}_2$$

Equação 17

Corrigindo-se os valores de $k_{1(2)}$ pela concentração de Lut ou H_2O_2 correspondente se obtiveram valores para $k_{1(3)}$ (Tabela 39), a partir dos quais se calculou a média de $k_{1(3)} = 1,8 \pm 0,2 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ou seja, o mesmo valor para $k_{1(3)}$ é obtido por ensaios de emissão e absorção, com dependências em reagentes diferentes, mostrando a consistência interna dessa abordagem.

TCPO é um éster oxálico de reatividade moderada quando comparado com DNPO, sendo que o primeiro reage com imidazol formando um intermediário de catálise nucleofílica antes de reagir com H_2O_2 , na reação peróxi-oxalato, enquanto que o segundo reage diretamente com H_2O_2 , com imidazol realizando somente uma

catálise básica. Com Lut como catalisador não-nucleofílico, a etapa de consumo do TCPO está ligada tanto à concentração dessa base quanto à $[H_2O_2]$, sugerindo que nesse processo há um ataque nucleofílico do H_2O_2 ao éster, com Lut agindo como catalisador básico. Para a reação peróxi-oxalato de TCPO e H_2O_2 catalisada por IMI-H, em EtOAc, Stevani *et al.* notaram que acima de certa $[H_2O_2]$ um mecanismo similar ao visto com Lut, de ataque nucleofílico ao éster com catálise básica, é observado, com um $k_{1(3)} = 160 \pm 50 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.⁷¹ Logo, para a mesma lei de velocidade referente a uma etapa equivalente, a catálise por IMI-H é duas ordens de grandeza mais eficiente que a por Lut, sendo que há uma diferença pequena entre os valores de pK_a dos ácidos conjugados dessas bases: 6,95 ($IMI-H_2^+$)¹³⁷ e 6,72 ($Lut-H^+$).¹³⁸

A dependência de k_{obs}^1 e k_{obs} com a $[Lut]$ demonstrou uma curva de saturação para concentrações de Lut acima de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figuras 31, 34 e 38, respectivamente, p. 85, 87 e 90). O aparecimento dessa constante de velocidade observada máxima (k_{obs}^{max}) poderia ser explicado, tentativamente, se um processo de catálise básica geral (CBG) ou específica (CBE) estiver atuando na etapa limitante de velocidade da reação. Entretanto, a mudança da composição do meio pode atuar de alguma forma nas constantes de velocidade. Mesmo que haja um efeito da composição do meio sobre a velocidade da reação, seria mais provável esperar que tal efeito refletisse em uma mudança de inclinação do comportamento linear obtido em baixas $[Lut]$, e não em um valor constante para k_{obs} . De qualquer maneira, tentará se racionalizar tal efeito de saturação por um ponto de vista puramente mecanístico.

Ar = 2,4,6-triclorofenila

A segunda hipótese, portanto, é que ocorra CBE no ataque nucleofílico do peróxido ao éster oxálico. Idealizando-se um pré-equilíbrio rápido por CBE entre

H₂O₂ e Lut, o mesmo levaria à formação do ânion peróxido HO₂⁻, altamente nucleofílico e que, provavelmente, seria a espécie a efetuar o ataque ao éster oxálico. À medida que há uma maior [Lut] há um aumento da [HO₂⁻], o que reflete em um incremento dos valores de constante de velocidade observada. Entretanto, se hipoteticamente é atingida uma [Lut] em que a maior parte do peróxido adicionado ao meio é transformado na sua base conjugada, o acréscimo de uma maior quantidade de Lut irá refletir em uma pequena variação da [HO₂⁻]. A partir dessa [Lut], os valores de k_{obs}^1 e k_{obs} ficarão constantes, uma vez que a concentração da espécie nucleofílica não irá mais variar significativamente. Isso explicaria também os diferentes valores de k_{obs}^{max} obtidos na variação da [Lut] se fixando H₂O₂ em 100 (Figuras 31 e 38, respectivamente, p. 85 e 90) ou 25 (Figura 34, p. 87) mmol L⁻¹. Em menores [H₂O₂] um menor valor de k_{obs}^{max} é observado, reflexo da menor concentração de HO₂⁻ formada. Para testar tal hipótese, pode-se calcular a [HO₂⁻] a partir da constante de equilíbrio (K_{eq}) dessa reação, considerando-se os valores de pK_a para Lut-H⁺ (6,72)¹³⁸ e para H₂O₂ (11,6)¹¹² em água (Esquema 29):

Esquema 29: Equilíbrios envolvidos na formação de HO₂⁻ na reação de H₂O₂ com Lut.

Utilizando-se a equação proposta para K_{eq} (Esquema 29), para uma determinada concentração de Lut inicial ([Lut]_i), fixando-se [H₂O₂] = 0,1 mol L⁻¹ e assumindo-se que [Lut-H⁺] = [HO₂⁻] = x:

$$K_{eq} = \frac{[HO_2^-][Lut - H^+]}{[H_2O_2][Lut]} \Rightarrow 10^{-4,88} = \frac{(x)(x)}{(0,1 - x)([Lut]_i - x)}$$

Calculando-se a $[HO_2^-]$ para diversas $[Lut]_i$ observa-se que à medida que se aumenta a concentração de base a influência exercida na $[HO_2^-]$ vai reduzindo (Figura 67). Ainda, correlacionando a razão $[HO_2^-]/[Lut]_i$, que seria a quantidade de $[HO_2^-]$ formado no equilíbrio relativamente à $[Lut]$ adicionada na reação, com a $[Lut]_i$ (Figura 67), nota-se que a proporção de espécies nucleofílicas HO_2^- formadas por quantidade de base adicionada vai decrescendo à medida que se aumenta a concentração de base. Por exemplo, o valor da razão $[HO_2^-]/[Lut]_i$ obtida com $[Lut] = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ é 8% do valor obtido para essa mesma razão em $1,3 \text{ mmol L}^{-1}$ de base. Ou seja, a partir de certa concentração de base o aumento da $[Lut]$ não irá causar um incremento significativo e diretamente proporcional na concentração da espécie nucleofílica HO_2^- , o que caracteriza CBE. Observa-se que a constante de velocidade k_{obs}^1 mostra uma dependência com a $[HO_2^-]$ calculada, entretanto, não foi possível se racionalizar a razão pela qual essa não é linear (Figura 67). Ainda, o fato dos valores de k_{obs}^1 se manterem aproximadamente constantes em altas concentrações de HO_2^- , pode ser explicado tentativamente de duas formas. Primeiramente, a alta concentração de Lut (maior do que $2,0 \text{ mol L}^{-1}$, correspondendo a $[HO_2^-] = 1,5 \text{ mmol L}^{-1}$) implica em uma mudança da composição do meio, a qual pode levar a um comportamento cinético diferente. Alternativamente, pode ocorrer também uma mudança do passo limitante da velocidade de reação, onde a ciclização do derivado perácido seria inferior em velocidade em relação à formação desse intermediário, como discutido acima para a reação de DNPO catalisada por IMI-H.

Figura 67: Relações entre a $[\text{HO}_2^-]$ no equilíbrio e a $[\text{Lut}]_i$ e entre a razão $[\text{HO}_2^-]/[\text{Lut}]_i$ e a $[\text{Lut}]_i$ (no alto) e dependência da constante de velocidade observada no decaimento de emissão (k_{obs}) com a $[\text{HO}_2^-]$ no equilíbrio (abaixo).

Os valores dos rendimentos de emissão de quimiluminescência Φ_{CL} diminuíram com o aumento da $[\text{Lut}]$ (Figuras 32 e 35, respectivamente, p. 85 e 87), assim como observado em trabalhos anteriores do sistema peróxi-oxalato com catalisadores nitrogenados.^{71,76,130} Como argumentado anteriormente,⁷¹ tal fato pode estar relacionado a uma destruição do IAE pela ação da base. Para a variação da $[\text{Lut}]$ realizada com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ fixada em 100 mmol L⁻¹ observou-se que os valores da intensidade de emissão máxima I_0 aumentaram com o incremento da concentração de base até atingirem um valor máximo, acima da qual um decréscimo dos mesmos ocorreu (Figura 32, p. 85). Como na primeira etapa da reação há a formação do

intermediário perácido, que irá ciclizar para o IAE, uma maior quantidade de Lut leva a uma maior concentração de perácido e, portanto, à geração de mais IAE. Uma vez que há uma maior concentração do IAE, a 1,2-dioxetanodiona, há uma maior quantidade de luz emitida pela reação. Entretanto, à medida que se aumenta ainda mais a [Lut], o processo de decomposição do IAE pela base irá se tornar mais evidente do que as etapas que levam à formação da 1,2-dioxetanodiona, como refletido na dependência de Φ_{CL} com a [Lut], causando finalmente a redução dos valores de I_0 (Figura 32, p. 85). Tal comportamento dos valores de I_0 não foi observado quando se fixou a $[H_2O_2]$ em 25 mmol L^{-1} , uma vez que não se trabalhou com [Lut] baixas o suficiente (Figura 35, p. 87). Tanto I_0 quando Φ_{CL} aumentaram com o incremento da $[H_2O_2]$ (Figura 41, p. 92), o que pode ser entendido devido a uma maior formação de intermediário perácido com o aumento da $[H_2O_2]$, por um argumento semelhante ao utilizado para Lut, logo acima.

Concluindo, propõem-se um esquema mecanístico para representar a reação de TCPO e H_2O_2 com catálise básica específica por Lut, de acordo com a lei de velocidade observada e com as outras observações efetuadas (Esquema 30). O mesmo se baseia em evidências a partir do sistema com imidazol, onde o passo principal que leva à geração de luz envolve o ataque do peróxido à diimidazolidina. No caso com Lut, como não há a formação de um intermediário por catálise nucleofílica, o ataque do peróxido ao éster é a única via de reação que poderá levar à emissão de luz. A constante de velocidade trimolecular $k_{1(3)} = 1,8 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ encontrada para essa reação pode ser vista como um produto entre a constante de equilíbrio (K_{eq}) e a constante de velocidade para a adição nucleofílica de HO_2^- ao TCPO (k_r) (Esquema 30). O valor de $K_{eq} = 1,32 \times 10^{-5}$, determinado através do pK_a dessas espécies em

água, deve ser menor para um meio orgânico. Entretanto, utilizando-se o mesmo de forma superestimada, pode-se obter um valor para $k_r = 1,4 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Esquema 30). A etapa rápida de ciclização do perácido intermediário muito provavelmente é catalisada por Lut, tendo em vista as evidências de que compostos do gênero reagem com ativadores somente na presença de base (Esquema 10, p. 40).

Esquema 30: Mecanismo para a reação peróxi-oxalato de TCPO e H_2O_2 em DME, com catálise básica específica por Lut. $K_{\text{eq}}k_r = k_{1(3)}$. Como $k_{1(3)} = 1,8 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $K_{\text{eq}} \approx 1,32 \times 10^{-5}$, $k_r \approx 1,4 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

4.5.2 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 catalisada por 2,6-lutidina em água

Ensaio de emissão e absorção também foram feitos para a reação de TCPO e H_2O_2 catalisada por Lut, agora, em água. As frações de solvente orgânico no meio ficaram entre 1 a 8% do volume final, considerando-se a quantidade adicionada ao meio de base e de DME, esse último, utilizado para a preparação da solução estoque do TCPO. Dessa forma, pode-se dizer que se trabalhou com esta reação peróxi-oxalato em um meio quase que exclusivamente aquoso. Apesar de não ter se trabalhado com um meio tamponado, o valor de pH ao final dos ensaios cinéticos foi

de 8,7, apenas 0,2 unidades de pH menor do que antes da adição de TCPO à cubeta onde se realizou o ensaio cinético.

Como ACT para esses experimentos em água foi utilizada fluoresceína (FLU, Esquema 31), um corante derivado de xanteno, primeiramente sintetizado por Baeyer em 1871.¹³⁹ Ainda atualmente, FLU continua como um dos fluoróforos mais utilizados em pesquisas bioquímicas e médicas, dadas as suas excelentes propriedades fotofísicas em solução aquosa,¹⁴⁰ e a sua aplicabilidade na preparação de indicadores de íons, enzimas fluorogênicas e marcadores fluorescentes de biomoléculas.¹⁴¹ A forma dianiônica da FLU possui uma forte absorção na região visível e um alto rendimento quântico de emissão de fluorescência (Esquema 31), contudo, tais propriedades dependem intimamente do pH da solução de trabalho. Uma vez que os estudos cinéticos foram efetuados em $\text{pH} > 8$, pode-se assumir que a maior parte da FLU presente no meio estava na forma dianiônica fluorescente.

