

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

ANA PAULA FILENO DOS SANTOS

**Estudos Cinéticos da Reação Peróxi-oxalato
com Ésteres Oxálicos Assimétricos e
Determinação dos Parâmetros de Ativação na
Decomposição de 1,2-Dioxetanos**

Versão corrigida da Dissertação/Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 01/04/2011

01/04/2011

ANA PAULA FILENO DOS SANTOS

**Estudos Cinéticos da Reação Peróxi-oxalato
com Ésteres Oxálicos Assimétricos e
Determinação dos Parâmetros de Ativação na
Decomposição de 1,2-Dioxetanos**

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

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

São Paulo

2011

Ana Paula Fileno dos Santos

Estudos Cinéticos da Reação Peróxi-oxalato com Ésteres Oxálicos Assimétricos e Determinação dos Parâmetros de Ativação na Decomposição de 1,2-Dioxetanos

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

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedico este trabalho primeiramente aos meus pais, que sempre me deram todo apoio e condição para que pudesse chegar até aqui.

À minha irmã, por todas as discussões, apoios morais e conselhos, mesmo que às vezes sentimentais demais e racionais de menos.

Em especial à Maria Helena Duarte Calderini, que nós abandonou em outubro de 2009, deixando um vazio imenso na nossa família e certamente um enorme vazio em meu coração.

何不自由のない暮らしだな だけど何か満たされぬ
そんな夜もあるだろう そんな夜もあるだろう
何を恐れているのかも わからず街を飛びだした
必死でつかもうとしている 栄光は大きな意味を
明日に投げかけたとしても 望まない結末もある
繰り返す暮らしの中で 避けられぬ命題を今
背負って 迷って もがいて 真夜中
出口を探している 手探りで賽を振る時は訪れ 人生の岐路に佇む
共に見た数々の夢を 追いかけて汗を流す仲間もいたな
声を上げ駆ける少年を 振り返る余裕すらなく
擦り切れた若さの残り火 この胸にくすぶらせている
「未だ 夜明けは遠く」
「生きてゆく為の賢さを 今ひとつ持てずにいるの」と
誰かがふいにボヤいても それはみんな同じだろう
細やかな喜びの為に いくばくかの情を捨てた時
夢を大事にしろよなんて いつからか言えなくなっていた
独りにはなりたくない と 泣き濡れた夜もあったな...
あの日々の2人がなぜに こんなにも愛しく見える
ずいぶん遠くへ ずっと遠くへ2人肩をならべて歩んだけれど
愛は愛のままじゃいられず いつか形を変えるだろう
共に生きる家族 恋人よ 僕はうまく愛せているのだろうか
よくできた解答の果てに 悩みぬく世の中はなぜ?
平凡で手アカのついた言葉でも 愛していると伝えてほしい
親の言葉も聴こえなくなるほど 遠くに来ました
幼い頃の子守歌を手に
夜明け前 独りで高速を走った
過ぎゆく景色 季節 思い 憤り 全てを越えてみたくて
賽を振る時は訪れ 人生の岐路に佇む
今いる自分を支えてくれた人 この歌が聴こえてるだろうか?
祈るような毎日の中で もっと強く生きてゆけと
少しだけ弱気な自分を励ます もう戻れぬあの日の空
人の優しさに触れた時 なぜか思い出す事がある
初めて独り歩き出した 幼い僕を見つめるその愛

Mesmo com uma vida confortável eu não me sinto satisfeito
Não se sente assim à noite? Não se sente assim à noite?
Não entendendo o que temo, eu fujo da minha cidade natal
Mesmo se a glória que eu tento conseguir, lança um importante significado para amanhã
Poderia ter o final que eu não desejaria
Na vida que se repete, incerto
Empenhando-me com o projeto que eu não posso evitar
No meio da noite, eu tateio para achar a saída
O tempo para jogar dados chegou, enquanto eu paro na encruzilhada da minha vida
Alguns (amigos) tiveram os mesmos sonhos, e tentaram alcançá-los com suor
Não olho para trás, enquanto um garoto passava gritando em alegria
As brasas da juventude gastaram-se e agora estão queimando meu coração
"Ainda estou longe da alvorada"
"Eu ainda não tive sabedoria para viver", alguém resmunga
Mas é assim com todo mundo
Quando eu largar algumas obrigações por uma pequena alegria
Eu não seria eu mesmo falando "Cria no seu sonho"
Eu passei noites chorando, não querendo ficar sozinho
Por que estou lamentando por nós dois nestes dias?
Embora tenhamos caminhado juntos tão longe, tão longe...
O amor não pode continuar assim, ele vai mudar para outra forma
Minha família, meu amor que vive comigo, estou amando vocês direito?
Enfim consigo achar a resposta certa, mas por que ainda sofro neste mundo?
Mesmo em palavras desgastadas eu quero dizer que te amo
Eu cheguei em um lugar onde não posso ouvir a voz dos meus pais
Com uma canção de ninar que ouvi na minha infância
Antes do nascer do sol eu dirijo sozinho por uma estrada
Eu quero superar todas as cenas que passam, estações, sentimentos e raivas
A hora de jogar os dados chegou, enquanto eu paro na encruzilhada da minha vida
Aqueles que me apoiaram, podem ouvir esta música?
Todos os dias como se eu desejasse "Viver mais fortemente"
E o céu para o qual eu não posso retornar me encoraja
Quando eu sinto a bondade de alguém, eu me lembro...
Seu amor me observando,
Enquanto eu começo a caminhar por mim mesmo pela primeira vez

Agradecimentos

Ao meu orientador, Willi, por ter topado o desafio e me guiado até esse ponto. Por todas as discussões na copa, as maçãs, os experimentos propostos... por ter me permitido aprender tanto nesse caminho tão longo.

Ao Erick, sempre inspirador, sempre caloroso, sempre amigo. Obrigada por todos os conselhos que me ajudaram a continuar sempre nessa caminhada.

Ao “núcleo duro” do laboratório, Joey (Fernando) e Monica, pelas divertidas histórias e companhia nos meses frios e quentes, nos experimentos certos e errados, qualificações, relatórios, teses... Ao Sandro, por seus cafés e seus churrascos ao “pé da serra”.

Aos companheiros de laboratório do Willi, alguns que já estavam de partida quando eu entrei, como Marcelo, André, Lolo, Cerize. Aos alunos de IC's que estiveram sempre presentes nos cafés da manhã, nos “contests” de quem tinha o pior final de semana, Farinha, Luciana, Cruz, Panda, Ana “Esquitos” e Biff .

Aos meus alunos de IC, tão importantes nessa reta final, para a conclusão dos experimentos. Muito obrigada por me deixarem ensinar o que aprendi nesses anos aqui no laboratório e além das muitas palavras “feias” que acrescentei aos seus vocabulários. Glalci, Fumaça e Bilo, vocês são demais!

Agradecimentos a todos os que colaboraram o desenvolvimento do meu trabalho no laboratório. Ao Luís, sempre “prestativo”, com suas piadas sem graças logo na segunda feira de amanhã e seus elogios às minhas roupas apenas para evitar alguma tarefa que eu viesse a lhe pedir.

Ao povo do almoxarifado, especialmente a Nancy, por ser tão prestativa quando eu precisava tirar algum reagente em cima da hora.

Às pessoas da seção de pós graduação, sempre dispostas a me ajudar e a conversar nos momentos difíceis de uma pós graduação. Só eles sabem que aluno de pós é tudo igual, só muda de orientador...

Ao povo do bloco 5, que me acolheu tão bondosamente no início do meu caminho científico. Aos professores Hans e Vera Lúcia, por todos os ensinamentos nos meus primeiros passos na iniciação científica.

À todos os alunos que fizeram parte do laboratório no B5 durante minha estada, Curilazo, Tchaca, Luís Rogério. Em especial a três pessoas que sempre pude contar: Raquel, com sua calma e concentração para realizar os experimentos; Chimbinha (Ricardo), que

sempre animava contando suas piadas e sendo chacoteado pelo grupo e Jilian, pelas festinhas, pelas sínteses, pelas massas anotadas nas bancadas e pela evolução do método “Ana” de fazer síntese.

Ao povo de Campinas, que sempre estava à disposição para uma baladinha, uma cerveja, para discutir os “perrengues” da vida de um pós graduando.

À Camila e o Samir, pessoas sem as quais eu nunca teria continuado na vida acadêmica. Obrigada por todos os conselhos, dicas de sínteses, jantares, discussões, brigas, recristalizações, ensinamentos científicos.

Ao Edu “Coisa Ruim” e à Giovanna, que me ajudaram tanto no momento difícil de transição durante a pós graduação. Todos seus conselhos foram muito válidos.

Ao povo da central analítica, em especial Márcio e Fernando, sempre muito dispostos a ajudar quando recebiam a famosa ligação “Quanto tá a fila do massa?” ou “Alguém tirou o bruker do sistema.”

À Nilza, Sandra e Pedro, pelos almoços na copa do B5, sempre regados a boas conversas.

E como nem só de química a pós graduação é feita, agradeço a minha irmã e seu marido, Cláudio, pelas pizzas em casa, os consertos de carros, as palavras ditas somente para me acalmar durante os momentos de turbulência.

Aos meus pais, por terem me dado todo o apoio nessa jornada, seja financeiro, seja emocional.

À minha professora de japonês, Alice-sensei, que sempre me recebia com um sorriso mesmo que estivesse atolada de serviço, para ouvir meu japonês ruim e minhas reclamações de sempre. A única pessoa no mundo que me acha “kawaii” (bonitinha, delicadinha, em japonês).

À Jéssica e Manu, mesmo morando longe, sendo difícil nos encontramos pessoalmente, vocês me deram força a cada travada do origin, a cada susto no Word, a cada tela azul do Windows e a cada vez que eu queria tacar o computador pela janela. Sem vocês, essa tese não teria sido escrita, posso afirmar com certeza.