Esquema 31: Estrutura da fluoresceína (FLU), intervalo de pK_a para a conversão entre suas formas monoânion e diânion em solução aquosa e algumas propriedades fotofísicas de ambas.¹⁴⁰

Uma vez que a solubilidade da FLU em água depende da alcalinidade do meio, a solução estoque da mesma foi preparada diretamente em uma solução aquosa de Lut. Para maiores [Lut] somente foi necessário se adicionar alíquotas crescentes de base à solução já alcalinizada. O fato da presença da base ser necessária para deslocar o equilíbrio de solubilidade para a forma dianiônica da FLU não alterou a

concentração da mesma, visto que a [Lut] foi sempre, pelo menos, cem vezes superior à [FLU] = 0,1 mmol L⁻¹ utilizada em todos os ensaios.

As constantes de velocidade observadas para o decaimento da emissão de luz (k_{obs}^1) e para o aumento da absorbância em 312 nm (k_{obs}), referente à formação de 2,4,6-triclorofenolato (TCP⁻), apresentaram dependência linear com a concentração de Lut (Figuras 45 e 47, p. 96 e 98). Assume-se que a mesma etapa lenta de reação é vista tanto pelo ensaio de emissão quanto pelo de absorção (Figura 68), assim como observado para essa reação peróxi-oxalato em DME puro (Figura 64, p. 167), sendo que dos ajustes lineares foram obtidos valores para a constante de velocidade unimolecular na ausência de Lut (k_0) e para a constante de velocidade bimolecular $k_{1(2)}$ (Tabela 40). Os valores de k_{obs}^1 também mostraram dependência linear com a variação da [H₂O₂] (Figura 49, p. 99), como esperado, visto os resultados em DME, sendo que dos ajustes também foram obtidos valores para a constante de velocidade unimolecular na ausência de H₂O₂ (k_0) e para $k_{1(2)}$ (Tabela 40).

Figura 68: Dependência das constantes de velocidade de decaimento de emissão (k_{obs}^1 , ●) e de formação do 2,4,6-triclorofenolato (k_{obs} , ○) na reação de TCPO com H₂O₂ com a [Lut], em água.

Tabela 40: Valores das constantes de velocidade unimolecular (k_0), bimolecular ($k_{1(2)}$) e trimolecular ($k_{1(3)}$), obtidos da dependência de k_{obs}^1 e k_{obs} com a [Lut] e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, na reação de TCPO com H_2O_2 , catalisada por Lut em água.

Dependência com	[Lut] (mmol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	k_0 (s ⁻¹)	$k_{1(2)}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{1(3)}$ (L ² mol ⁻² s ⁻¹) ^b
k_{obs}^1 (emissão)	13 – 213 ^a	100	$0,7 \times 10^{-1}$	2,23	22,3
	50	50 – 1000 ^a	$0,8 \times 10^{-1}$	1,51	30,2
k_{obs} (absorção)	13 – 113 ^a	100	$1,31 \times 10^{-1}$	2,5	25

^aFaixa de variação da concentração do reagente. ^b $k_{1(3)} = k_{1(2)} / [\text{X}]$, onde X = Lut ou H_2O_2 .

Corrigindo-se os valores de $k_{1(2)}$ pela concentração de Lut ou H_2O_2 correspondente (Equação 17, p. 169), como feito em DME, obtiveram-se valores para $k_{1(3)}$ (Tabela 40), a partir dos quais se calculou a média de $k_{1(3)} = 26 \pm 4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Essa constante de velocidade trimolecular de peridrólise de TCPO catalisada por Lut em um meio quase que exclusivamente aquoso pode ser inserida no mesmo contexto mecanístico racionalizado para a reação em DME (Esquema 30, p. 176). Em um pré-equilíbrio rápido com Lut há a formação da espécie mais nucleofílica HO_2^- , que reage com o éster oxálico formando um intermediário perácido. Tal intermediário, na etapa seguinte, cicliza para o Intermediário de Alta Energia, a 1,2-dioxetanodiona, que na interação com a FLU leva a estados excitados emissores. O valor de $k_{1(3)} = 26 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ obtido é uma ordem de grandeza superior ao valor de $1,8 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ determinado para a mesma reação em DME puro (Esquema 30, p. 176), o que indica que tal etapa de peridrólise do éster oxálico é mais eficiente em meio aquoso do que em um meio orgânico polar. Utilizando-se o valor de $K_{\text{eq}} = 1,32 \times 10^{-5}$, determinado através do pK_a das espécies Lut- H^+ e H_2O_2 no pré-equilíbrio rápido, pode se estimar a constante de velocidade para a adição nucleofílica de HO_2^- ao TCPO, $k_r = 2,0 \times 10^6 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Esquema 30, p. 176).

Dos ajustes lineares da dependência de k_{obs}^1 e k_{obs} com a [Lut] também se obteve uma constante de velocidade unimolecular k_0 (Tabela 40), que representa o

consumo de TCPO por vias de hidrólise ou peridrólise não catalisadas, que teve como valor médio $k_0 = 0,10 \pm 0,04 \text{ s}^{-1}$. Um valor de $k_0 = 0,08 \text{ s}^{-1}$ também foi obtido para o consumo de TCPO por hidrólise catalisada ou não catalisada, do intercepto da dependência linear de k_{obs}^1 com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Os valores de k_0 obtidos da dependência com a $[\text{Lut}]$ ou a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ são muito próximos, sugerindo que nessas condições de ausência dos reagentes a hidrólise não catalisada por Lut seja proeminente, com um valor médio de $k_0 = (9 \pm 3) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Considerando-se a concentração de água em um meio quase que exclusivamente aquoso ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 55,4 \text{ mol L}^{-1}$), obtém-se uma constante de velocidade bimolecular de hidrólise não catalisada do éster oxálico de $k_h = 1,6 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A dependência dos rendimentos de quimiluminescência Φ_{CL} com a $[\text{Lut}]$ (Figura 45, p. 96) mostrou um comportamento análogo ao observado em DME puro, com a ressalva de que em um meio aquoso com $\text{pH} \approx 8$ esperaria-se que o aumento da concentração de base deveria causar uma redução maior dos valores de Φ_{CL} devido a um aumento da taxa de hidrólise. Entretanto, como mencionado acima, aparentemente a via de consumo não catalisada do TCPO, por hidrólise, é pouco eficiente se comparada com a peridrólise. Interessante notar que o aumento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ levou a uma pequena redução dos valores de Φ_{CL} (Figura 49, p. 99), diferentemente do observado em DME puro (Figura 41, p. 92). Uma vez visto que em meio aquoso a peridrólise é uma ordem de grandeza mais eficiente que em meio orgânico polar, pelos valores de k_r , pode-se assumir que em meio aquoso uma segunda peridrólise possa ocorrer a partir da formação do intermediário perácido. Isso levaria à geração do ácido peroxálico, não participante da via mecanística emissora de luz e, portanto, culminaria na redução dos rendimentos Φ_{CL} com o

aumento da $[H_2O_2]$. Entretanto, tal racionalização é apenas uma hipótese preliminar para a observação efetuada.

4.6 Mecanismo da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H_2O_2 em tampão carbonato

Dos estudos cinéticos realizados com Lut em DME e água, em relação à reação peróxi-oxalato de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com H_2O_2 , foram obtidas evidências de que a base conjugada HO_2^- do peróxido seria a responsável por efetuar um ataque nucleofílico no éster oxálico, o que levaria à formação de um perácido intermediário (Esquema 30, p. 176). Logo, se fosse possível realizar o ensaio peróxi-oxalato em condições onde a $[HO_2^-]$ fosse alta (da ordem de $mmol\ L^{-1}$), a parcela do éster oxálico que seria consumida por essa via de peridrólise seria aumentada. Dessa forma, optou-se por realizar esse ensaio quimiluminescente em soluções aquosas de tampão carbonato, em valores de pH alto. Carbonato (CO_3^{2-}) e seu ácido conjugado (HCO_3^-) são nucleófilos pobres, portanto, não reagem com TCPO por ataque nucleofílico. Ainda, há a vantagem que dessa forma é possível se trabalhar com um meio exclusivamente aquoso, sendo que a única porção de solvente orgânico adicionado ao meio é a solução estoque de TCPO, em DME, que corresponde a apenas 0,8% do volume total e a 0,1% em mol da mistura. Um problema talvez fosse a solubilidade do éster oxálico nessas condições. Entretanto, não se observou a formação de precipitado, ou mesmo o anuviamento das soluções, quando da adição de TCPO ao sistema aquoso.

Cinéticas extremamente rápidas foram observadas, com tempos de aquisição da ordem de dois a três segundos (Figura 50, p. 101). Isso requereu um

aperfeiçoamento por parte do operador para que a adição do reagente limitante fosse adequada, de forma a se obter cinéticas reprodutíveis. Os valores de pH do meio de reação foram verificados sempre, antes e após os ensaios cinéticos, descartando-se réplicas cuja variação de pH fosse maior que 0,03 unidades de pH. As soluções a serem colocadas nas cubetas, contendo FLU e H_2O_2 , foram preparadas no momento das cinéticas, a partir de diluições de uma solução estoque de carbonato de potássio. Isso foi feito acertando-se o valor do pH diretamente com soluções concentradas de HCl ou NaOH, mas de forma a não se variar o volume da solução significativamente ($< 0,1\%$).

Fluoresceína (FLU, Esquema 31, p. 177) foi utilizada como ativador nesses estudos e seguindo o que foi feito nos ensaios com Lut, a solução estoque da mesma foi preparada diretamente em uma solução de carbonato. A variação da [FLU] não teve influência sobre os valores da constante de velocidade de decaimento de emissão, k_{obs}^{-1} (Figura 55, p. 109), da reação de TCPO e H_2O_2 em tampão carbonato 20 mmol L^{-1} e $\text{pH} = 10,4$. Este fato demonstra que também neste meio de reação a etapa de quimiexcitação é mais rápida que as etapas anteriores e que o ACT participa somente desta etapa e não das anteriores, não consumindo o éster oxálico por alguma possível via paralela à reação peróxi-oxalato. O valor do rendimento de formação de estados excitados singlete na concentração infinita de ativador (Φ_S^∞), determinado para FLU nesse sistema através de uma relação duplo-recíproco (Figura 56, p. 110), foi de $\Phi_S^\infty = 5,4 \times 10^{-7} \text{ E mol}^{-1}$, mostrando a baixa eficiência de formação de estados excitados emissores. Para a reação TCPO/ H_2O_2 /IMI-H em EtOAc, os valores de Φ_S^∞ mais baixos já determinados foram os para 9,10-dicianoantraceno (DCNA), com $\Phi_S^\infty = 1,5 \times 10^{-5} \text{ E mol}^{-1}$.²³ Uma

redeterminação desse rendimento para DCNA, na mesma reação, levou a um valor ainda menor de $\Phi_S^\infty = 2,6 \times 10^{-6} \text{ E mol}^{-1}$.¹⁴²

Averiguou-se o efeito do pH do meio aquoso na velocidade de reação, sendo que se observou valores maiores da constante de velocidade (Figura 51, p. 102) e do rendimento quântico de emissão (Figura 51, p. 102) com o aumento do pH. Optou-se por realizar os experimentos seguintes em pH = 10,4, visto que os valores de k_{obs}^{-1} para as reações em pH = 11,2 são altos demais para a obtenção de dados cinéticos reproduzíveis. O valor de pH = 10,4, escolhido para se efetuar os estudos cinéticos corresponde exatamente ao valor de $\text{pK}_{\text{a}2} = 10,33$ da conversão entre bicarbonato e hidrogenocarbonato.¹¹¹ Variando-se a concentração do tampão carbonato na reação não se observou alteração na constante k_{obs}^{-1} (Figura 52, p. 104), obtendo-se valores médios de $k_{\text{obs}} = 0,9; 2,5$ e $2,7 \text{ s}^{-1}$ para três concentrações fixadas de H_2O_2 , respectivamente, de 2,0; 10,0 e 40,0 mmol L^{-1} . Tampouco houve variação dos valores do rendimento Φ_{CL} dentro das concentrações utilizadas de carbonato (Figura 52, p. 104). Contudo, o aumento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ nesses ensaios de variação da [carbonato] causou uma redução dos valores médios de Φ_{CL} ; de H_2O_2 2,0 a 40 mmol L^{-1} , foram obtidos $\Phi_{\text{CL}} = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-7}$; $(1,5 \pm 0,4) \times 10^{-7}$ e $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-7} \text{ E mol}^{-1}$. Primeiramente, deve-se constatar que a diferença nos rendimentos é muito baixa (somente um fator de dois). Porém, de certa forma, esperar-se-ia que em maiores concentrações de peróxido um rendimento maior de emissão deveria ser obtido, supondo-se que essa molécula participa na formação do Intermediário de Alta Energia (IAE), a 1,2-dioxetanodiona, que em uma ou mais etapas rápidas posteriores leva à quimiexcitação do ACT. Por outro lado, o leve decréscimo no rendimento com o aumento da concentração do peróxido poderia

resultar do ataque nucleofílico deste ao intermediário perácido formado, desta maneira evitando a formação do IAE.⁷²

Como a velocidade da reação se mostrou dependente do pH, mas não sofreu alteração com diferentes concentrações de tampão, pode se concluir que a reação nesse meio aquoso tamponado de TCPO com H_2O_2 ocorre por catálise básica específica (CBE). Assumindo-se então que a espécie nucleofílica a realizar a peridrólise do TCPO é o ânion HO_2^- , a concentração do mesmo pode ser facilmente calculada a partir da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial e se considerando os valores de K_{a2} das espécies e do pH do meio (Equação 5, p. 105). A variação da $[\text{HO}_2^-]$, fixada a concentração de tampão, causou uma alteração sistemática em k_{obs}^{-1} , sendo que a dependência de k_{obs}^{-1} com a $[\text{HO}_2^-]$ se mostrou linear em $[\text{carbonato}] = 20, 50 \text{ e } 100 \text{ mmol L}^{-1}$, para todo o intervalo de concentração de peróxido estudado (Figura 53, p. 107).

A dependência de k_{obs}^{-1} com a $[\text{HO}_2^-]$ pode ser entendida como possuindo termos de ordem zero e um na concentração de HO_2^- . Os valores dos coeficientes lineares e angulares obtidos dos ajustes de k_{obs}^{-1} em função da $[\text{HO}_2^-]$ em diferentes $[\text{carbonato}]$ apresentaram valores muito próximos (Tabela 41). Isso era esperado, visto que a concentração de tampão não influencia na velocidade de reação, como mencionado acima. Pode se expressar a constante de velocidade k_{obs}^{-1} como possuindo contribuições das constantes de velocidade de reação bimoleculares de peridrólise do éster oxálico ($k_{p(2)}$) e de hidrólise do mesmo ($k_{h(2)}$), bem como pelas concentrações respectivas de HO_2^- e OH^- (Equação 18), assumindo-se CBE.

Tabela 41: Valores dos parâmetros obtidos nos ajustes da dependência linear de k_{obs}^{-1} com a $[HO_2^-]$, nas respectivas concentrações fixadas do tampão carbonato.

[carbonato] (mmol L ⁻¹)	$k_{h(1)}$ (s ⁻¹) ^a	$k_{p(2)}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹) ^b	$k_{h(2)}$ (L mol ⁻¹ s ⁻¹) ^c
20	0,73	$3,9 \times 10^3$	$2,9 \times 10^3$
50	1,2	$5,9 \times 10^3$	$4,8 \times 10^3$
100	0,6	$2,42 \times 10^3$	$2,4 \times 10^3$

Coeficientes ^alinear e ^bangular dos ajustes. ^c $k_{h(2)} = k_{h(1)}/[OH^-]$, com $[OH^-] = 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$.

$$k_{obs}^{-1} = k_{h(2)}[OH^-] + k_{p(2)}[HO_2^-]$$

Equação 18

Para as três concentrações de tampão averiguadas, obteve-se uma média de $k_{h(2)} = (3 \pm 1) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para a constante de velocidade bimolecular da hidrólise do TCPO, obtida do intercepto da dependência de k_{obs}^{-1} com a $[HO_2^-]$ e se considerando que $[OH^-] = 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ em pH = 10,4 (Tabela 41). A dependência de k_{obs}^{-1} com a $[HO_2^-]$ possui um termo de ordem um na concentração de peróxido, com uma constante $k_{p(2)}$ associada (Equação 18), que pode ser atribuída ao processo de peridrólise do TCPO por uma molécula de HO_2^- , formada no pré-equilíbrio rápido da CBE. Obteve-se uma média de $k_{p(2)} = (4 \pm 2) \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para tal constante de velocidade de peridrólise do TCPO, obtida **diretamente** da dependência de k_{obs}^{-1} com a $[H_2O_2]$. Pode se observar que os valores das duas constantes bimoleculares $k_{h(2)}$ e $k_{p(2)}$ são muito próximos. Considerando-se que essas são as possíveis reações que levam à decomposição do TCPO em um meio aquoso básico tamponado com carbonato em pH = 10,4, pode-se propor um mecanismo composto por duas reações concorrentes (Esquema 32). TCPO pode ser consumido pela hidrólise com OH^- presente no meio, dada a alcalinidade do mesmo, formando um monoéster do ácido oxálico. Uma segunda hidrólise, muito

provavelmente mais rápida que a primeira, leva ao ácido oxálico, em uma via responsável pela redução dos rendimentos de emissão do sistema (Esquema 32, A).

Esquema 32: Possíveis reações de TCPO com H_2O_2 em um meio tamponado com carbonato em pH = 10,4. **(A)** hidrólise por CBE **(B)** seqüência peróxi-oxalato envolvendo a espécie HO_2^- , formada no pré-equilíbrio da CBE. $k_{h(2)} = 3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $k_{p(2)} = 4 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Também o TCPO é consumido numa seqüência peróxi-oxalato, reagindo com a espécie nucleofílica HO_2^- na etapa lenta da reação, formando um intermediário perácido (Esquema 32, B). Na seqüência, tal intermediário cicliza intramolecularmente para o IAE 1,2-dioxetanona, muito provavelmente com auxílio de base, como discutido anteriormente (Esquema 10, p. 40). Observou-se que os valores de rendimento quântico de emissão, Φ_{CL} , aumentaram com a $[\text{HO}_2^-]$ até uma espécie de valor máximo em torno de $[\text{HO}_2^-] = 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ (Figura 54, p. 108). Para os ensaios realizados em carbonato 100 mmol L^{-1} , em que foi possível se trabalhar até maiores concentrações de peróxido, nota-se que após esse valor máximo há uma diminuição dos valores de Φ_{CL} à medida que a $[\text{HO}_2^-]$ aumenta (Figura 54, p. 108). Tal fato pode ser explicado se for assumido que o intermediário perácido, formado a partir do ataque nucleofílico de HO_2^- à molécula de TCPO, pode sofrer um

segundo ataque por uma molécula de HO_2^- em uma reação consecutiva, levando à formação do ácido peroxálico, em uma etapa mais rápida do que a ciclização do perácido para formar o IAE (Esquema 32, C). O ácido peroxálico, por sua vez, não pode ciclizar para formar o IAE, tampouco pode interagir com o ACT e levá-lo ao estado excitado, o que diminui o rendimento de formação de estados excitados e, logo, reduz o rendimento de quimiluminescência da reação, uma vez que essa reação consecutiva deve se tornar a principal em maiores concentrações de peróxido. De fato, calculando-se a porcentagem de consumo do TCPO pela via peróxi-oxalato, considerando-se hidrólise e peridrólise e os valores de $k_{h(2)}$ e $k_{p(2)}$ encontrados, nota-se que o valor máximo de rendimento ocorre quando aproximadamente 80% do éster foi consumido por peridrólise (Figura 69). Quanto mais TCPO é consumido pela reação com peróxido, menor é o valor de Φ_{CL} , reflexo da possível formação do ácido peroxálico em uma etapa concorrente à formação da 1,2-dioxetanodiona, como mencionado logo acima. Tal fato também explica a redução do valor médio de Φ_{CL} para maiores concentrações de H_2O_2 , obtidos nos ensaios cinéticos de variação da [carbonato] (Figura 52, p. 104).

Figura 69: Dependência do rendimento quântico de quimiluminescência (Φ_{CL}) com a $[\text{HO}_2^-]$ em carbonato 100 mmol L^{-1} . As porcentagens indicam quanto do TCPO foi consumido por peridrólise.

Alguns trabalhos na literatura foram encontrados, referentes à formação de uma espécie chamada peroximonocarbonato, derivada da reação de H_2O_2 com hidrogenocarbonato.¹⁴³⁻¹⁴⁶ Tal espécie seria a responsável pela oxidação de sulfetos,¹⁴⁴ a epoxidação de olefinas¹⁴⁵ e pela oxidação da metionina,¹⁴⁶ o que a fez ser considerada uma potencial espécie reativa de oxigênio em meios biológicos.¹⁴⁶ Pensando na formação dessa espécie altamente nucleofílica, é possível que além das vias de hidrólise e peridrólise consideradas para o consumo de TCPO, também o mesmo pode reagir com o peroximonocarbonato formado no equilíbrio, diminuindo o rendimento de emissão da reação. Entretanto, a reação do mesmo com TCPO pode ser descartada, uma vez que não se observou a dependência dos valores de k_{obs}^{-1} com a [carbonato] empregada. Uma vez que o peroximonocarbonato se forma no equilíbrio de H_2O_2 com HCO_3^- , por catálise básica geral, uma dependência dos valores de k_{obs}^{-1} com a concentração de tampão seria observada, caso houvesse o consumo de TCPO por essa via.

5 Conclusão

Foi possível sintetizar e caracterizar um novo derivado de 1,2-dioxetanona, a *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona, bem como determinar os parâmetros de quimiluminescência da sua decomposição na presença de ativadores. O rendimento de formação de estados excitados singlete de 10^{-4} E mol⁻¹ confirma a baixa eficiência de emissão de sistemas CIEEL intermoleculares. As constantes bimoleculares da reação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona com ativadores evidenciam a ocorrência de uma transferência de elétron na etapa de quimiexcitação do processo. A partir da comparação destes resultados com os determinados anteriormente para outros derivados de 1,2-dioxetanona, conclui-se que o tamanho do substituinte alquila influencia na formação do complexo de transferência de carga, dentro da seqüência CIEEL.

Nos estudos mecanísticos da reação peróxi-oxalato em diferentes condições, verificou-se que a reação do oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) com H₂O₂, catalisada por imidazol, tanto em meio anidro quanto em meio aquoso, ocorre por um ataque nucleofílico direto do H₂O₂ ao éster oxálico, não envolvendo catálise nucleofílica por imidazol. 2,6-Lutidina age como catalisador básico não-nucleofílico na reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H₂O₂, em 1,2-dimetoxietano anidro e em meios aquosos. Mostrou-se a viabilidade da reação peróxi-oxalato de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com H₂O₂ em meios exclusivamente aquosos, utilizando-se tampão carbonato. As constantes de velocidade bimoleculares para os processos de hidrólise e peridrólise do éster oxálico, em tampão carbonato, são similares.

6 Parte Experimental

6.1 Reagentes e solventes

6.1.1 Reagentes inorgânicos e secantes

Ácido clorídrico (HCl, Merck, 37%), ácido sulfúrico (H₂SO₄, Synth, 96%), ácido acético glacial (HAc, Merck), hidróxidos de sódio e potássio (NaOH e KOH, Synth), acetato de sódio (NaAc, Synth), carbonato de potássio (K₂CO₃, Mallinckrodt), iodeto de potássio (KI, Synth), permanganato de potássio (KMnO₄, F. Maia), hidreto de sódio (NaH 98%, Sigma-Aldrich), hidreto de cálcio (CaH₂, Alfa Products), pentóxido de fósforo (P₂O₅, Synth) e peneira molecular 4 Å (Sigma-Aldrich) foram utilizados como recebidos.

MgSO₄ foi ativado em um forno a vácuo a 1 mmHg e 180°C por 72 h.

Uma solução de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 60% w/w em água (Solvay Peróxidos do Brasil Ltda.) foi utilizada para a preparação de soluções estoque de H₂O₂.

6.1.2 Solventes orgânicos

Etanol (EtOH, Synth, 96 °GL, utilizado na lavagem de vidrarias), metanol (Synth e Merck) e hexano (Hex, Synth, grau P.A.) foram utilizados como recebidos

Acetona (Synth, grau P.A.) foi refluxada e destilada de KMnO₄ e armazenada em frasco âmbar seco até sua utilização.

Acetato de etila (EtOAc, Sigma-Aldrich), diclorometano (CH₂Cl₂, Synth) e pentano (Synth) foram tratados, primeiramente, mantendo-os sob forte agitação com

EDTA dissódico (Vetec) durante uma noite. Em seguida, o solvente foi filtrado e então refluxado e destilado de P_2O_5 .

1,2-Dimetoxietano (DME, Aldrich, 99,5%), éter dietílico (Et_2O , Synth, grau P.A.) e tetrahidrofurano (THF, Synth, grau P.A.) foram refluxados e destilados de fios de sódio metálico na presença de benzofenona (Versicol) como indicador de grau anidro. Previamente a isso, Et_2O foi tratado com ácido sulfúrico (40 mL por litro de solvente), adicionado ao éter em banho de gelo e sob agitação intensa. Após a adição de ácido, destilou-se o Et_2O em um balão onde posteriormente foi fiado o sódio metálico.