この5人に、ありがとうございます。知っていなくても、この5人は本当に力を貸してくれました。

Às pessoas que eventualmente eu possa ter esquecido, obrigada por tudo, nesses últimos cinco anos!

Resumo

SANTOS, A. P. F. (2011) Estudos Cinéticos da Reação Peróxi-oxalato com Ésteres Oxálicos Assimétricos e Determinação dos Parâmetros de Ativação na Decomposição de 1,2-Dioxetanos. São Paulo, 231 p. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Reações quimiluminescentes envolvem geralmente a formação de um intermediário de alta energia que pode ocorrer em um ou vários passos seguida pela reação térmica deste intermediário, conduzindo a um produto eletronicamente excitado e conseqüente liberação da energia de excitação em forma de emissão de fluorescência ou fosforescência. O mecanismo de grande parte das reações orgânicas quimiluminescentes ainda não foi completamente esclarecido, especificamente no que diz respeito ao passo de quimiexcitação, o passo elementar onde a energia “química” da reação se transforma em energia de excitação eletrônica. O uso de peróxidos cíclicos (1,2-dioxetanos e 1,2-dioxetanodionas) como compostos-modelo e a observação de sua decomposição quimiluminescente, permitiram a formulação dos mecanismos pelos quais estados excitados eletronicamente se formam nos processos quimiluminescentes.

Neste trabalho são apresentadas diversas tentativas de síntese e a síntese de um 1,2-dioxetano. De modo a obter maiores informações sobre a decomposição unimolecular dos 1,2-dioxetanos, os parâmetros de ativação para a decomposição térmica unimolecular destes 1,2-dioxetanos foram determinados, demonstrando a alta estabilidade dos compostos e os valores calculados dos parâmetros de ativação mostram que não há a participação de decomposição escura dos dioxetanos. O aumento do grupo substituinte mostra um aumento na estabilidade dos dioxetanos. A decomposição induzida por fluoreto do derivado contendo um substituinte 3-sililóxi-fenila ocorre com altos rendimentos quânticos de quimiluminescência. A velocidade da reação apresenta uma diminuição com o aumento da concentração de água no meio, mostrando a influência da solvatação dos íons fluoretos na reação de desproteção do grupo sililóxi. Os parâmetros de ativação mostram variação com a concentração de água.

Também é relatado um estudo mecanístico do sistema peróxi-oxalato, o único com alta eficiência comprovada que pode envolver o mecanismo CIEEL, com o objetivo de observar o passo de formação do intermediário de alta energia, proposto como a 1,2-dioxetanodiona, envolvendo a saída de dois grupos fenólicos na etapa lenta da reação, monitorados tanto pela cinética de decaimento da emissão, quanto pela absorvância dos grupos de partida fenólicos. Foram sintetizados ésteres assimétricos, simétricos e derivados perácidos, caracterizados por RMN de ^{13}C . Foi utilizada a base não nucleofílica, 2,6-dimetilpiridina (lutidina), para garantir a reação direta do peróxido de hidrogênio com o éster oxálico. Relacionando as constantes de velocidades observadas nos diferentes ésteres assimétricos, simétricos e derivados perácidos pode-se propor um mecanismo para a saída independente dos fenóis e verificar que 1,2-dioxetanodiona é o mais provável intermediário de alta energia.

Palavras-chave: *quimiluminescência, 1,2-dioxetanos, CIEEL, peróxi-oxalato.*

Abstract

SANTOS, A. P. F. (2011) Kinetics Studies on Peroxyoxalate Reaction with Asymmetric Oxalic Esters and Determination of Activation Parameters in 1,2-Dioxetane Decomposition. São Paulo, 231 p. Doctoral Thesis – Graduate Program in Chemistry (Organic Chemistry). Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Chemiluminescent reactions usually involve the formation of a high energy intermediary, which occurs in one or several steps, followed by the thermal reaction of this intermediary, leading to an electronically excited product, and the liberation of excitation energy by fluorescence or phosphorescence. The mechanism of most of the chemiluminescent organic reactions is not known yet, in special the chemiexcitation step, where the “chemical” energy is transformed in electronic excitation energy. The use of cyclic peroxides (1,2-dioxetanes and 1,2-dioxetanones) as model and the observation of the chemiluminescent decomposition, lead to formulate mechanisms where the electronic excited states are formed in chemiluminescent process.

In this work are presented several attempts of synthesis and one 1,2-dioxetane synthesis. The activated parameters for the thermal unimolecular decomposition of these 1,2-dioxetanes were determined, showing the high stability of the compounds and the obtained values shown no dark decomposition process of the 1,2-dioxetanes. The increase of size of the substituent group leads to a higher stability of 1,2-dioxetanes. The induced decomposition by fluoride of the derivative containing substituent 3-phenyl-silyloxy occurs with high chemiluminescent quantum yields. The rate constant shows a decrease with the increase of the water concentration, which indicates the fluoride solvation influence on the deprotection of silyloxy group. The activation parameters also show variation with the water concentration.

Also is reported a mechanistic study of peroxyoxalate system, the only which high efficiency can involve the mechanism CIEEL, with the aim of observing the formation step of the high energy intermediate, proposed as the 1,2-dioxetanodione, involving the departure of two phenolic groups in the slow step of reaction, monitored both by the kinetics of light emission decay, as the absorbance

of the leaving phenolic groups. Assymmetric esters, symetric esters and peracid derivate were synthesized and characterized by ^{13}C RMN. A non-nucleophilic base was used, 2,6-dimethylpyridine (lutidine), to guarantee the direct reaction of hydrogen peroxide with oxalic ester. Relating the rate constants observed in different asymmetric and symmetric esters and peroxyacids derivatives can propose a mechanism for independent phenol release and 1,2-dioxetanodione verifies that it is most likely the high energy intermediate.

Keywords: *chemiluminescence, 1,2-dioxetanes, CIEEL, peroxyoxalate.*

Sumário

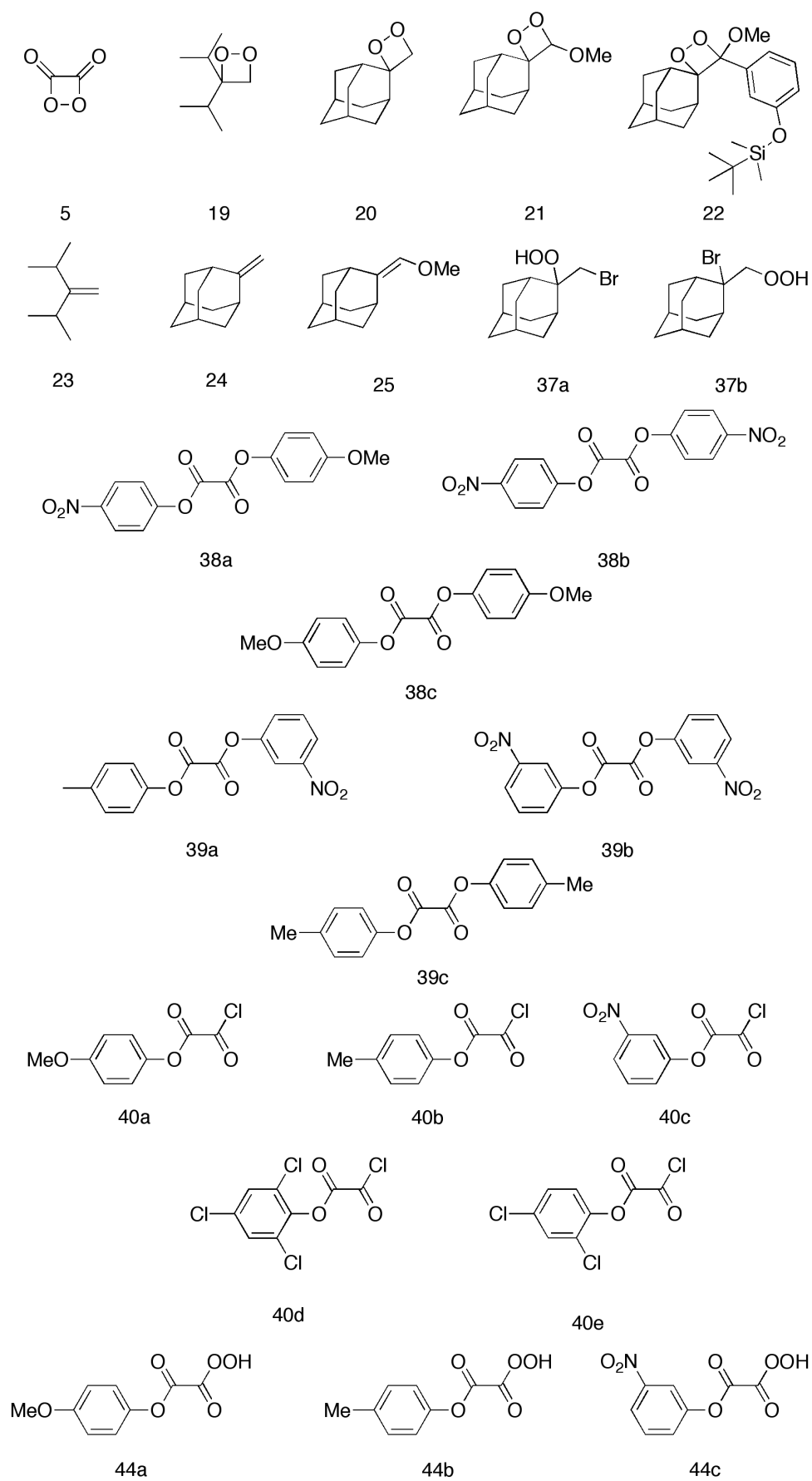
1	Introdução	19
1.1	Decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos	25
1.2	Síntese de 1,2-Dioxetanos	29
1.3	Síntese das olefinas	31
1.3.1	Reação de Wittig	31
1.3.2	Reação de McMurry	32
1.3.3	Reação de Barton Kellogg	32
1.4	Determinação dos parâmetros de ativação dos 1,2-dioxetanos	35
1.4.1	Método das cinéticas isotermas	35
1.4.2	Método de Temperature Jump	37
1.5	Decomposição de Peróxidos Catalisada por Transferência Intermolecular de Elétron.....	38
1.6	Decomposição induzida de 1,2-dioxetanos	40
1.7	Sistema peróxi-oxalato	43
1.7.1	Intermediários do sistema peróxi-oxalato	46
1.7.2	Catalisadores nitrogenados no sistema peróxi-oxalato	51
2	Objetivos	54
3	Resultados	57
3.1	Síntese e caracterização dos dioxetanos	57
3.2	Determinação dos parâmetros de ativação dos 1,2-dioxetanos	63
3.2.1	Método de Temperature Jump	63
3.2.2	Métodos das isotermas.....	64
3.2.3	Decomposição unimolecular do 1,2-dioxetano 22	65
3.3	Estudos cinéticos da decomposição de 22, induzida por fluoreto	67
3.3.1	Parâmetros de ativação na decomposição induzida por fluoreto de 22.....	69
3.3.2	Parâmetros de ativação na decomposição induzida por fluoreto de 22 na presença de água.....	70
3.4	Sistema peróxi-oxalato	75
3.4.1	Síntese e estudo dos diferentes ésteres oxálicos.....	75
3.4.2	Estudo cinéticos dos ésteres oxálicos na reação com imidazol e peróxido de hidrogênio	79