Éter de petróleo 30 - 70 °C (Synth, grau P. A.) foi refluxado e destilado de fios de sódio metálico.

Tolueno (Quimex, grau P.A.) foi tratado com EDTA dissódico (Vetec), mantendo-o sob agitação durante uma noite, filtrado e destilado de sódio metálico.

6.1.3 Reagentes orgânicos

Hemina bovina (cloreto de ferriprotoporfirina IX, Sigma), luminol (5-amino-2,3-dihidro-fitalazina-1,4-diona, Merck), peroxidase de raiz forte HRP-VI (Sigma, *hydrogen-peroxidase oxidoreductase*, EC 1.11.1.7, tipo VI-A, de raiz forte), *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC, ACROS), imidazol (IMI-H, Sigma, 99+% por titulação, branco de fluorescência, $\leq 0,005\%$ β -NADH) e oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO, Aldrich) foram utilizados como recebidos.

Oxalato de bis-(2,4,6-triclorofenila) (TCPO, Aldrich) foi recristalizado de uma mistura 14:5 de clorofórmio:hexano, sendo os cristais incolores obtidos mantidos em dessecador sob vácuo por quatro dias, com um rendimento final típico de 68% (PF 191 a 192 °C, literatura: 190 °C).¹⁴⁷

2,4,6-Triclorofenol (TCP, Aldrich) foi purificado por cromatografia em coluna de sílica (Hex/EtOAc = 5:1). O sólido incolor obtido apresentou PF de 67,0 a 67,5 °C (literatura: 67 a 68 °C).¹⁴⁸

Ácido ciclopentanocarboxílico (Aldrich) foi destilado a pressão reduzida com uma coluna vigreux de 30 cm e apesar do PE descrito na literatura para esse ácido carboxílico ser de 59 – 62 °C a 1 mmHg,¹⁴⁹ somente conseguiu se recolher o destilado entre 76 e 77 °C a uma pressão <1 mmHg. Sua identidade foi confirmada por RMN de ¹H e ¹³C.

n-Butillítio (n-BuLi 1,6 mol L⁻¹ em hexano, ACROS) foi titulado com 1,10-fenantrolina/butanol previamente à utilização (ver item 6.3.6, p. 196).

2,6-Dimetilpiridina (2,6-lutidina, Lut, Sigma) foi purificada por destilação (144 °C a 760 mmHg).¹⁴⁸ Previamente, para se reduzir a grande quantidade de água na Lut, adicionou-se KOH a um certo volume de lutidina até que não houvesse mais dissolução e deixou-se a mistura em refluxo por um dia inteiro. Após o refluxo, filtrou-se a mistura, adicionou-se CaH₂ e prosseguiu-se à destilação fracionada com uma coluna vigreux de 30 cm, obtendo-se o destilado em 60 °C a 40 mmHg.

Diisopropilamina (Aldrich) foi refluxada e destilada de CaH₂ e armazenada sob peneira molecular 4 Å.

6.1.4 Ativadores e padrões de fluorescência

Rubreno (RUB), perileno (PER), 9,10-difenilantraceno (DPA), 9,10-bis(feniletinil)antraceno (BPEA), 9,10-dibromoantraceno (DBA), todos Aldrich, foram utilizados como recebidos.

Antraceno foi recristalizado de cicloexano, produzindo cristais na forma de agulhas incolores (PF 223 a 224 °C, literatura: PF 216 °C).¹⁵⁰

2,5-Difeniloxazol (PPO, Janssen Chimica, grau de cintilação) foi recristalizado de ligroína (éter de petróleo 65-110 °C, Synth, grau P.A.), obtendo-se um rendimento de 95% na forma de grãos incolores (PF 73,7 a 74,4 °C, literatura: PF 74 °C).¹⁴⁸

Fluoresceína (FLU, Aldrich) foi recristalizada de EtOH e seca em forno a vácuo.

Sulfato de quinino monohidratado (Aldrich, 90%) foi recristalizado de EtOH.

6.2 Equipamentos

6.2.1 Espectrofotometria UV-Vis

Medidas de espectrofotometria UV-Visível, nos modos cinético e espectro, foram realizadas em um espectrofotômetro Varian Cary 50 Probe, com *cell holder* com espaço para 18 cubetas, termoestatizado por um banho Varian Cary PCB 150 a $25,0 \pm 0,5$ °C. Também foi utilizado um espectrofotômetro Multispec Shimadzu 1501, com cela termoestatizada por um banho Varian PCB 150 a $25,0 \pm 0,5$ °C.

6.2.2 Medidas de emissão de luz e espectroscopia de fluorescência

Medidas de emissão de luz e de espectroscopia de fluorescência foram efetuadas em um espectrofluorímetro Varian Eclipse, com agitação magnética e operando com a cela termoestatizada a $25,0 \pm 0,5$ °C por um banho Varian Cary PCB 150. Também foi utilizado um espectrofluorímetro Hitachi U-2000, com agitação magnética e operando com a cela termoestatizada a $25,0 \pm 0,5$ °C por um banho Lauda Brinkmann E100. A sensibilidade de ambos os aparelhos foi regulada variando-se os parâmetros de voltagem da fotomultiplicadora e as aberturas das fendas de emissão ou excitação. Medidas cinéticas de baixa intensidade de emissão de luz foram realizadas em um luminômetro de tubo Berthold Sirius.

6.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Espectros de RMN foram registrados em um espectrômetro Bruker AC200 (200MHz). Experimentos de caracterização dos peróxidos a -40 °C foram realizados em um aparelho Bruker DRX500 (500 MHz). Os deslocamentos químicos (δ) dos compostos foram relatados em partes por milhão (ppm), sendo que não se utilizou tetrametilsilano como padrão interno, para evitar a decomposição do peróxido.

6.2.4 Rotoevaporação de solventes

A destilação a pressão reduzida de solventes de extratos orgânicos das reações foi realizada em um equipamento do tipo Rotoevaporador da Büchi, modelo R-210, com um controlador de vácuo (V-850) acoplado a uma bomba de vácuo de membrana (V-700) e *trap* de gelo seco com etanol.

6.3 Procedimentos de rotina

6.3.1 Cromatografia em camada delgada analítica (CCD)

Ensaio de CCD foram feitos em placas 2 x 5 cm de Kieselgel 60 F₂₅₄ (sílica com indicador de fluorescência) sobre folha de alumínio (Merck), eluindo-se a mesma em uma câmara de vidro fechada contendo o solvente ou mistura de solvente adequados. A revelação das placas foi feita sob luz UV ou utilizando-se uma solução aquosa ácida 10% de KI, quando da necessidade de se revelar possíveis produtos peroxídicos.

6.3.2 Cromatografia em coluna

A purificação de substâncias através de cromatografia em coluna empregou sílica gel (SiO_2 70-230 ou 230-400 mesh) como fase estacionária. Foram utilizadas colunas com comprimentos e diâmetros variados.

6.3.3 Medidas de pH e solução tampão HAc/Ac pH 3,8

Medidas de pH de soluções aquosas foram efetuadas em um pHmetro Corning 430 previamente calibrado com soluções padrão pH 4,0; 7,0 e 10,0; com as medidas efetuadas sob intensa agitação magnética e a 25 °C. Tampão ácido acético/acetato (HAc/Ac^-) pH 3,8 foi preparado a partir de 500 mL de uma solução de HAc 0,2 mol L^{-1} e adicionando-se pequenas alíquotas de uma solução de NaAc 0,2 mol L^{-1} à medida que se acompanhava a variação de pH. A solução de pH 3,8 foi então completada a um volume de um litro com água deionizada.

6.3.4 Solução estoque de H_2O_2

Para os ensaios de cinética, soluções estoque de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) no solvente desejado (água ou DME) foram preparadas por diluição de uma solução 60% em água. Para soluções de concentração próximas a 1 mol L^{-1} diluiu-se de 1,0 a 1,5 mL de H_2O_2 60% em 20,0 mL do solvente; soluções em torno de 5 mol L^{-1} foram preparadas adicionando-se de 4,0 a 4,5 mL do peróxido 60% ao mesmo volume de solvente. Após diluição, adicionou-se MgSO_4 à solução e deixou-se a mesma em repouso a 4 °C durante 12 h, no caso de se estar utilizando DME como solvente. Filtrando-se a solução, obteve-se a solução estoque de peróxido de hidrogênio ainda de concentração indeterminada, armazenada sempre a 4 °C e ao abrigo da luz quando não em uso.

6.3.5 Ensaio iodométrico¹⁵¹

Para a determinação da $[H_2O_2]$ utilizou-se o ensaio iodométrico. Primeiramente, diluiu-se a solução estoque de peróxido 100 ou 500 vezes dependendo de sua concentração (próxima a 1 ou 5 mol L⁻¹, respectivamente). Foram então transferidos a uma cubeta de quartzo de absorção (de volume máximo de 3,0 mL e caminho óptico de 1,0 cm) 3,0 mL de uma solução de KI 0,05 mol L⁻¹ em tampão HAc/Ac 0,1 mol L⁻¹ pH 3,8, adicionados 10 µL de uma solução em água de peroxidase de raiz forte (HRP-VI, 1 mg mL⁻¹) e então registrada a linha base da mistura. Adicionou-se 10 µL da solução de H₂O₂ diluída, agitou-se a mesma e mediu-se a absorbância em 353 nm ($\epsilon_{353} = 25500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), até que o valor não mais se alterasse mediante sucessivas agitações da cubeta com a solução. Considerando-se o fator de diluição, foi obtida a $[H_2O_2]$ a ser utilizada nos ensaios cinéticos, medindo-se a absorbância em 353 nm de, no mínimo, cinco réplicas.

6.3.6 Titulação das soluções de *n*-butillítio em hexano

As soluções de *n*-BuLi em hexano foram tituladas com *t*-butanol utilizando-se 1,10-fenantrolina como indicador, como descrito na literatura.¹⁵² 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, calculou-se a concentração da solução.

6.4 Síntese de peróxidos orgânicos

Fotos do procedimento de preparação dos peróxidos podem ser encontradas no Apêndice deste documento.

6.4.1 Preparação do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano (17)

Um balão de fundo redondo de três bocas de 250 mL, munido de septo, agitador magnético, condensador de refluxo e borbulhador de gás inerte, foi flambado com maçarico mediante alto fluxo de argônio por, pelo menos, três vezes. Ao balão, foram então transferidos 70 mL de THF seco e 4,2 mL (3,0 g; 30 mmol) de diisopropilamina seca e baixou-se a temperatura do mesmo até -45 °C, utilizando-se um banho de gelo seco e etanol em um Dewar. Sob agitação vigorosa foram adicionados, vagorosamente, 20 mL (32 mmol) de n-BuLi 1,6 mol L⁻¹ em hexanos e se deixou a solução agitando a -45 °C por 15 min. Após esse período, deixou-se a reação esquentar até 25 °C, temperatura na qual ela permaneceu por 25 min, e na seqüência se baixou a temperatura do sistema para -78 °C. Nessa temperatura, adicionou-se à reação, vagorosamente, 1,4 mL (1,4 g; 12,5 mmol) de ácido ciclopentanocarboxílico recentemente destilado, diluídos em 5 mL de THF seco. Após a adição, deixou-se a reação aquecer novamente até 25 °C e se manteve a mesma agitando por mais 2 h. Removeu-se o solvente e a diisopropilamina sob vácuo (5 mmHg), com forte agitação, sendo que a pasta branca formada no balão foi depois redissolvida com 60 mL de THF seco.

Um segundo balão de fundo redondo de três bocas de 250 mL, munido de septo, agitador magnético, condensador de refluxo e borbulhador de gás inerte, também foi flambado por três vezes sob alto fluxo de argônio. Uma das bocas do balão continha um septo perfurado por um tubo de vidro, por onde se passou oxigênio proveniente de um cilindro, previamente seco em uma torre de secagem contendo KOH e sílica gel. A esse balão foram adicionados 100 mL de THF seco, baixou-se a temperatura para -78 °C e borbulhou-se oxigênio seco por 10 min, saturando-se a solução com O₂.

Transferiu-se o conteúdo do primeiro balão para o segundo balão, utilizando-se uma cânula, enquanto se borbulhou O₂ vigorosamente no segundo balão. Após a transferência da solução de diânion continuou a se borbulhar oxigênio por mais 2 h. Ao término desse período e ainda com a mistura de reação a -78 °C, adicionaram-se 30 mL de uma solução aquosa de HCl 10% e agitou-se por mais 30 min a -78 °C. A solução resultante foi deixada aquecer até -20 °C e transferida para um funil de extração de 500 mL contendo 200 mL de solução saturada de NaCl gelada. Após a separação de fases, a fase aquosa foi extraída com 5 x 50 mL de Et₂O mantendo-se a temperatura sempre baixa pela adição de gelo picado ao funil de extração. Os extratos etéreos combinados foram secos com MgSO₄ a 0 °C durante 15 min e então filtrados a 0 °C e armazenados a -20 °C.

O extrato etéreo foi concentrado por rotoevaporação, mantendo-se o banho do balão sempre em temperatura inferior a 2 °C, até se obter um sólido branco, levemente amarelado. Dissolveu-se o sólido com pentano a 0 °C, sob atmosfera inerte, e iniciou-se a cristalização a -20 °C, mantendo-se essa temperatura durante 20 min. O sobrenadante foi retirado com uma pipeta de Pasteur e os cristais

incolores obtidos do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano (**17**) foram secos na bomba de vácuo (<1 mmHg) durante 1 h e nunca em temperatura superior a -30 °C.

As primeiras tentativas de caracterização deste peróxido por RMN revelaram a contaminação de **17** por THF e pentano. Portanto, foi realizada uma lavagem do mesmo com clorofórmio. Em um balão de fundo redondo de duas bocas de 125 mL, munido com septo, agitador magnético e com a boca central do balão conectada à linha de vácuo, adicionou-se uma pequena porção de CHCl₃ (1 mL) com o balão a -40 °C. Após alguns minutos sob agitação, abriu-se a linha de vácuo (< 1 mmHg) e evaporou-se o solvente, sendo que ao término de sua evaporação a temperatura foi aumentada até -10 °C, mantendo-se essa temperatura por 5 min. Em seguida, abaixou-se a temperatura do balão novamente para -40 °C, adicionou-se uma nova porção de CHCl₃ (através do septo, utilizando-se uma cânula) e repetiu-se novamente a secagem. O procedimento de lavagem foi realizado, ao todo, três vezes, sendo que ao final manteve-se o balão sob vácuo (< 1 mmHg) a -40 °C por mais duas horas.

Rendimento: 53%

R_f = 0,4 (Hex/EtOAc = 1:1), revelado com solução aquosa de KI

R_f = 0 (CH₂Cl₂), revelado com solução aquosa de KI

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz, -40 °C, δ em ppm): 9,51 (bs, 2H, CO₂H e OOH); 2,21-1,98 e 1,91-1,67 (m, 4H, H-ciclopentila).

RMN ¹³C (CDCl₃, 300 MHz, -40 °C, δ em ppm): 180,64 (C=O); 93,38 (C1); 35,33 (C2 e C5); 25,11 (C3 e C4).

6.4.2 Preparação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**)

Em um balão de fundo redondo de três bocas de 250 mL, munido de septo, agitador magnético e borbulhador de argônio, foi instalada, na boca central do balão, uma conexão de vidro preenchida com um pouco de lã de vidro. Na outra extremidade da conexão de vidro foi colocado um balão de fundo redondo de duas bocas de 125 mL, que foi então conectado a uma linha de vácuo, dessa forma, configurando uma montagem para se realizar uma destilação *bulb-to-bulb*. A linha de vácuo foi ligada e testada com o sistema aberto (pressão obtida $<1\text{ mmHg}$), sendo substituído o borbulhador por um septo. O sistema inteiro foi flambado com maçarico, sob alto fluxo de argônio, por três vezes.

Em um balão de fundo redondo de uma boca de 25 mL foram pesados 0,413 g (2,8 mmol) de 1-carbóxi-1-hidroperóxiciclopentano (**17**), dissolvidos com 3,0 mL de CH_2Cl_2 gelado a $0\text{ }^\circ\text{C}$, sendo essa dissolução também efetuada em banho de gelo e água e sob fluxo de nitrogênio. Após a adição do solvente, obteve-se uma solução anuviada, mas homogênea. O balão de 250 mL teve a sua temperatura abaixada para $-30\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando-se um banho de gelo seco e etanol, e em seguida transferiu-se todo o volume da solução de **17** em CH_2Cl_2 para o mesmo. À solução de **17** adicionou-se 2,8 mL de uma solução de 0,621 g (3,0 mmol) de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) em 3 mL de CH_2Cl_2 ($[\text{DCC}] = 1,0\text{ mol L}^{-1}$), logo, adicionando-se 2,8 mmol de DCC ao meio reacional.

De forma a acompanhar a reação, foram feitos CCDs de meia em meia hora, em placas de sílica gel fixada em alumina e com CH_2Cl_2 como eluente, sendo que a placa foi eluída em baixa temperatura, colocando-se a câmara de solvente em um câmara com gelo seco. Uma mancha peroxídica da 1,2-dioxetanona **5d** foi observada durante a reação ($R_f = 0,7$), juntamente com a mancha peroxídica de **17** ($R_f = 0$), sendo que a reação terminou em 2 h, como evidenciado pelo desaparecimento da mancha correspondente a **17**.

Imergiu-se o balão de 125 mL, conectado à conexão de vidro, em um Dewar contendo nitrogênio líquido, sempre mantendo a temperatura no balão de reação em $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Trocou-se o borbulhador por um septo e conectou-se o sistema ao vácuo ($< 1\text{ mmHg}$), recolhendo-se o produto volátil de reação juntamente com o solvente no balão imerso em nitrogênio líquido. Retirou-se o solvente do balão de reação até se obter uma pasta incolor seca, que foi resuspendida com 1,5 mL de CH_2Cl_2 . Para tal, utilizou-se um balão de fundo redondo de uma boca de 5 mL contendo o solvente, munido de septo e cânula. Com a cânula introduzida no balão de 5 mL, mas fora do solvente, a mesma foi inserida no septo do balão de reação e em seguida no CH_2Cl_2 . A diferença de pressão entre os dois sistemas causou a transferência de solvente de um balão para o outro. Após evaporar o solvente do balão de reação novamente, repetiu-se esse procedimento mais cinco vezes.

Ao término da destilação, a bomba foi desligada e se equalizou a pressão do sistema com argônio, para evitar a entrada de ar com umidade. O balão de destilado teve a temperatura aumentada para $-30\text{ }^\circ\text{C}$, colocou-se novamente o borbulhador de gás inerte e então se fracionou o destilado contendo a *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) em pequenos frascos selados, armazenados diretamente no gelo

seco. A concentração de **5d** em solução foi determinada por ensaio iodométrico, fornecendo uma concentração média de peróxido de $(2,4 \pm 0,1)$ mmol L⁻¹. Os diversos frascos selados obtidos foram mantidos em um freezer a -80 °C quando não utilizados.

Rendimento: 1,2%

R_f = 0,7 (CH₂Cl₂), revelado com solução aquosa de KI

6.4.3 Preparação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**) em CDCl₃

O mesmo procedimento adotado acima foi seguido, mas se realizando a preparação diretamente em clorofórmio deuterado. Pequenas modificações no procedimento tiveram a intenção de se aumentar a concentração final de 1,2-dioxetanona em solução. Os 0,2 g (1,4 mmol) de **17** foram pesados diretamente no balão de reação. Os 0,29 g (1,4 mmol) de *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) foram adicionados e dissolvidos no menor volume possível de CDCl₃ (< 1 mmHg). Ao final, o destilado foi transferido imediatamente ao tubo de ressonância a -20 °C e então armazenado a -80 °C. Determinou-se a concentração da solução peroxídica igual a 4,1 mmol L⁻¹ por ensaio iodométrico. Entretanto, não foi possível se calcular o rendimento da reação, por não se saber o volume total de solução obtida no isolamento. A pasta incolor seca obtida durante a evaporação do solvente não foi lavada com porções adicionais de solvente, visto que essa prática reduz significativamente a concentração de peróxido no destilado.

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, -40 °C, δ em ppm): 2,15-2,12 (m, 2H); 2,01-2,00 (m, 2H); 1,94-1,89 (m, 4H).

RMN ¹³C (CDCl₃, 500 MHz, -40 °C, δ em ppm): 38,73 (C2 e C5); 23,44 (C3 e C4), ambos com intensidades baixas. Ausência de 220,61 (C=O, ciclopentanona).

6.5 Ensaios cinéticos

6.5.1 Medidas cinéticas de emissão de luz da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona (**5d**)

Nas medidas cinéticas de baixa intensidade de emissão de luz, envolvendo a decomposição quimiluminescente de derivados de 1,2-dioxetanona, foram utilizados tubos de ensaio de vidro boro silicato uniformes entre si. Para a transferência dos volumes adequados, das soluções estoque dos reagentes, foram utilizadas pipetas de vidro graduadas e microseringas de injeção. Após o início da aquisição da cinética de emissão, sempre foi observado o decaimento da intensidade de luz em função do tempo por pelo menos três tempos de meia-vida. Ao final do experimento, mediu-se a linha base do aparelho que posteriormente foi descontada das curvas de emissão obtidas nos ensaios.

Para um tubo de vidro de boro silicato foram transferidos 500 μL de uma solução de ativador (ACT) de concentração definida em tolueno. Em seguida, adicionou-se um volume definido da solução de **5d** em CH_2Cl_2 , obtida pelo isolamento do produto por destilação *bulb-to-bulb*, de forma a se obter uma concentração final de 1,2-dioxetanona de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, tipicamente, adicionando-se de 3 a 5 μL da solução estoque de 1,2-dioxetanona em CH_2Cl_2 . O volume a ser injetado da solução de **5d** foi determinado por ensaio iodométrico, previamente ao início das cinéticas. Logo após se adicionar a solução de **5d** ao tubo contendo ativador, agitou-se vigorosamente o tubo em um aparelho de *vortex* por trinta segundos e foi iniciada a aquisição do perfil temporal.

Foram efetuadas medidas cinéticas em diferentes concentrações de ativador. Os ACTs utilizados foram rubreno (RUB), perileno (PER), 9,10-difenilantraceno (DPA), 9,10-bis(feniletinil)antraceno (BPEA), antraceno (ANT) e 9,10-dibromoantraceno (DBA), sendo que as cinéticas de decomposição quimiluminescente da 1,2-dioxetanona **5d** também foram acompanhadas em solvente puro, na ausência de ACT.

Os tubos utilizados nos ensaios foram exaustivamente lavados com tolueno, evitando-se a contaminação por ACT em ensaios subseqüentes. O frasco contendo a solução de **5d** em CH₂Cl₂ foi mantido em gelo seco durante todo o período dos ensaios e a microseringa utilizada para a transferência do volume necessário da solução peroxídica também foi termoestatizada à -80 °C, sendo lavada com acetona e seca rigorosamente sob alto fluxo de argônio.

6.5.2 Medidas cinéticas de emissão ou absorção de luz do sistema peróxi-oxalato

Nas medidas cinéticas de emissão de luz, envolvendo o sistema peróxi-oxalato, foram utilizadas cubetas de quartzo para fluorescência, com 3,0 mL de volume máximo e caminho óptico de 1,0 cm, enquanto que nas medidas cinéticas de absorção de luz no UV-Visível foram utilizadas cubetas de quartzo para absorção, com 3,0 mL de volume máximo e caminho óptico de 1,0 cm. Quando da utilização de ativadores hidrocarbonetos, as cubetas de fluorescência foram lavadas com tolueno (7x), etanol (5x), acetona (2x) e então secas sob fluxo intenso de ar. Quando da utilização de solução de lutidina ou tampão carbonato, ambos em meio aquoso, as cubetas de fluorescência ou absorção foram lavadas com etanol (3x), HCl 10% (3x), água (3x), EtOH (3x), acetona (2x) e então secas sob fluxo intenso de ar.

Para a transferência dos volumes adequados, das soluções estoque dos reagentes, foram utilizadas pipetas de vidro graduadas e microseringas de injeção. Todas as soluções necessárias aos experimentos foram preparadas no dia do ensaio, exceto a solução estoque de H_2O_2 . Todas as medidas em certa condição experimental foram realizadas, pelo menos, em três ou cinco réplicas.

Após o início da aquisição da cinética de emissão, sempre foram observados o aumento e o decaimento da intensidade de luz em função do tempo, esse último acompanhado por pelo menos três tempos de meia-vida. Ao final do experimento, tirou-se uma linha base do aparelho que posteriormente foi descontada das curvas de emissão obtidas nos ensaios. Após o início da aquisição da cinética de absorção, observou-se o aumento de absorbância em função do tempo no comprimento de onda relativo à máxima absorção do grupo fenólico de saída. Registrou-se a absorbância até que a mesma ficasse constante.