3.4.3	Estudo cinéticos dos ésteres oxálicos na reação com lutidina e peróxido de hidrogênio.....	90
3.4.4	Síntese e estudo dos derivados de O,O-hidrogênio monoperoxioalato de arila.....	131
4	Discussão	138
4.1	Síntese dos 1,2-dioxetanos	138
4.2	Determinação dos parâmetros de ativação dos 1,2-dioxetanos	144
4.2.1	Determinação dos parâmetros de ativação da decomposição unimolecular dos 1,2-dioxetanos	144
4.2.2	Determinação dos parâmetros de ativação da decomposição induzida dos 1,2-dioxetanos	148
4.3	Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato com diferentes ésteres oxálicos	155
4.3.1	Síntese dos ésteres oxálicos (38a-c, 39a-c, 42, 43)	155
4.3.2	Síntese dos derivados do O,O-hidrogênio monoperoxioalato (44a-c).....	156
4.3.3	Estudos cinéticos com os ésteres oxálicos utilizando-se imidazol como catalizador.....	158
4.3.4	Estudos cinéticos com os ésteres oxálicos utilizando-se lutidina como catalisador.....	160
5	Conclusões	177
6	Parte Experimental	180
6.1	Aparelhagem	180
6.2	Reagentes	181
6.3	Solventes.....	182
6.4	Soluções anidras de peróxido de hidrogênio.....	182
6.5	Calibração dos espectrofluorímetros	183
6.6	Determinação das constantes de velocidade	185
6.7	Determinação dos rendimentos quânticos singlete (Φ_s)	185
6.8	Ensaio cinéticos.....	186
6.8.1	Reações de derivados de ésteres oxálicos	186
6.8.2	Ensaio cinéticos com derivados de perácidos	188
6.8.3	Obtenção dos espectros de absorção dos fenóis.....	188

6.8.4	Decomposição térmica de 1,2-dioxetanos.....	189
6.8.5	Decomposição induzida de 1,2-dioxetanos	189
6.8.6	Decomposição induzida de 1,2-dioxetanos na presença de água	189
6.9	Sínteses	190
6.9.1	Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (23) (Wittig)....	190
6.9.2	Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (23) (Wittig)....	191
6.9.3	Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (23) (McMurry).....	191
6.9.4	Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (23) (McMurry).....	192
6.9.5	Síntese do 3-isopropil-2,4-dimetilpentan-3-ol (27).....	192
6.9.6	Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (26).....	193
6.9.7	Tentativa de síntese do 3-(metoximetileno)-2,4-dimetilpentano (31)	194
6.9.8	Síntese do 2,4-dimetilpentano-3-tiona (33)	195
6.9.9	Síntese do 2,4-dimetil-3-pentanona hidrazona (34).....	196
6.9.10	Síntese do difenildiazometano (35)	196
6.9.11	Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1,1-difenilbut-1-eno (32).....	197
6.9.12	Síntese do 2-metileneadamantano (24)	197
6.9.13	Síntese do 2-(bromometil)-2-hidroperoxidamantano (37)	198
6.9.14	Síntese do spiro-adamantil-1,2-dioxetano pelo método de Kopecky (20).....	199
6.9.15	Tentativa de síntese do spiro-adamantil-1,2-dioxetano através da fotooxigenação (20)	199
6.9.16	2-(Metoximetileno)adamantano (25)	200
6.9.17	3-Metóxi-4-spiro-adamantil-1,2-dioxetano (21)	201
6.9.18	Procedimento geral para a síntese de ésteres oxálicos simétricos...	201
6.9.19	Oxalato de bis(4-metóxfenila) (38c).....	202
6.9.20	Oxalato de bis(4-metilfenila) (39c).....	202
6.9.21	Oxalato de bis(3-nitrofenila) (39b).....	202
6.9.22	Procedimento geral para a síntese de monocloretos de oxalila aril ésteres.....	203
6.9.23	Monocloreto de 4-metóxfenil oxalila (40a)	203
6.9.24	Monocloreto de 4-metilfenil oxalila (40b)	203

6.9.25	Monocloreto de 3-nitrofenil oxalila (40c)	203
6.9.26	Monocloreto de 2,4,6-triclorofenil oxalila (40d).....	204
6.9.27	Monocloreto de 2,4-diclorofenil oxalila (40e)	204
6.9.28	Oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (39a).....	204
6.9.29	Oxalato de (2,4,-triclorofenila-3-nitrofenila) (41)	205
6.9.30	Oxalato de (2,4-diclorofenila-3-nitrofenila) (42).....	205
6.9.31	Procedimento geral para a síntese de O,O-hidrogênio monoperoxioxalatos de arila.....	205
6.9.32	O,O-Hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metoxifenila (44a)	206
6.9.33	O,O-Hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metilfenila (44b).....	206
6.9.34	O,O-Hidrogênio monoperoxioxalato de 3-nitrofenila (44c).....	206
Súmula Curricular		209
Referências.....		211
Anexos.....		218

Lista de estruturas relevantes



“小さな夢も見れないこんな世の中じゃ

POISON

自分らしさずっといつでも好きでいたい

自由に生きてく日々を

大切にしたいから

行きたい道を今歩きだす”

“Nesse tipo de mundo que você não pode nem ter pequenos sonhos

Veneno

Eu quero sempre e a qualquer momento gostar de quem eu sou

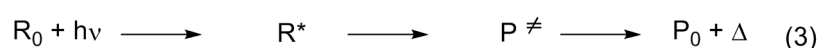
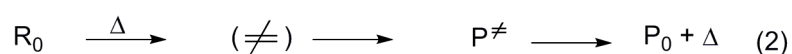
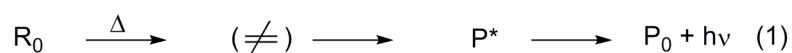
Porque nesses dias de viver em liberdade é importante fazer isso

Agora eu começo a andar pelo caminho que quero seguir”

Poison – Takashi Sorimachi

1 Introdução

Numa reação quimiluminescente a energia química é convertida para uma energia eletrônica.¹ Em uma transformação quimiluminescente, a energia térmica é fornecida ao reagente no estado fundamental S_0 , suficiente para promovê-lo a complexo ativado. Com isso, o complexo ativado se transforma no produto excitado P^* , que retorna ao estado fundamental emitindo luz como fluorescência caso o produto excitado seja singlete e fosforescência quando é triplete (Esquema 1, (1)). Isso pode ser contrastado com reações de decomposição térmica comuns (exotérmicas), onde o calor absorvido é utilizado para a quebra e formação de ligações nas moléculas envolvidas, entretanto o excesso de calor é liberado na forma de aquecimento do sistema. O estado fundamental do reagente R_0 conduz novamente ao complexo ativado no aquecimento, entretanto o complexo ativado leva ao produto vibracionalmente excitado, que dissipa sua energia pela liberação de calor (Esquema 1, (2)). O processo (2) é comum, entretanto o processo (1) é raro. Além da ativação térmica, as moléculas podem ser induzidas para reação com a irradiação de luz no comprimento de onda apropriado. Comumente, a molécula no estado fundamental absorve um fóton para produzir este reagente no estado excitado R^* , levando ao produto vibracionalmente excitado P^\ddagger (Esquema 1, (3)). Este dissipa a energia na forma de calor. Portanto, o processo quimiluminescente mostra traços que são comuns aos dois tipos de promoção de reações, seja por calor ou luz.²

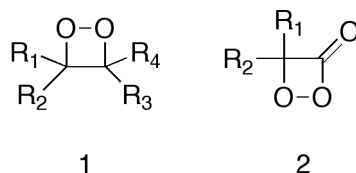


Esquema 1: Exemplos de reações: (1) quimiluminescentes; (2) térmicas; (3) fotoquímicas.