6.6 Determinação de rendimentos quânticos (Φ)

6.6.1 Rendimentos quânticos de fluorescência (Φ_{FL})

O rendimento quântico de fluorescência de certos ativadores foi determinado pelo método relativo (Equação 19),^{153,154} utilizando-se padrões de fluorescência adequados, como sulfato de quinino monohidratado ($\Phi_{\text{FL}} = 0,55$ em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1})¹⁵⁵ e antraceno ($\Phi_{\text{FL}} = 0,27$).¹²¹ Em uma cubeta de quartzo para fluorescência ($b = 1,0$ cm) foram adicionados 3,0 mL do solvente desejado, devidamente purgado com nitrogênio. Obteve-se a linha base dos espectros de absorção e de fluorescência do solvente puro. Em seguida, foram registrados os espectros de absorção, em um determinado intervalo de comprimentos de onda que englobasse o

máximo de absorção, de soluções obtidas pela adição de pequenos volumes (40 a 50 µL) de soluções 1 mmol L⁻¹ dos ACTs, até que uma absorbância próxima de 0,05 fosse obtida no comprimento de onda de máxima absorção acrescido de 10 nm (Abs₀). Esta cubeta, contendo a mesma solução, foi inserida no fluorímetro e se registrou o espectro de emissão de fluorescência corrigido, em um intervalo de comprimentos de onda que se iniciasse 20 nm depois do comprimento de onda final do espectro de absorção obtido, com excitação no máximo de absorção (fendas de excitação e emissão 5,0 e 2,5 nm, velocidade de scan 120 nm min⁻¹ e voltagem da fotomultiplicadora 600 a 800 V). Calcularam-se as integrais numéricas das curvas de fluorescência obtidas para cada ativador (A_{FL}) e se obteve o valor de Φ_{FL} através da Equação 19, sendo que *n* é o índice de refração do meio utilizado para realizar a medida do padrão ou da amostra. Uma vez que todas as medidas foram realizadas em EtOAc, o termo quadrático envolvendo *n* pôde ser igualado a um.

$$\phi_{FL}^{ACT} = \phi_{FL}^{padrão} \frac{Abs_0^{padrão}}{Abs_0^{ACT}} \frac{A_{FL}^{ACT}}{A_{FL}^{padrão}} \left(\frac{n^{ACT}}{n^{padrão}} \right)^2$$

Equação 19

6.6.2 Calibração com padrão luminol

A calibração da sensibilidade da fotomultiplicadora do fluorímetro foi realizada empregando-se luminol como padrão, por um procedimento levemente modificado²³ em relação ao original.¹⁵⁶ Todas as soluções para os ensaios foram preparadas no dia do mesmo. As condições experimentais para a calibração foram as mesmas que as utilizadas nos ensaios cinéticos (fenda e voltagem da fotomultiplicadora).

Uma solução de luminol foi preparada diluindo-se cem vezes, com uma solução de K_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, uma solução estoque $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de luminol em $\text{NaOH } 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, concentração esta previamente determinada pela absorbância em 347 nm ($\epsilon_{347} = 7600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).¹⁵⁷ Para se trabalhar com soluções estoque de luminol de concentrações ainda mais baixas (até $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$), a solução estoque anterior foi novamente diluída com K_2CO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Uma solução estoque de H_2O_2 0,30% foi preparada diluindo-se a solução 60% w/w duzentas vezes com água, para ser então armazenada no escuro. Duas soluções de hemina, com absorbâncias em 414 nm próximas a 0,2 (solução diluída) e 0,6 (solução concentrada) foram preparadas a partir de diluições com água de uma solução 2,5 mg de hemina em 5,0 mL de $\text{NaOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e armazenadas a $0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para uma cubeta de quartzo para fluorescência foram transferidos 3,0 mL da solução $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de luminol, que foi então inserida no *cell holder* para que a temperatura equilibrasse ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, foi iniciada a aquisição do aparelho e adicionados, em seqüência, 100 μL de H_2O_2 0,30% e 50 μL da solução diluída de hemina ($A_{414} = 0,2$); o que resultou em um pico de intensidade de luz emitida. Após esse pico de intensidade de emissão ter decaído até próximo à linha base do sinal, foram injetados 50 μL da solução concentrada de hemina ($A_{414} = 0,6$), o que gerou mais um pico de intensidade menor de emissão. Sempre após o decaimento do pico de emissão até a linha base foram adicionados mais 50 μL da solução concentrada de hemina, até que não fosse mais observado um pico de emissão de luz, garantindo todo o consumo do luminol presente em solução. O procedimento todo foi repetido no mínimo cinco vezes com cada solução de luminol, e feito com pelo menos mais duas novas soluções de luminol e hemina.

O fator de correção da calibração com luminol (f_{lum}) foi calculado a partir do rendimento quântico quimiluminescente do luminol (Φ_{lum}), igual a $(1,14 \pm 0,06) \times 10^{-2} \text{ E mol}^{-1}$, que é independente da concentração inicial de luminol em uma faixa de 10^{-9} a $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.^{157,158} (Equação 20, Tabela 42).

$$f_{lum} = \frac{\phi_{lum} n_{lum}}{Q_{lum}}$$

Equação 20

Tabela 42: Fatores de correção para calibração com luminol (f_{lum}) para diferentes voltagens da fotomultiplicadora e fendas dos espectrofluorímetros utilizados.

Equipamento	Fotomultiplicadora (V)	Fenda (nm)	f_{lum} (E u. a. ⁻¹)
Varian Eclipse	1000	10	$3,80 \times 10^{-16}$
	1000	20	$1,60 \times 10^{-16}$
Hitachi U-2000	400	5	$5,53 \times 10^{-14}$
	400	10	$1,12 \times 10^{-15}$
	700	5	$2,08 \times 10^{-15}$
	700	10	$4,10 \times 10^{-16}$
	700	20	$7,71 \times 10^{-17}$
	950	20	$1,64 \times 10^{-17}$

No caso da calibração do luminômetro Sirius, de maior sensibilidade, foram utilizados 460 μL de uma solução $5,4 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ de luminol em carbonato de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 20 μL de solução aquosa de H_2O_2 0,30% e injeções subseqüentes de 20 μL das soluções de hemina 0,2 e 0,6, utilizando-se os injetores automáticos do próprio aparelho. Também foram realizados ensaios na ausência de luminol, registrando-se uma espécie de linha base do experimento de calibração. Obteve-se, dessa forma, um fator de calibração com luminol $f_{lum} = 1,346 \times 10^{-23} \text{ E ua}^{-1}$ para tal equipamento.

6.6.3 Rendimentos quânticos de quimiluminescência (ϕ_{CL}) e de formação de estados excitados singlete (ϕ_S)

O rendimento quântico de quimiluminescência (ϕ_{CL}) de um ACT, em certa condição experimental, foi calculado a partir da quantidade total de luz emitida durante um ensaio cinético (Q_{em}), obtida pela integral do perfil de aumento e decaimento da intensidade de emissão. O valor de Q_{em} foi transformado de unidades arbitrárias (u.a.) em unidades absolutas (Einstein, E), utilizando-se o fator de correção da calibração com luminol (f_{lum}) e o fator de sensibilidade da fotomultiplicadora com o comprimento de onda de emissão (f_{tot}). O rendimento quântico de quimiluminescência (ϕ_{CL} em E mol⁻¹) foi obtido pela divisão da quantidade total de luz obtida (Q_{em} em E) com a concentração do reagente limitante utilizado, no caso o éster oxálico, (n_{eo} , em mol) (Equação 21). O rendimento quântico de formação de estados excitados singlete (ϕ_S) foi obtido se normalizando ϕ_{CL} com o rendimento quântico de fluorescência, ϕ_{FL} (Equação 22).

$$\phi_{CL} = \frac{Q_{em} f_{lum} f_{tot}}{n_{eo}}$$

Equação 21

$$\phi_S = \frac{\phi_{CL}}{\phi_{FL}}$$

Equação 22

Utilizou-se o fator de calibração f_{lum} que correspondesse às mesmas condições de sensibilidade do aparelho em que se realizou o ensaio cinético de emissão (Tabela 42). O fator de sensibilidade da fotomultiplicadora com o comprimento de onda de emissão (f_{tot}) foi determinado de acordo com o comprimento de onda de

máxima emissão de cada um dos ACTs, seguindo-se as especificações de sensibilidade da fotomultiplicadora em função do comprimento de onda fornecidas pelo fabricante.

7 Referências Bibliográficas

- ¹ Campbell, A. K.; Em *Chemiluminescence: Principles and Applications in Biology and Medicine*; Ellis Horward Ltd.: Chichester, **1988**.
- ² Wiedemann, E.; *Ann. Phys. Chem.* **1888**, 24, 446.
- ³ Radziszewski, B.; *Ber. Chem. Ges.* **1877**, 10, 70.
- ⁴ Albrecht, H. O.; *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)* **1928**, 136, 321.
- ⁵ Gleu, K.; Petsch, W.; *Angew. Chem.* **1935**, 48, 57.
- ⁶ Chandross, E. A.; *Tetrahedron Lett.*, **1963**, 12, 761.
- ⁷ Chandross, E. A.; em e-mail enviado ao Prof. Baader em 4 de agosto de 2010.
- ⁸ Chandross, E. A.; em *Bioluminescence and Chemiluminescence: Fundamentals and Applied Aspects*; Campbell, A. K.; Kricka, L. J.; Stanley, P. E., eds.; John Wiley: New York, **1994**. p. 8.
- ⁹ Rauhut, M. M.; *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 80.
- ¹⁰ Rauhut, M. M.; Roberts, B. G.; Maulding, D. R.; Bergmark, W.; Coleman, R.; *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 330.
- ¹¹ Kopecky, K. R.; Mumford, C.; *Can. J. Chem.* **1969**, 47, 709.
- ¹² Adam, W.; Liu, J.-C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2894.
- ¹³ Staudinger, H.; *Chem. Ber.* **1925**, 58, 1075.
- ¹⁴ Staudinger, H.; Dyckerhoff, K.; Klever, H. W.; Ruzicka, L., *Chem. Ber.*; **1925** 58, 1079.
- ¹⁵ Adam, W.; *J. Chem. Ed.* **1975**, 52, 138.
- ¹⁶ Adam, W.; Baader, W. J.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 166.
- ¹⁷ *Chemical and Biological Generation of Excited States*; Adam, W.; Cilento, G., eds.; Academic Press: New York, **1982**.
- ¹⁸ Adam, W.; Cilento, G.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 529.
- ¹⁹ Adam, W.; Heil, M.; Mosandl, T.; Saha-Möller, C. R.; Em *Organic Peroxides*; Ando, W., ed.; Wiley: Chichester, **1992**, p. 221.
- ²⁰ Adam, W.; Em *The Chemistry of Peroxides*; Patai, S., ed.; Wiley: Chichester, **1983**, p. 829.
- ²¹ Baumstark, A. L.; Em *Advances in Oxygenated Processes*; JAI Press Inc.: Greenwich, **1988**, p. 31.
- ²² Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 715.
- ²³ Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4037.

-
- ²⁴ Adam, W.; *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2591.
- ²⁵ Schuster, G. B.; Schmidt, S. P.; *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1982**, *18*, 187.
- ²⁶ Marcus, R. A.; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 2654.
- ²⁷ Marcus, R. A.; Siders, P.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 622.
- ²⁸ Marcus, R. A.; Em *Electron Transfer - From Isolated Molecules to Biomolecules*; Jortner, J.; Bixon, M., eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **1999**.
- ²⁹ Baader, W. J.; Stevani, C. V.; Bastos, E. L.; Em *The Chemistry of Peroxides*; Rappoport, Z., ed.; Wiley & Sons: Chichester, **2005**, capítulo 17.
- ³⁰ Adam, W.; Baader, W. J.; Babatsikos, C.; Schmidt, E.; *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 605.
- ³¹ Schuster, G. B.; *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 366.
- ³² McCapra, F.; *Chem. Commun.* **1968**, 155.
- ³³ Hercules, D. M.; *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2*, 301.
- ³⁴ Wilson, T.; *Photochem. Photobiol.* **1995**, *62*, 601.
- ³⁵ Adam, W.; Baader, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 410.
- ³⁶ Baader, W. J.; *Tese de Doutorado*, "Untersuchungen zum zerfallsmechanismus von methylsubstituierten 1,2-dioxetanen" [Estudos sobre o mecanismo de decomposição de 1,2-dioxetanos substituídos por grupos metila], Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **1983**.
- ³⁷ Turro, N. J.; Devaquet, A. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3858.
- ³⁸ Turro, N. J.; Lechtken, P.; *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 363.
- ³⁹ Richardson, W. H.; O'Neal, H. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6553.
- ⁴⁰ Richardson, W. H.; O'Neal, H. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8665.
- ⁴¹ Adam, W.; *Adv. Heterocycl. Chem.* **1977**, *21*, 437.
- ⁴² Bastos, E. L.; Baader, W. J.; *ARKIVOC* **2007**, *viii*, 257.
- ⁴³ Tanimura, M.; Watanabe, N.; Ijuin, H. K.; Matsumoto, M.; *J. Org. Chem.* **2010**, DOI: 10.1021/jo100449m.
- ⁴⁴ Turro, N. J.; *Molecular Photochemistry*; The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc.: Menlo Park, **1978**.
- ⁴⁵ Turro, N. J.; Steinmetzer, H. C.; Yekta, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6468.
- ⁴⁶ Adam, W.; *Determination of Chemiexcitation Yields in the Thermal Generation of Electronic Excitation from 1,2-dioxetanes*; Em *Chemical and Biological Generation of Excited States*; Adam, W.; Cilento, G., eds.; Academic Press: New York, **1982**, p. 115.

-
- ⁴⁷ Wilson, T.; *Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. Two* **1976**, 9, 266.
- ⁴⁸ Ando, Y.; Niwa, K.; Yamada, N.; Enomoto, T.; Irie, T.; Kubota, H.; Ohmiya, Y.; Akiyama, H.; *Nature Photon.* **2008**, 2, 44.
- ⁴⁹ Seliger, H. H.; McElroy, W. D.; *Arch. Biochem. Biophys.* **1960**, 88, 136.
- ⁵⁰ Koo, J.-Y.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5403.
- ⁵¹ Koo, J.-Y.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4496.
- ⁵² Schmidt, S. P.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 306.
- ⁵³ Schmidt, S. P.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1966.
- ⁵⁴ Adam, W.; Simpson, A.; Yany, F.; *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 2559.
- ⁵⁵ Adam, W.; Cueto, O.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6511.
- ⁵⁶ Turro, N. J.; Chow, M.-F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5058.
- ⁵⁷ Dixon, B. G.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3116.
- ⁵⁸ Dixon, B. G.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3068.
- ⁵⁹ Faulkner, L. R.; *Int. Rev. Sci.: Phys. Chem. Ser. Two* **1976**, 9, 213.
- ⁶⁰ Faulkner, L. R.; Glass, R. S.; *Electrochemiluminescence; Em Chemical and Biological Generation of Excited States*; Adam, W.; Cilento, G., eds.; Academic Press: New York, **1982**, p. 191.
- ⁶¹ Scandola, F.; Balzani, V.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2519.
- ⁶² Wilson, T.; *Mechanisms of Peroxide Chemiluminescence; Em Singlet Oxygen*; Frimer, A. A., ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton, **1985**, p. 37.
- ⁶³ Schmidt, S. P.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7100.
- ⁶⁴ Koo, J.-Y.; Schmidt, S. P.; Schuster, G. B.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, 75, 30.
- ⁶⁵ Schuster, G. B.; Dixon, B.; Koo, J.-Y.; Schmidt, S. P.; Schmidt, J. P.; *Photochem. Photobiol.* **1979**, 30, 17.
- ⁶⁶ Catalani, L. H.; Wilson, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2633.
- ⁶⁷ Rauhut, M. M.; Sheehan, D.; Clarke, R. A.; Roberts, B. G.; Semsel, A. M.; *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3587.
- ⁶⁸ Rauhut, M. M.; Semsel, A. M.; Roberts, B. G.; *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 2431.
- ⁶⁹ Rauhut, M. M.; Roberts, B. G.; Semsel, A. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3604.
- ⁷⁰ Rauhut, M. M.; Bollyky, L. J.; Roberts, B. G.; Loy, M.; Whitman, R. H.; Iannotta, A. V.; Semsel, A. M.; Clarke, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6515.

-
- ⁷¹ Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 989.
- ⁷² Silva, S.M.; Casallanovo Jr., F.; Oyamaguchi, K. H.; Ciscato, L. F. M. L.; Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *Luminescence* **2002**, 17, 313.
- ⁷³ Capomacchia, A. C.; Jennings, R. N.; Hemingway, S. M.; Dsouza, P.; Prapaitrakul, W.; Gingle, A.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, 196, 305.
- ⁷⁴ Gooijer, C.; Vanzoonen, P.; Velthorst, N. H.; Frei, R. W.; *J. Biolumin. Chemilumin.* **1988**, 2, 207.
- ⁷⁵ Gooijer, C.; Vanzoonen, P.; Velthorst, N. H.; Frei, R. W.; *J. Biolumin. Chemilumin.* **1989**, 4, 479.
- ⁷⁶ Devasto, J. K.; Grayeski, M. L.; *Analyst* **1991**, 116, 443.
- ⁷⁷ Hanaoka, N.; Tanaka, H.; Nakamoto, A.; Takada, M.; *Anal. Chem.* **1991**, 63, 2680.
- ⁷⁸ Kang, S. C.; Kim, K. J.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, 11, 224.
- ⁷⁹ Kang, S. C.; Lee, S. K.; Song, H. S.; Kim, K. J.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **1989**, 10, 408.
- ⁸⁰ Kwakman, P. J. M.; Dejong, G. J.; Brinkman, U. A. T.; *Trac.-Trends Anal. Chem.* **1992**, 11, 232.
- ⁸¹ Nakamura, M. M.; Saraiva, S. A.; Coichev, N.; *Anal. Lett.* **1999**, 32, 2471.
- ⁸² Cordes, H. F.; Richter, H. P.; Heller, C. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7209.
- ⁸³ Chokshi, H. P.; Barbush, M.; Carlson, R. G.; Givens, R. S.; Kuwana, T.; Schowen, R. L.; *Biomed. Chromatogr.* **1990**, 4, 96.
- ⁸⁴ Hohman, R. S.; Givens, R. S.; Carlson, R. G.; Orosz, G.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8273.
- ⁸⁵ Stevani, C. V.; Campos, I. P. D.; Baader, W. J.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 1645.
- ⁸⁶ Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, 10, 593.
- ⁸⁷ Silva, S. M.; *Tese de Doutorado*, "Estudos da etapa de quimiexcitação do sistema peróxi-oxalato", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, **2004**.
- ⁸⁸ Lang, A. P.; *Dissertação de Mestrado*, "Estudo de perácidos intermediários da reação peróxi-oxalato", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, **2008**.
- ⁸⁹ Stevani, C. V.; *Tese de Doutorado*, "Estudo mecanístico do sistema peróxi-oxalato", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, **1997**.
- ⁹⁰ Silva, S. M.; Wagner, K.; Weiss, D.; Beckert, R.; Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *Luminescence* **2002**, 17, 362.
- ⁹¹ Catherall, C. L. R.; Palmer, T. F.; Cundall, R. B.; *J. Biolum. Chemilumin.* **1989**, 3, 147.
- ⁹² Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J.; *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8974.

-
- ⁹³ Lee, C.; Singer, L. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3823.
- ⁹⁴ Zaklika, K. A.; Kissel, T.; Thayer, A. L.; Burns, P. A.; Schaap, A. P.; *Photochem. Photobiol.* **1979**, *30*, 35.
- ⁹⁵ Schaap, A. P.; Gagnon, S. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3504.
- ⁹⁶ Schaap, A. P.; Sandinson, M. D.; Handley, R. S.; *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1159.
- ⁹⁷ Schaap, A. P.; Handley, R. S.; Giri, B. P.; *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1155.
- ⁹⁸ Adam, W.; Bronstein, I.; Edwards, B.; Engel, T.; Reinhardt, D.; Schneider, F. W.; Trofimov, A. V.; Vasil'ev, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10400.
- ⁹⁹ Adam, W.; Reinhardt, D.; Saha-Möller, C. R.; *Analyst* **1996**, *121*, 1527.
- ¹⁰⁰ Nery, A. L. P.; Weiss, D.; Catalani, L. H.; Baader, W. J.; *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5317.
- ¹⁰¹ Matsumoto, M.; *Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* **2004**, *5*, 27.
- ¹⁰² Nery, A. L. P.; Röpke, S.; Catalani, L. H.; Baader, W. J.; *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2443.
- ¹⁰³ Adam, W.; Bronstein, I.; Trofimov, A. V.; Vasil'ev, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 958.
- ¹⁰⁴ Adam, W.; Trofimov, A. V.; *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6474.
- ¹⁰⁵ Adam, W.; Matsumoto, M.; Trofimov, A. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8631.
- ¹⁰⁶ Bastos, E. L.; *Tese de Doutorado*, "Mecanismos e aplicações da quimiluminescência orgânica", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, **2004**.
- ¹⁰⁷ Oliveira, M. A.; *Tese de Doutorado*, "Estudo dos mecanismos de quimi-excitação na decomposição induzida de peróxidos: Uma comparação entre sistemas inter e intramoleculares", Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, **2007**.
- ¹⁰⁸ Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Weiss, D.; Beckert, R.; Baader, W. J.; "Experimental Evidence on the Occurrence of an Intramolecular Electron Transfer in Catalyzed 1,2-Dioxetane Decomposition"; *J. Org. Chem.*, **no prelo**, DOI 10.1021/jo1013405.
- ¹⁰⁹ Adam, W.; Blancafort, L.; *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1623.
- ¹¹⁰ Cox, B. G.; Em *Modern Liquid Phase Kinetics*; Oxford University Press Inc.: New York, **1994**, p. 27.
- ¹¹¹ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 59^a ed., **1979**.
- ¹¹² Ulanski, P.; Von Sonntag, C.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 165.
- ¹¹³ Adam, W.; Cueto, O.; *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 38.
- ¹¹⁴ Adam, W.; Blancafort, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4778.
- ¹¹⁵ Grob, C. A.; Schiess, P. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1967**, *6*, 1.

-
- ¹¹⁶ Adam W., *Four-membered ring peroxides: 1,2-dioxetanes and alpha-peroxylactones*; Em *The Chemistry of Functional Groups, Peroxides*; Patai, S., ed.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, **1983**, p. 829.
- ¹¹⁷ Smith, J. P.; Schrock, A. K.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1041.
- ¹¹⁸ Darmon, M. J.; Schuster, G. B.; *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4658.
- ¹¹⁹ Porter, J. E.; Schuster, G. B.; *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4944.
- ¹²⁰ Little, C. B.; Schuster, G. B.; *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2050.
- ¹²¹ Murov, S. L.; Carmichael, I.; Hug, G. L.; *Handbook of Photochemistry*, 2nd ed., Marcel Decker Inc.: New York, **1993**.
- ¹²² Schuster, G. B.; Horn, K. A.; *Chemically Initiated Electron-Exchange Luminescence*; Em *Chemical and Biological Generation of Excited States*; Adam, W.; Cilento, G., eds.; Academic Press: New York, **1982**, p. 229.
- ¹²³ Guilbault, G.; Latif, M. S. A.; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 24.
- ¹²⁴ Wang, X.; Lu, L.; Yang, X.; Zhi, Z.; *Spectrosc. Letters* **1999**, *32*, 2.
- ¹²⁵ Rodriguez, L. C.; Barreiro, F. A.; Garcia, A. M.; Gracia, L. G.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, 377.
- ¹²⁶ Shin, D. N.; Wijnen, J. W.; Engberts, J. B. F. N.; Wakisaka, A.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6014.
- ¹²⁷ Wallace, W. J.; Mathews, A. L.; *J. Chem. Eng. Data* **1963**, *8*, 496.
- ¹²⁸ Neuvonen, H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 945.
- ¹²⁹ Neuvonen, H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 89.
- ¹³⁰ Jonsson, T.; Irgum, K.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1373.
- ¹³¹ Kuyper, C.; Denham, K.; Dickson, J.; Murray, J.; Milofsky, R.; *Chromatographia* **2001**, *53*, 173.
- ¹³² Neuvonen, H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 159.
- ¹³³ Butler, A. R.; Gold, V.; *J. Chem. Soc.* **1961**, 4362.
- ¹³⁴ Butler, A. R.; Robertson, I. H.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1975**, 660.
- ¹³⁵ Hauröder, M.; Schütz, M.; Wannowius, K. J.; Elias, H. – *Inorg Chem* **28** **1989** 736.
- ¹³⁶ Matos, J. M. E.; Lima-Neto, B. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 233.
- ¹³⁷ Bruice, T. C.; Schmir, G. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 148.
- ¹³⁸ Clarke, K.; Rothwell, K.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 1885.
- ¹³⁹ Baeyer, A.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1871**, *4*, 555.
- ¹⁴⁰ Lavis, L. D.; Rutkoski, T. J.; Raines, R. T.; *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 6775.