Os estados excitados intermediários exibem sua presença seja por mudanças fotofísicas (luminescência, transferência de energia, etc.) ou mudanças fotoquímicas (fragmentações, isomerizações, cicloadições, etc.).

de dois compostos carbonílicos, libera energia suficiente para possibilitar a formação de um dos produtos no estado eletronicamente excitado.³

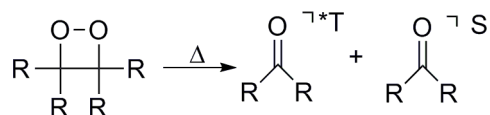
Revelações quanto aos mecanismos envolvidos em sistemas quimiluminescentes foram trazidas à tona devido à síntese, em laboratório, por Kopecky *et al.* do primeiro anel de quatro membros peroxídico, um 1,2-dioxetano (**1**).⁴ Em 1972, Adam *et al.* contribuíram nesse mesmo sentido com a síntese em laboratório de uma 1,2-dioxetanona (**2**).⁵ A participação desses intermediários de alta energia em reações que geram estados eletronicamente excitados pôde ser postulada na medida em que a clivagem térmica de 1,2-dioxetanos deveria ser altamente exotérmica, considerando-se a liberação da tensão de anel de quatro membros e a formação de ligações carbonílicas fortes, identificadas nos produtos resultantes de diversas reações bioluminescentes e quimiluminescentes. Além disso, a estrutura de dioxetanos no estado fundamental, próxima à apresentada por aldeídos e cetonas no estado excitado, favorece a formação de carbonilas excitadas, respeitadas certas condições energéticas.^{2,6,7}



O mecanismo de grande parte das reações orgânicas quimiluminescentes ainda não foi completamente esclarecido, especificamente no que diz respeito ao passo de quimiexcitação, ou seja, ao passo elementar no qual a energia “química” da reação é transformada em energia de excitação eletrônica. O uso de peróxidos cíclicos do tipo **1** e **2** como compostos-modelo, e a observação de sua decomposição quimiluminescente, foram cruciais para que fossem formulados os mecanismos pelos quais estados excitados eletronicamente se formam em diversos processos quimiluminescentes.^{3,8,9} Três mecanismos básicos são propostos, para a geração de estados quimiexcitados, onde a energia química de uma molécula é transformada em energia eletrônica: (i) clivagem unimolecular ou o rearranjo de moléculas com alto conteúdo energético, como 1,2-dioxetanos ou o benzeno de Dewar⁸ (ii) geração eletroquímica de estados excitados (“Electrogenerated Chemiluminescence” - ECL)^{10,11}, que se dá pela aniquilação de um par de íons-radicais gerados

eletroquimicamente; e (iii) o mecanismo de luminescência iniciado por troca de elétrons ou CIEEL (“Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence”).^{3,8}

1,2-Dioxetanos (**1**) decompõem termicamente de forma unimolecular, levando à geração de dois resíduos carbonílicos, um deles no estado excitado, tanto singlete quanto triplete (Esquema 3).^{5,12,13}



Esquema 3: Decomposição térmica unimolecular de 1,2-dioxetanos.

A decomposição unimolecular de **1**, entretanto, não representa um bom modelo para reações com altos rendimentos quânticos de quimiluminescência, uma vez que o rendimento quântico de formação de estados triplete ($0,3 \text{ E mol}^{-1}$) é muito maior que o singlete ($0,001 \text{ E mol}^{-1}$), resultando em baixos rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}). Visto que estados triplete são preferencialmente desativados de forma não radiativa, ao contrário de estados singlete, os rendimentos quânticos de fosforescência em solução, na presença de oxigênio, são muito mais baixos que os de fluorescência.²

A formação preferencial de estados excitados triplete pode ser explicada, em teoria, pelo fato da curva de decomposição unimolecular de **1** realizar um cruzamento com a superfície de energia do estado excitado triplete (T_1) do resíduo carbonílico (Figura 1),¹⁴ sendo que essa superfície possui uma energia menor do que a superfície de energia do estado excitado singlete (S_1) para o mesmo produto.

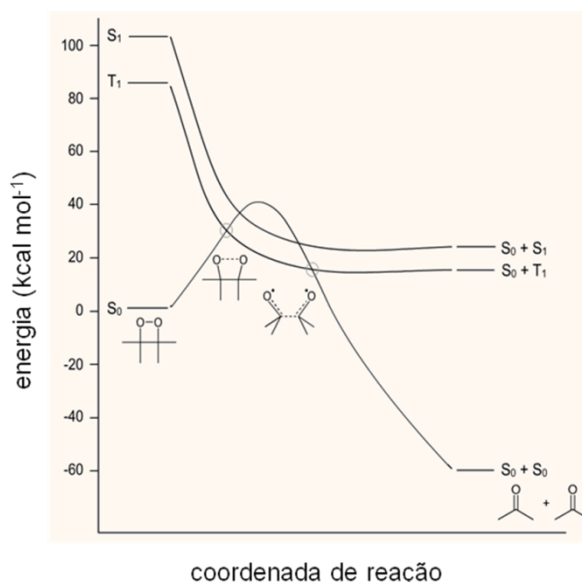
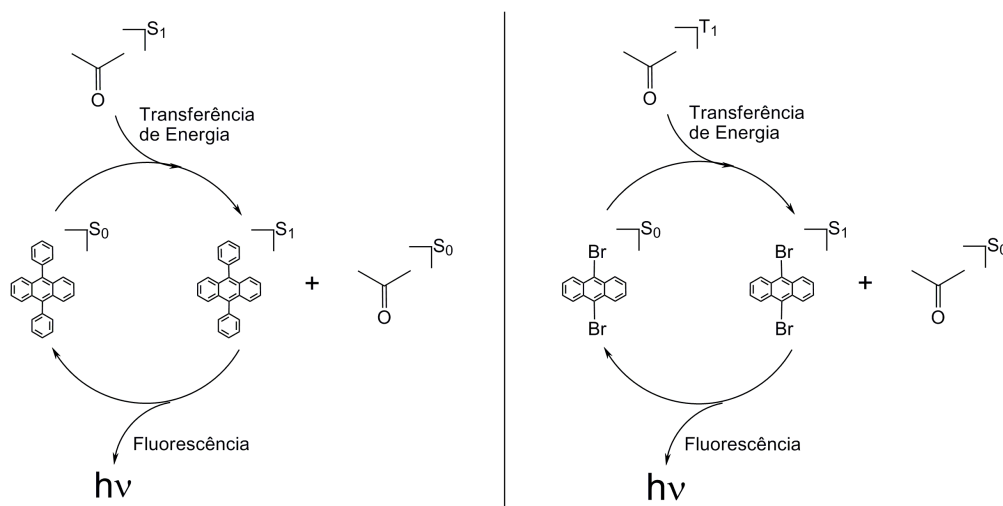


Figura 1: Curvas de energia potencial da decomposição unimolecular do tetrametil-1,2-dioxetano.

O resíduo carbonílico no estado S_1 , gerado da decomposição unimolecular de **1**, pode emitir luz na forma de fluorescência, o que constitui um exemplo de **quimiluminescência direta** de baixa eficiência.

Devido a baixa intensidade de emissão pela quimiluminescência direta, medidas experimentais para determinar o rendimento quântico singlete ϕ_s apresentam dificuldades quanto à sensibilidade do aparelho. Para contornar esses problemas, o composto carbonílico no estado S_1 pode transferir sua energia de excitação a um aceptor de energia singlete, e.g., 9,10-difenilantraceno (DPA, um dos mais utilizados), que vai para o estado excitado singlete e em seguida emite luz, nomeando-se esse processo de **quimiluminescência indireta** (Esquema 4).³ Neste caso, o processo de quimiexcitação é feito na presença de um aceptor de energia que recebe a energia do estado excitado singlete de produto excitado P^* . O aceptor no estado excitado emite eficientemente sua energia de excitação, aumentando a luz emitida. Deve-se notar que a presença de um aceptor de energia não influencia na velocidade da decomposição de **1**, sendo que a adição de crescentes quantidades de aceptor somente aumenta a intensidade de luz emitida pelo sistema (rendimento quântico Φ_{CL}), mas não a velocidade da decomposição unimolecular do 1,2-dioxetano (Esquema 4).³



Esquema 4: Quimiluminescência indireta, promovida pela transferência de energia de um resíduo carbonílico no estado S_1 para um aceptor singlete, e.g., 9,10-difenilantraceno (esquerda), ou de um resíduo carbonílico no estado T_1 para um aceptor triplete, e.g., 9,10-

dibromoantraceno (direita), ambos gerados na decomposição de um 1,2-dioxetano.

Um típico aceptor de energia para a quantificação de estados excitados singlete formados em uma transformação quimiluminescente é o 9,10-difenilantraceno (DPA)¹⁵, para qual o rendimento de quimiluminescência indireta (fDPA) é dada pela equação 2, onde ϕ_{ET}^{SS} é a eficiência da transferência de energia singlete. O parâmetro ϕ_{DPA}^{EC} é medido experimentalmente pela determinação da intensidade da quimiluminescência ativada na concentração infinita de DPA (extrapolada pelo duplo recíproco da intensidade da emissão de luz e a concentração de DPA) e pela constante de velocidade de decomposição do dioxetano ($k[D]$), como mostrado na Equação 2. Na concentração infinita de DPA a eficiência ϕ_{ET}^{SS} é 100%. Como o rendimento fluorescência do DPA é conhecido, o rendimento quântico singlete pode ser calculado com a Equação 2.

$$\phi_{DPA}^{EC} = \phi^S \phi_{ET}^{SS} \phi_{DPA}^{fI} = \frac{I_{DPA\infty}^{EC}}{k[D]} \quad \text{Equação 2}$$

Os rendimentos quânticos triplete são mais difíceis de serem determinadas porque estados excitados triplete comumente não são emissivos, ou seja, o rendimento quântico de fosforescência em meios líquidos aerados é baixo, seja na emissão direta ou energizada via transferência de energia. Entretanto, a transferência de energia usando 9,10-dibromoantraceno (DBA) provou ser eficiente para a determinação dos rendimentos quânticos triplete (ϕ_T) (Equação 3), devido ao efeito do átomo pesado, estudado por Adam⁶.



O rendimento quântico de quimiluminescência indireta para DBA (ϕ_{DBA}^{EC}), de modo análogo ao DPA, é dado pela Equação 4, onde ϕ_{ET}^{TS} é a eficiência da transferência de energia triplete-singlete (a qual é $0,25 \pm 0,05$ na concentração infinita de DBA^{16,17}) e ϕ_{DBA}^{fI} é o rendimento quântico de fluorescência do DBA. O parâmetro ϕ_{DBA}^{EC} é determinado experimentalmente pela intensidade quantitativa da quimiluminescência ativada (I_{DBA}^{EC}) na concentração infinita de DBA (extrapolado

pelo gráfico de duplo recíproco de I_{DBA}^{EC} versus a concentração de DBA) e a constante de velocidade de decomposição do dioxetano ($k[D]$). Conhecidos todos os parâmetros da equação nas condições desejadas, o parâmetro ϕ_T desejado pode ser calculado.

$$\phi_{DBA}^{EC} = \phi^T \phi_{ET}^{TS} \phi_{DBA}^{fI} = \frac{I_{DBA\infty}^{EC}}{k[D]} \quad \text{Equação 4}$$

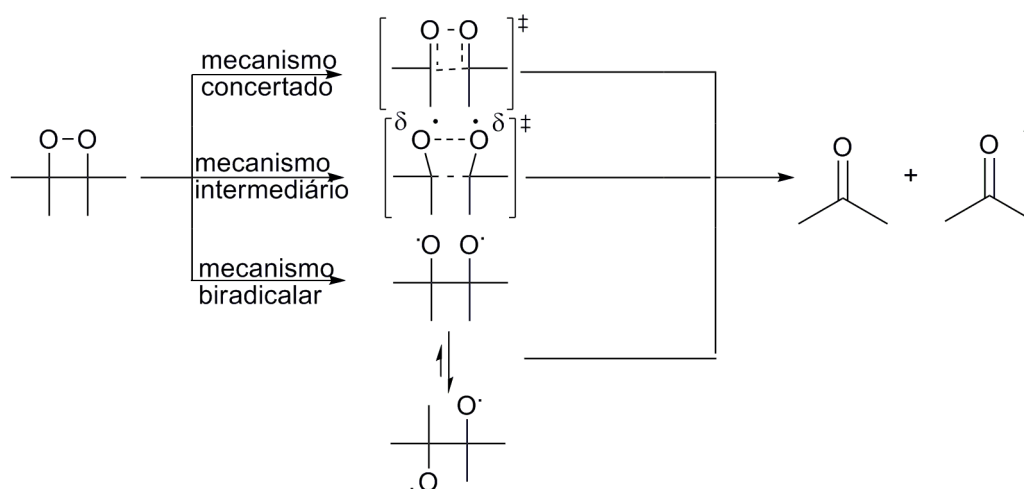
Um método alternativo para a determinação dos rendimentos quânticos triplete dos produtos quimi-energizados é a titulação química. O produto carbonílico excitado no estado triplete sofre uma transformação fotoquímica de estado de spin específica. A primeira aplicação deste método foi a isomerização *cis-trans* da fumaronitrila, quimiexcitada pelo TMD.¹⁵ Outros titulantes também foram desenvolvidos, como a formação de oxetanos.¹⁸

1.1 Decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos

Existem dois mecanismos extremos propostos para a decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos gerando produtos carbonílicos no estado excitado. Um deles é um mecanismo birradicalar (Esquema 5), onde na dissociação do anel dioxetânico ocorre primeiramente um alongamento da ligação oxigênio-oxigênio e formação de um dirradical no estado singlete que pode, pela clivagem da ligação carbono-carbono, gerar um composto carbonílico no estado singlete. O sistema pode também sofrer um cruzamento inter-sistemas (ISC) gerando um dirradical no estado triplete, do qual resultam produtos triplete após a clivagem¹⁸. O outro mecanismo é o concertado (Esquema 5) no qual se postula uma clivagem simultânea das ligações carbono-carbono e oxigênio-oxigênio do anel dioxetânico. Ambos os mecanismos têm em comum uma mudança na multiplicidade de spin, com a diferença que o passo ISC do mecanismo dirradical é reversível, enquanto no mecanismo concertado não o é. As evidências experimentais acumuladas têm favorecido o mecanismo birradicalar¹⁹, mas mesmo assim o mecanismo concertado não pode ser descartado como proposta plausível da decomposição unimolecular de 1,2- dioxetanos.²⁰ Turro e Devaquet²¹ propuseram um mecanismo concertado não sincronizado, segundo o qual a ligação fraca O-O é clivada primeiro sendo,

entretanto, o processo geral concertado. Adam e Baader¹⁴ usaram esse mecanismo concertado não-sincronizado (com o nome de “merged mechanism”) para explicar os parâmetros de ativação e os rendimentos quânticos de quimi-excitação obtidos na decomposição de uma série de 1,2-dioxetanos contendo grupos metila como substituintes. Esta proposta mecanística prediz que os produtos carbonílicos $n-\pi^*$ triplete devem ser favorecidos sobre os $\pi-\pi^*$, com base no acoplamento spin-órbita do primeiro.

No mecanismo concentrado, o 1,2-dioxetano planar primeiramente se contrai, alinhando os orbitais de modo a gerar o estado excitado n,π^* do produto carbonílico. Alternativamente a este processo, na decomposição não concertada o birradical singlete ($2-DR^S$) é primeiramente formado, descarboxilado via o passo k_5 para gerar um produto excitado singlete n,π^* ou sofrer cruzamento entre sistemas via k_{isc} levando ao o birradical ($2-DR^T$). Após isso, os fragmentos dirradicais conduzem ao produto excitado triplete n,π^* . O decaimento por emissão de luz leva ao produto no estado fundamental, acompanhado por fluorescência (comum) e fosforescência (raro), respectivamente a partir do estado excitado n,π^* singlete e triplete. Se a condição $k_T > k_{isc} > k_S$ for aplicável, então a taxa ϕ^T/ϕ^S será alta, favorecendo a excitação triplete. No mecanismo concertado, ϕ^T/ϕ^S deve ser dependente da eficiência do acoplamento spin-orbita no estado de transição.²










Esquema 5: Mecanismos possíveis para a decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos.

Existem várias propostas para explicar a estabilidade de 1,2-dioxetanos, uma delas envolve o grau de substituição do anel dioxetânico. Com o aumento do grau de

substituição, aumenta-se a estabilidade do anel, ou seja, a estabilidade segue a sequência tetra > tri > di > monossustituído (Tabela 1). Esta tendência é observada tanto para grupos alquílicos quanto para heteroátomos, como por exemplo, metóxi e fenóxi. Apesar da regra do grau de substituição ser bem geral, a sua racionalização em termos de características mecanísticas e estruturais não é trivial.²²

Tabela 1: Energias de ativação e rendimentos quânticos triplete de 1,2-dioxetanos substituídos por grupos metila.

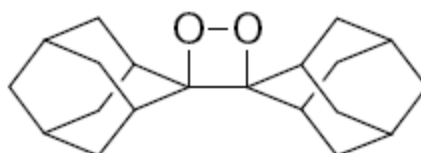
Dioxetano	E_{chl} (kcal/mol)	ϕ^T (E/mol)
	$27,8 \pm 0,8$	$0,35 \pm 0,07$
	$26,0 \pm 0,4$	$0,25 \pm 0,05$
	$24,5 \pm 0,5$	$0,078 \pm 0,019$
	$24,8 \pm 1,3$	$0,12 \pm 0,02$
	$24,1 \pm 1,3$	$0,13 \pm 0,02$
	$22,8 \pm 0,6$	$0,043 \pm 0,013$
	$22,7 \pm 0,8$	$0,0024 \pm 0,006$

Os efeitos conformacionais e estéricos de diversos substituintes nos 1,2-dioxetanos foram extensamente estudados.^{14,20,23,24} Estudos entre pares cis/trans assimétricos de dioxetanos e substituintes 3,3-cíclicos mostram que as considerações estéricas são importantes para as propriedades dos dioxetanos. Estudos anteriores mostraram que a estabilidade relativa de 3-alkil-3-metil-1,2-dioxetanos era : Et < *i*-Pr < *t*-Bu.²⁴ Os resultados mostraram que o aumento da estabilidade dos dioxetanos está correlacionada com a ramificação dos substituintes 3-alkil. Isto pode ser interpretado como consistente com as interações estéricas

entre os grupos 3-alkil e o oxigênio-2 no processo diradical. Para substituintes como *n*-propil e *n*-butil, a energia de ativação mostra nenhuma variação ou apenas pequenas variações, uma indicação de que o número de carbonos no substituinte do 1,2-dioxetano não influencia em sua estabilidade.