-
- ¹⁴¹ Urano, Y.; Kamiya, M.; Kanda, K.; Ueno, T.; Hirose, K.; Nagano, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4888.
- ¹⁴² Bartoloni, F. H.; Ciscato, L. F. M. L.; Augusto, F. A.; Baader, W. J.; "Transferência de Elétron Inversa na Quimiexcitação da Reação Peróxi-Oxalato Usando Ativadores Facilmente Redutíveis"; *Quim. Nova*, **no prelo**.
- ¹⁴³ Flanagan, J.; Jones, D. P.; Griffith, W. P.; Skapski, A. C.; West, A. P.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 20.
- ¹⁴⁴ Richardson, D. E.; Yao, H.; Frank, K. M.; Bennett, D. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1729.
- ¹⁴⁵ Yao, H.; Richardson, D. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3220.
- ¹⁴⁶ Richardson, D. E.; Regino, C. A. S.; Yao, H.; Johnson, J. V.; *Free Radic. Biol. Med.* **2003**, *35*, 1538.
- ¹⁴⁷ Mohan, A. G.; Turro, N. J., *J. Chem. Ed.* **1974**, *51*, 528.
- ¹⁴⁸ Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 4^a ed., Butterworth-Heinemann: Oxford, **1998**.
- ¹⁴⁹ Payne, G. B., *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4793.
- ¹⁵⁰ *MDL Crossfire Beilstein*, versão 2.3 SP1; Elsevier MDL: San Leandro, CA, **2007** (acessado em 29 de março de 2010).
- ¹⁵¹ Cotton, M. L.; Dunford, H. B., *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 582.
- ¹⁵² Watson, S. C.; Eastham, J. F.; *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.
- ¹⁵³ Demas, J. N.; Crosby, G. A.; *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 991.
- ¹⁵⁴ Fery-Forgues, S.; Lavabre, D.; *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 1260.
- ¹⁵⁵ Eaton, D. F. *J Photochem Photobiol, B Biology* **2 1988** 523.
- ¹⁵⁶ Lee, J.; Wesley, A. S.; Ferguson III, J. F.; Seliger, H. H.; Em *Bioluminescence in Progress*; Johnson, F. H.; Haneda, Y., eds.; Princeton University Press: Princeton, **1965**, p 35.
- ¹⁵⁷ Lee, J.; Seliger, H. H.; *Photochem. Photobiol.* **1965**, *4*, 1015.
- ¹⁵⁸ Lee, J.; Seliger, H. H.; *Photochem. Photobiol.* **1972**, *15*, 227.

Súmula curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Fernando Heering Bartoloni

Local e data de nascimento: São Caetano do Sul, 08 de março de 1984

EDUCAÇÃO

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2005

Bacharel em Química

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos completos publicados em periódicos

CISCATO, L. F. M. L.; **BARTOLONI, F. H.**; BASTOS, E. L.; BAADER, W. J.; "Direct Kinetic Observation of the Chemiexcitation Step in Peroxyoxalate Chemiluminescence"; *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8974.

BASTOS, E. L.; CISCATO, L. F. M. L.; **BARTOLONI, F. H.**; CATALANI, L. H.; BAADER, W. J.; "Studies on PVP hydrogel-supported luminol chemiluminescence: 1. Kinetic and mechanistic aspects using multivariate factorial analysis"; *Luminescence* **2007**, 22, 113.

BASTOS, E. L.; CISCATO, L. F. M. L.; **BARTOLONI, F. H.**; CATALANI, L. H.; ROMOFF, P.; BAADER, W. J.; "Studies on PVP hydrogel-supported luminol chemiluminescence: 2. Luminometer calibration and potential analytical applications"; *Luminescence* **2007**, 22, 126.

Artigos aceitos para publicação

CISCATO, L. F. M. L.; **BARTOLONI, F. H.**; WEISS, D.; BECKERT, R.; BAADER, W. J.; "Experimental Evidence on the Occurrence of an Intramolecular Electron Transfer in Catalyzed 1,2-Dioxetane Decomposition"; *J. Org. Chem.*, **no prelo**.

BARTOLONI, F. H.; CISCATO, L. F. M. L.; AUGUSTO, F. A.; BAADER, W. J.; "Transferência de Elétron Inversa na Quimiexcitação da Reação Peróxi-Oxalato Usando Ativadores Facilmente Redutíveis"; *Quim. Nova*, **no prelo**.

BARTOLONI, F. H.; CISCATO, L. F. M. L.; PEIXOTO, M. M. M.; SANTOS, A. P. F.; SANTOS, C. S.; DE OLIVEIRA, S.; AUGUSTO, F. A.; PAGANO, A. P. E.; BAADER, W. J.; "Luz: um raro produto de reação"; *Quim. Nova*, **no prelo**.

CISCATO, L. F. M. L.; BASTOS, E. L.; **BARTOLONI, F. H.**; GÜNTHER, W.; WEISS, D.; BECKERT, R.; BAADER, W. J.; "Synthesis of Some Fenchyl-Substituted Alkenes and Enol-Ethers Containing 3-Oxyphenyl Substituents by the Barton-Kellogg Reaction"; *J. Braz. Chem.*, **no prelo**.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

CISCATO, L. F. M. L.; **BARTOLONI, F. H.**; BAADER, W. J.; "Kinetic observation of the chemiexcitation step in peroxyoxalate chemiluminescence"; Em *14th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2007, San Diego. Bioluminescence and Chemiluminescence: Chemistry, Biology and Applications*; Toh Tuck Link: World Scientific Publishing Company, 2007, p. 219.

BASTOS, E. L.; CISCATO, L. F. M. L.; **BARTOLONI, F. H.**; BAADER, W. J.; "Direct observation of a radical-ion intermediate in the chemiexcitation step of peroxyoxalate chemiluminescence"; Em *14th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2007, San Diego. Bioluminescence and Chemiluminescence: Chemistry, Biology and Applications*; Toh Tuck Link: World Scientific Publishing Company, 2007, p. 215.

Resumos publicados em anais de congressos

AUGUSTO, F. A.; **BARTOLONI, F. H.**; BAADER, W. J.; "Importância da qualidade do grupo de partida do éster oxálico na quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso"; CD de Resumos da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

BARTOLONI, F. H.; PAGANO, A. P. E.; AUGUSTO, F. A.; BAADER, W. J. "Estudo cinético da quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso tamponado com carbonato"; CD de Resumos da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

AUGUSTO, F. A.; **BARTOLONI, F. H.**; BAADER, W. J. "Estudos do sistema-peróxi-oxalato: hidrólise e peridrólise do oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) catalisadas por imidazol"; CD de Resumos da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

BARTOLONI, F. H.; AUGUSTO, F. A.; BAADER, W. J.; "Síntese e estudo da decomposição quimiluminescente de um peróxido orgânico cíclico inédito: *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona"; CD de Resumos da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

AUGUSTO, F. A.; **BARTOLONI, F. H.**; BAADER, W. J.; "Sistema Peróxi-oxalato: Efeito do grupo de partida na peridrólise de ésteres oxálicos em meio aquoso"; CD de Resumos do 17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2009.

AUGUSTO, F. A.; **BARTOLONI, F. H.**; BAADER, W. J.; "Estudo da Hidrólise e Peridrólise de Ésteres Oxálicos em Misturas Aquosas"; CD de Resumos do 16º Simpósio de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2008.

BARTOLONI, F. H.; BAADER, W. J.; “Chemiluminescent Decomposition of *spiro*-Cyclopentyl-1,2-Dioxetanone: A New α -Peroxylactone Derivative”; Livro de Resumos do IX Encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiologia, 2008.

CISCATO, L. F. M. L.; **BARTOLONI, F. H.**; BAADER, W. J.; “Elucidation of the Chemiexcitation Step in Peroxyoxalate Chemiluminescence”; Livro de Resumos do IX Encontro Latino-Americano de Fotoquímica e Fotobiologia, 2008.

PEIXOTO, M. M. M.; **BARTOLONI, F. H.**; BAADER, W. J.; “Constante Bimolecular de Catálise com Imidazol e Rendimentos Quânticos do Sistema Peróxi-Oxalato em 1,2-Dimetoxietano”; Livro de Resumos da 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2007.

BARTOLONI, F. H.; CISCATO, L. F. M. L.; BAADER, W. J.; “Verification of an Inverse Electron Transfer in the Chemiexcitation Step of Peroxyoxalate Chemiluminescence”; XXIII International Conference on Photochemistry Abstract Book, 2007.

BARTOLONI, F. H.; CISCATO, L. F. M. L.; BASTOS, E. L.; BAADER, W. J.; “Parâmetros de Ativação do Passo de Quimiexcitação e Estimativa da [Intermediário de Alta Energia] do Sistema Peróxi-Oxalato”; Livro de Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.

BARTOLONI, F. H.; CISCATO, L. F. M. L.; BASTOS, E. L.; BAADER, W. J.; “Observação Direta da Interação do Ativador com o Intermediário de Alta Energia na Reação Peróxi-Oxalato”; Livro de Resumos da 58ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, 2006.

BARTOLONI, F. H.; CISCATO, L. F. M. L.; BAADER, W. J.; “Estudos do Mecanismo de Quimiexcitação na Reação Peróxi-Oxalato: Verificação da Transferência de Elétron do Peróxido para o Ativador”; Livro de Resumos da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

CISCATO, L. F. M. L.; **BARTOLONI, F. H.**; BASTOS, E. L.; BAADER, W. J.; “Mecanismo de Quimiexcitação na Reação Peróxi-Oxalato: Observação Direta da Interação entre o Peróxido Intermediário e o Ativador” Livro de Resumos da 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005.

BARTOLONI, F. H.; CISCATO, L. F. M. L.; BAADER, W. J.; “Mecanismo de Quimi-Excitação na Reação Peróxi-Oxalato: Parâmetros de Ativação da Interação entre o Intermediário de Alta Energia e o Ativador”; CD de Resumos da 22ª Semana da Química, 2005.

BARTOLONI, F. H.; CISCATO, L. F. M. L.; BAADER, W. J.; “Observação Direta da Interação do Ativador com o Intermediário de Alta Energia na Reação Peróxi-Oxalato”; CD de Resumos do 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2005.

BARTOLONI, F. H.; BAADER, W. J.; “Estudos do mecanismo de quimiexcitação na reação peróxi-oxalato: verificação da ocorrência de uma transferência de elétron do peróxido para o ativador”; CD de Resumos do 12º Simpósio Internacional de Iniciação Científica, 2004.

TEOTONIO, E. E. S.; BRITO, H. F.; FELINTO, M. C. F. C.; VIERTLER, H.; MALTA, O. L.; **BARTOLONI, F. H.**; “Propriedades luminescentes de novos complexos de Eu^{3+} com 2-alkil-1,3-indadionatos e TPPO”; Livro de Resumos da 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003.

Apresentações orais em congressos

“Estudo cinético da quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso tamponado com carbonato”, na Sessão Coordenada de Fotoquímica da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindoia.

“On the Mechanism of Excited State Formation in the Chemiluminescent Decomposition of 1,2-Dioxetanones”, no 61st Southeastern Regional Meeting of the American Chemical Society, 2009, Puerto Rico.

“Síntese e estudo da decomposição quimiluminescente de um peróxido orgânico cíclico inétido: spiro-ciclopentil-1,2-dioxetanona”, na Sessão Coordenada de Fotoquímica da 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza.

Outras informações relevantes

Painel Premiado na Sessão de Fotoquímica da 33ª Reunião Anual da SBQ, em 2010.

Organizador do 1º Encontro da Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em 2009.

Representante Discente da Pós-Graduação, na Coordenação do Programa de Química, vigência 2008-2009.

Painel Premiado na Sessão de Fotoquímica da 28ª Reunião Anual da SBQ, em 2005.

Menção Honrosa recebida pelo painel apresentado no 13º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP, em 2005.

Painel Premiado na Sessão de Química Inorgânica da 26ª Reunião Anual da SBQ, em 2003.

Apêndice – Fotos do procedimento de preparação dos peróxidos

Foto 1: Adição de uma solução do diânion do ácido ciclopentanocarboxílico (esquerda) a uma solução saturada de $^3\text{O}_2$ (direita), na preparação do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano.

Foto 2: Mancha peroxídica revelada por KI aquoso, de um papel de filtro contendo uma gota da fase etérea da extração referente à preparação do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano.

Foto 3: Recristalização em pentano do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano, entre -25 e -20 °C.

Foto 4: Placas de CCD da preparação da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona por ciclização do 1-carbóxi-1-hidroperoxiciclopentano por *N,N*-diciclohexilcarbodiimida.

Foto 5: Destilação *bulb-to-bulb* da *spiro*-ciclopentil-1,2-dioxetanona, juntamente com o diclorometano, do balão de reação a -30 °C (esquerda) para o balão mantido a -198 °C (direita).