Adam²⁵ concluiu em estudos com os dioxetanos monospiroadamantil substituídos que a introdução de apenas um grupo adamantil é suficiente para promover a estabilização do dioxetano. Pode-se concluir com isso que os efeitos compressivos não se aplicam neste caso. Esses estudos mostram que substituições nas posições 3,3 são suficientes para produzirem interações estéricas em alkil dioxetanos que irão resultar na estabilização do composto. Estudos da termólise de dioxetanos 3,4-substituídos mostram que as interações estéricas não desestabilizam o 1,2-dioxetano, pois a energia de ativação E_a , comparando-se os compostos estudados, não apresentou variação significativa.²⁶

O 1,2-dioxetano mais estável já sintetizado é o bis-adamantil-1,2-dioxetano (**3**).²⁵ O grupo adamantil tem a propriedade de estabilizar o anel dioxetânico ligado diretamente a ele em uma longa série de compostos.²⁶

**3**

A grande estabilidade do dioxetano **3** pode ser explicada em termos do modelo diradicalar e também pelo mecanismo misto, no qual a decomposição ocorre de forma concertada, porém com a clivagem da ligação oxigênio-oxigênio sendo mais adiantada que a clivagem da ligação carbono-carbono. Nos 1,2-dioxetanos com grupos volumosos, como o 1,2-dioxetano **3**, a repulsão estérica previne o alongamento da ligação O-O e a rotação do diradical em torno da ligação C-C. Os átomos de oxigênio não ficam afastados rápido o suficiente para competir com a reconstituição da ligação O-O.²⁰ Deste modo, sugere-se que grupos volumosos e impedidos estabilizam 1,2-dioxetanos quando ligados diretamente ao anel.

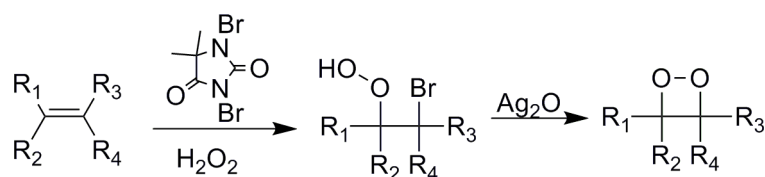
1.2 Síntese de 1,2-Dioxetanos

A primeira síntese de um 1,2-dioxetano foi feita por Kopecky e Mumford em 1969⁴, pela ciclização de um β -bromo-hidroperóxido, e este fato foi recebido com certo ceticismo pela comunidade científica da época.

Posteriormente, foram desenvolvidos vários métodos para a preparação de 1,2-dioxetano⁶, mas a ciclização de β -bromo-hidroperóxidos (Esquema 6) e a fotooxigenação de olefinas são os mais genéricos e utilizados, apresentando os melhores rendimentos.

Na segunda metade dos anos 1970, 1,2-dioxetanos eram sintetizados sistematicamente, embora houvesse diversas dificuldades sintéticas, uma vez que pela primeira vez a sua participação em reações quimiluminescentes tinham fundamentação experimental pela sua termólise, que resulta em emissão de luz.²⁷ Entretanto, a baixa intensidade de emissão, acompanhada de rendimentos quânticos de quimiluminescência menores de 0,1%, tornava a emissão resultante da termólise de 1,2-dioxetanos incompatível com sistemas quimi e bioluminescentes eficientes.

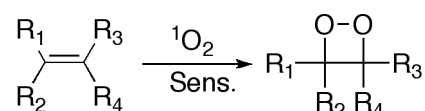
Apenas em 1982 Schaap e Gagnon sintetizaram um dioxetano contendo substituinte fenólico, que ao ser desprotonado resultava na clivagem do anel peroxídico acompanhada de forte emissão de luz.²⁸ Apesar dos rendimentos quânticos desta reação ainda estarem muito aquém daqueles observados para o sistema luciferina/luciferase de vagalume, o sistema com decomposição induzida de 1,2-dioxetanos foi estudado sistematicamente. Nos anos seguintes, Schaap e colaboradores projetaram novos compostos cuja quimiluminescência pudesse ser induzida por diferentes agentes químicos e enzimáticos.²⁹⁻³³ A aplicabilidade destes compostos depende da facilidade de sua preparação, da presença de uma fonte de energia estável, de uma porção aromática com substituinte doador de elétron protegido em posição *meta* e um fluoróforo como porção emissora.³⁴



Esquema 6: Síntese de bromohidroperóxidos e 1,2-dioxetanos pela reação de Kopecky.

No método de Kopecky, a síntese dos 1,2-dioxetanos (Esquema 6), envolve duas etapas^{35,36}: 1) reação de uma olefina com peróxido de hidrogênio concentrado e 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoína para preparação do α -bromo-hidroperóxido em éter a -40°C . Estes compostos são muito instáveis e difíceis de purificar. A purificação pode ser feita por recristalização a baixa temperatura, destilação a pressão reduzida ou cromatografia em coluna a baixa temperatura; 2) Para haletos primários ou secundários, a ciclização pode ser feita por catálise básica em meio aquoso, em condições de catálise de transferência de fase. Para os haletos terciários, é necessária a utilização de óxidos e sais de prata (I), como ácidos de Lewis. É importante resaltar que todas as vidrarias e reagentes devem estar livres de prata metálica, que catalisaria a decomposição do 1,2-dioxetano formado. Em haletos terciários, o uso de condições básicas aquosas leva à predominante formação de hidroperóxidos alílicos pela eliminação 1,2 de HBr.^{22,37,38}

Apesar de ser bastante utilizado, o método de Kopecky apresenta rendimentos que dificilmente passam de 30%. Também estão envolvidos procedimentos complicados e perigosos, já que os peróxidos em todas as etapas são corrosivos e podem explodir, causando graves acidentes.

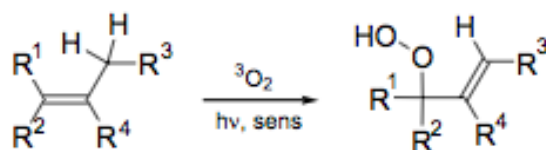


Esquema 7: Síntese de 1,2-dioxetanos pela adição de oxigênio singlete a olefinas.

A adição de oxigênio singlete a olefinas é um método mais prático e eficiente para a síntese de 1,2-dioxetanos (Esquema 7). Sua limitação é o uso limitado a olefinas com substituintes doadores de elétron e, o que é mais importante, a ausência de hidrogênios alílicos.^{39,40}

O oxigênio singlete pode ser gerado através da irradiação de uma solução saturada de oxigênio, preferencialmente em solventes clorados e deuterados, que aumentam o tempo de vida do oxigênio singlete, com sensibilizadores como azul de metileno, mesotetrafenilporfirina ou rosa de bengala.⁴¹⁻⁴³ Fontes de luz potentes e com irradiação acima de 500 nm são utilizadas para evitar a fotodecomposição do 1,2-dioxetano formado, obtendo-se altos rendimentos.⁶

A fotooxigenação de olefinas contendo hidrogênios alílicos, no entanto, tende a resultar na formação de hidroperóxidos alílicos em lugar de 1,2-dioxetanos, na chamada reação *ene* (Esquema 8).^{39,40,44}

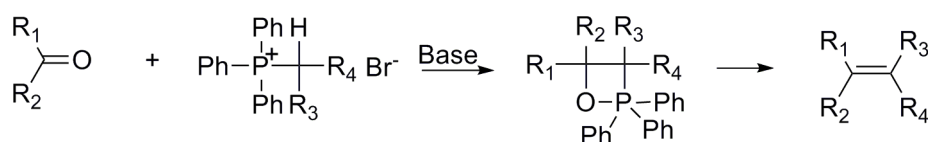


Esquema 8: Reação lateral para a fotooxigenação de olefinas contendo hidrogênios alílicos.

1.3 Síntese das olefinas

1.3.1 Reação de Wittig

A reação de Wittig usual envolve a reação entre uma ílida de fósforo com um aldeído ou cetona (Esquema 9).⁴⁵ Este método de olefinação, desde seu desenvolvimento na década de 50, tem sido utilizado entusiasticamente, devido à sua simplicidade e eficiência.^{46,47}



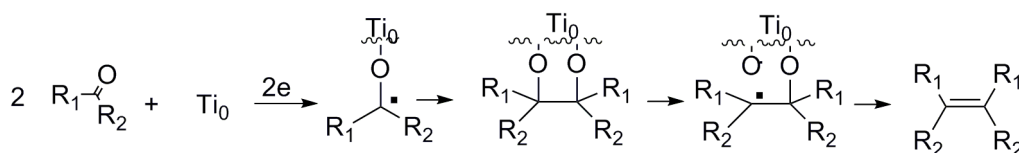
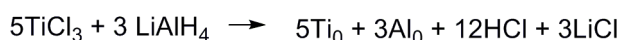
Esquema 9: Reação de Wittig.

A reação de formação de alceno depende do ataque do carbono polarizado negativamente da ílida ao carbono carbonílico. Com este ataque, forma-se uma estrutura de betaína que rearranja para um intermediário cíclico de 4 membros, denominado oxafosfetano, o qual finalmente cliva formando trifenilfosfinóxido e olefina. A força motriz deste reação é a formação de ligação dupla entre fósforo e oxigênio, a qual é muito estável (Esquema 9).⁴⁸

A maior limitação da reação de Wittig é quanto ao impedimento estérico. A síntese de olefinas tri-substituídas já é bastante difícil por este método, e a de tetra-substituídas foi raramente descrita.⁴⁶

1.3.2 Reação de McMurry

O acoplamento de dois fragmentos carbonílicos produzindo uma olefina, utilizando compostos de titânio de baixa valência como redutores, é denominado de olefinação de McMurry (Esquema 10).⁴⁹



Esquema 10: Reação de McMurry.

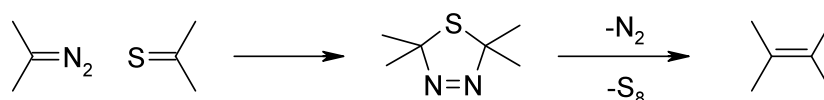
O ponto mais importante na olefinação de McMurry é a maneira de geração da espécie de titânio de baixa valência⁵⁰⁻⁵⁴. O primeiro conjunto de reagentes que pareceu ser mais eficiente para uma série de substratos foi preparado pela reação de TiCl_3 com LiAlH_4 na proporção 2:1. Assumindo-se que todo o poder de redução do LiAlH_4 foi utilizado, 4 equivalentes deste hidreto são capazes de reduzir 2 equivalentes de TiCl_3 para o estado de oxidação formal Ti(I) ou para a mistura de Ti(0) e Ti(II) . De fato, esta última mistura é provavelmente o que se forma, e a espécie reativa é o Ti(0) .⁴⁹ O acoplamento de McMurry na forma intermolecular é usualmente limitado à preparação de olefinas simétricas pela dimerização da cetona ou aldeído. Quando uma mistura de dois compostos carbonílicos diferentes é deixada reagir com Ti(0) , obtém-se uma mistura estatística dos acoplamentos possíveis. Para fins sintéticos, esses acoplamentos mistos são úteis em casos onde um componente é usado em excesso e quando os produtos são de fácil separação.⁵⁵

1.3.3 Reação de Barton Kellogg

Os rendimentos de formação de olefinas, nas reações tradicionais deste tipo, são muito dependentes do impedimento estérico e do grau de substituição do produto formado. A reação de Wittig, uma das mais utilizadas para síntese de olefinas, apresenta baixos rendimentos no caso de olefinas trissubstituídas, e no caso de tetrassubstituídas o rendimento é ainda mais baixo ou a reação simplesmente não ocorre. As reações de eliminação são também um método bastante prático para a síntese de olefinas, mas a obtenção dos intermediários se

torna mais difícil com o aumento do grau de substituição, o que resulta em baixos rendimentos gerais.

No final da década de 60 e início da de 70, dois pesquisadores, D. H. R. Barton e R. M. Kellogg, descobriram independentemente um método de formação de olefinas, que consiste em uma reação entre um diazo composto e uma tiocetona (Esquema 11), gerando como intermediário um anel de 5 membros que, após extrusão de nitrogênio e enxofre gera a olefina desejada.⁵⁶⁻⁶⁴



Esquema 11: Reação de Barton-Kellogg.

A olefinação de Barton-Kellogg apresenta, como principal dificuldade, a obtenção dos produtos de partida. Os diazo compostos são de síntese complicada e são também extremamente instáveis, podendo explodir quando puros.⁶⁵ As tiocetonas geralmente dimerizam ou trimerizam, mesmo quando guardadas a baixa temperatura, o que restringe um pouco a utilização destas substâncias.⁶⁶⁻⁶⁸

A reação de acoplamento é simples, não necessitando de solventes puros e secos, atmosfera inerte ou qualquer outra condição especial, e é seletiva e rápida. A extrusão de nitrogênio ocorre facilmente com leve aquecimento, porém a extrusão do enxofre é mais difícil, necessitando de refluxo em tolueno com PPh₃ ou cobre em pó, mas ocorre mesmo assim com altos rendimentos.⁶⁹

A reação inicial, uma cicloadição dipolar 1,3, é uma reação $[4\pi_s+2\pi_s]$ térmica envolvendo 6 elétrons π e um estado de transição aromático.⁷⁰ O componente com 4 elétrons π , chamado de 1,3-dipolo, na reação de BK, é o diazoalcano. O componente com 2 elétrons π , chamado de dipolarófilo, na reação de BK, é a tiocetona.

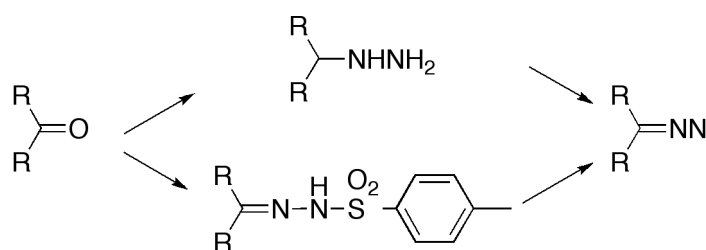
A extrusão de N₂ pela 1,3,4-tiadiazolina ocorre por meio de uma cicloreversão dipolar 1,3, e este processo geralmente acontece espontaneamente a temperaturas baixas. Gera-se neste processo uma ilida de tiocarbonila⁵⁹, uma entidade neutra que consiste de dois átomos de carbono trivalentes ligados a um átomo central de enxofre.⁶²

A ilida de tiocarbonila é um 1,3-dipolo ativo⁷¹⁻⁷³, podendo sofrer principalmente duas transformações: a) eletrociclicação envolvendo 4 elétrons, que

ocorre com conrotação dos substituintes de acordo com as regras de Woodward-Hoffmann⁷⁴, gerando um tiirano com 100% de rendimento e 100% de estereoespecificidade, o que mostra a grande superioridade de efeitos de simetria de orbital em comparação com efeitos estereoespaciais⁷⁵; b) cicloadição com retenção de configuração, se houver a presença de dipolarófilos no meio reacional. No caso da reação de BK, este fenômeno é evitado, sendo apenas útil em estudos mecanísticos na identificação de intermediários reativos na reação.⁷⁰

A última etapa na reação de BK é a dessulfurização do tiirano (ou episulfeto) formando a olefina desejada. Este processo pode ocorrer espontaneamente, com eliminação de enxofre elementar a temperatura ambiente ou com aquecimento brando. A extrusão do enxofre pode ocorrer de várias maneiras⁷⁶, sendo um processo sem estereoespecificidade definida.⁷⁷

A instabilidade dos diazoalcanos é um dos fatores que impedem uma utilização mais extensa destes compostos em síntese orgânica.⁷⁸



Esquema 12: Síntese do 1,3-dipolo, neste caso o diazoalcano.

Diazometano é tão instável que não deve ser gerado puro, e sim em solução etérea, mesmo assim com cuidados extremos. Os diazoalcanos com graus de substituição maiores são menos reativos, porém ainda representam um risco extremo de explosão, podendo se decompor de forma descontrolada.

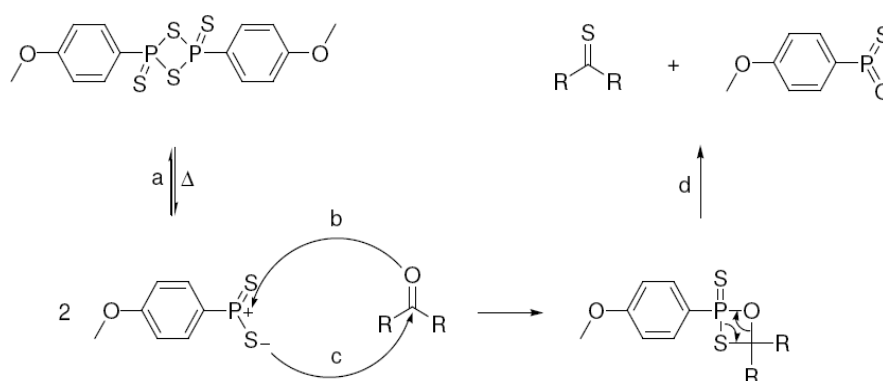
A síntese da tosilhidrazona é bastante simples, bastando misturar o composto carbonílico correspondente com tosilhidrazida, deixando refluxar em etanol.⁷⁹ Os rendimentos são quantitativos. A etapa de formação do diazo composto geralmente é feita em piridina com t-BuOK como base.⁶⁵

As hidrazonas podem ser oxidadas por uma série de métodos envolvendo diferentes solventes e oxidantes, sendo o método de tentativa e erro o mais indicado para escolha do oxidante a ser utilizado, não existindo até o presente uma racionalização que indique o método mais apropriado para um determinado

substrato. O uso de sais e óxidos de metais pesados, tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente, devem ser evitados. O isolamento e a purificação do diazo composto obtido envolvem perigos na manipulação destes compostos e isto não deve ser feito.⁸⁰

Para a síntese da tiocetona são empregados reagentes baseados em fósforo. A síntese de derivados de P_4S_{10} , ligados a anéis aromáticos como substituintes levou à síntese, em 1956⁸¹, de um composto hoje em dia chamado de reagente de Lawesson. Entretanto apenas em 1978 Lawesson e colaboradores fizeram um estudo sistemático do uso deste composto em síntese orgânica⁸², particularmente para a conversão de compostos carbonílicos em tiocarbonílicos.⁶⁸

O reagente de Lawesson (RL) é vendido comercialmente ou pode ser facilmente sintetizado a partir de anisol e P_4S_{10} . O RL não é estável em soluções acima de 110°C, se decompõe e polimerizando, sendo igualmente instável na presença de água.⁸³ O reagente de Lawesson converte com eficiência cetonas em tiocetonas, mesmo na presença de vários grupos funcionais como halogênios, nitro, ciano, alquila e alquilamina entre outros.⁸⁴ A reação é normalmente feita em refluxo de tolueno ou xileno secos e conduzida em atmosfera inerte (Esquema 13).



Esquema 13: Formação de compostos tio-carbonílicos a partir do Reagente de Lawesson.

1.4 Determinação dos parâmetros de ativação dos 1,2-dioxetanos

1.4.1 Método das cinéticas isotermas

Com métodos isotérmicos é possível determinar os parâmetros de ativação pela medida da velocidade de decomposição do dioxetano em diversas

temperaturas constantes. As medidas cinéticas podem ser feitas observando-se a variação da intensidade de emissão de quimiluminescência direta ou indireta com o tempo.

Nos métodos de quimiluminescência direta, a medida é feita a partir da emissão de luz direta do produto carbonílico excitado.^{27,85-87} Para isso, deve se formar uma quantidade grande, o suficiente de compostos excitados no estado singlete e o rendimento quântico de quimiluminescência deve ser grande o suficiente para poder observar a emissão.⁶

Métodos de quimiluminescência indireta utilizam um fluoróforo apropriado, que será promovido ao estado excitado via transferência de energia do produto carbonílico excitado.^{85,86,88-90} Diversos fluoróforos podem ser utilizados, entre eles o rubreno (RUB), perileno (PER), 9,10-difenilantraceno (DPA), onde a transferência de energia ocorre pelos produtos carbonílicos excitados no estado singlete. Para os compostos no estado triplete podem ser usados compostos como 9,10-dibromoantraceno (DBA) e quelatos de európio.⁶

A obtenção dos parâmetros de ativação para a decomposição unimolecular do dioxetanos é feita através da análise de dois tipos de gráficos: a) de Arrhenius, que representa $\ln k_{\text{obs}}$ vs. $1/T$, e de cujo coeficiente angular se tira o valor da entalpia de ativação (E_a) (Equação 5); b) de Eyring, que consiste em $\ln(k_{\text{obs}}/T)$ vs. $1/T$, de onde são obtidos o valor da entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) a partir do coeficiente angular e o valor da entropia de ativação (ΔS^\ddagger) a partir do intercepto (Equação 6). O valor da energia livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) é obtido aritmeticamente a partir da Equação 7.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equação 5}$$

$$\ln\left(\frac{k}{t}\right) = \ln\frac{k}{h} + \Delta S^\ddagger - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad \text{Equação 6}$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{Equação 7}$$

1.4.2 Método de Temperature Jump

Descrito pela primeira vez por Wilson e Schapp em 1971⁸⁹, o método foi utilizado para 1,2-dioxetanos onde a decomposição é extremamente lenta e há baixa taxa de conversão (<1%) nas temperaturas empregadas no experimento.⁹⁰ É um método essencialmente “não destrutivo”, pois durante o tempo de análise, a concentração do reagente não muda o suficiente para ser medido por outros métodos padrões de análise.

A análise consiste em um experimento cinético, inicialmente a uma temperatura T_i definida, aumentando a temperatura em diversos estágios, determinando-se sempre a intensidade de emissão. Pode-se escrever uma expressão para a intensidade de emissão de quimiluminescência (Equação 8), onde a I_{cl} é a intensidade da fluorescência quimiluminescente obtida a partir da termólise do dioxetano a uma temperatura T , ϕ_{fl} é a rendimento quântico de fluorescência do composto, ϕ_s^* é rendimento quântico singlete previamente determinado e k_1 é a constante de primeira ordem da reação para o dioxetano estudado.⁹¹

$$I_{cl}^T = \phi_s^* \phi_{fl} k_1 [1] \quad \text{Equação 8}$$

Supondo-se, em primeira análise, que tanto ϕ_{fl} quanto ϕ_s^* não variam com a temperatura, a concentração de **1** se mantém constante durante todo o experimento e I_{cl}^T é proporcional à constante de velocidade k_1 , obtêm-se a equação 9.⁹¹ Em um gráfico de $\ln I_{cl}^T$ versus $\frac{1}{T}$ fornece uma reta e, a partir do coeficiente angular, pode se obter a energia de ativação quimiluminescente, E_{chl} .

$$\ln I_{cl}^T = K + \frac{E_{chl}}{RT} \quad \text{Equação 9}$$

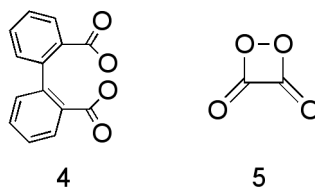
Os valores obtidos pelo método de *Temperature Jump* são semelhantes aos obtidos pelos métodos isotérmicos.^{89,92} O parâmetro E_{chl} é a energia de ativação correspondendo aos processos que levam à formação de estados excitados e com isso à emissão de quimiluminescência. Contrariamente, E_a é a energia de ativação da

soma de todos os processos que levam à decomposição do 1,2-dioxetano e que contribuem para a constante de decomposição k_1 . Em estudos anteriores sobre a decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos constatou-se, em alguns casos, um valor de E_a menor que o de E_{chl}^{93} , indicando que a energia de ativação para a formação de estados excitados é maior do que aquela para a formação do estado fundamental do produto. Estes fatos poderiam indicar a existência de caminhos energéticos diferentes para a formação de estados excitados e fundamentais, na decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos. Na decomposição de 1,2-dioxetanos com baixa estabilidade pode haver a participação da catálise escura, devido à presença de impurezas no sistema¹⁴, como traços de metais de transição, olefinas ricas em elétrons, assim como auto-catálise induzida por produtos excitados. Esses passos “escuras” de decomposição, competindo com a decomposição unimolecular não catalisada, podem resultar em constantes anormalmente altas. No método de *Temperature Jump*, os resultados não são afetados por essas complicações de catálise e refletem a real energia de ativação quimiluminescente de clivagem.⁹²

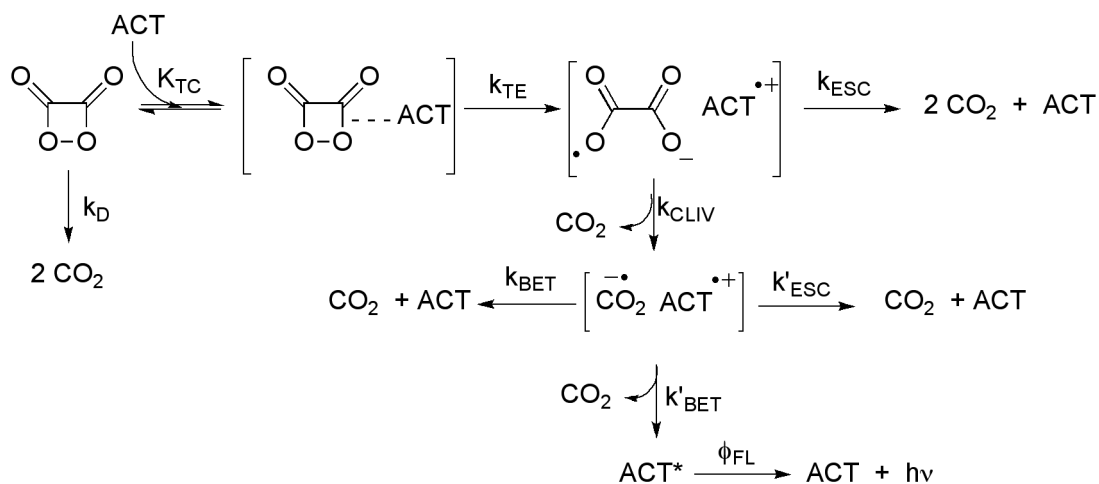
1.5 Decomposição de Peróxidos Catalisada por Transferência Intermolecular de Elétron

O mecanismo geral proposto para a geração de estados eletronicamente excitados, denominado CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence) é um fenômeno de emissão de luz derivado da transferência de elétrons. Esse fenômeno foi inicialmente descoberto por Schuster para o peróxido de difenoíla (4)⁹⁴ e documentado para as α -peróxilactonas e certos dioxetanos.⁹⁵ No mecanismo CIEEL deve haver transferências de elétron intra e intermolecular como o proposto para o mecanismo envolvido na emissão de luz dos vagalumes. O mecanismo CIEEL intramolecular é de particular interesse para o desenvolvimento de ensaios quimiluminescentes para aplicações clínicas.^{34,96}

A decomposição catalisada de uma 1,2-dioxetanona **2** por uma molécula de ACT leva à formação de estados excitados singlete do último, que podem acarretar na emissão de luz. Uma emissão de luz também pode ser observada pela interação do ACT com o a 1,2-dioxetanodiona, **5**, formada na reação de cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio.



A eficiência do processo que leva à emissão de luz depende intrinsecamente de diversas etapas posteriores à interação de uma molécula de peróxido cíclico com o ACT (Esquema 4). Dentre as possibilidades existentes, o peróxido cíclico pode se decompor unimolecularmente (k_D) ou interagir com uma molécula de ACT, primeiramente, em um equilíbrio de transferência de carga (K_{TC}) estabelecido por um complexo de encontro formado dentro da gaiola de solvente e, posteriormente, por de fato uma transferência de elétron (k_{TE}), culminando em um par de íons radicais dentro da gaiola de solvente; esse processo é definido globalmente por k_{CAT} (Esquema 14).



Esquema 14: Mecanismo CIEEL para a decomposição catalisada da 1,2-dioxetanodiona (5).

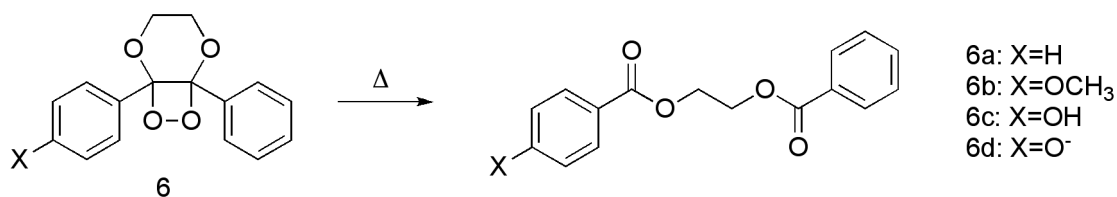
O par de íons radicais pode migrar para fora da gaiola de solvente, formando as moléculas de CO_2 e da cetona correspondente e uma de ACT no estado fundamental (k_{ESC}) ou, há a ocorrência da clivagem do ânion radical da dioxetanona, o que leva à formação do ânion radical do dióxido de carbono, uma espécie altamente redutora. Essa espécie redutora pode, por uma retrotransferência de elétron, levar o ACT ao estado excitado S_1 (k'_{BET}), que por emissão de luz fluorescente retorna ao estado fundamental S_0 (ϕ_{FL}); ainda, a partir da formação do ânion radical do CO_2 , podem ocorrer processos de escape da gaiola de solvente

(k'_{ESC}), e de retrotransferência de elétron sem levar o ACT ao estado S_1 (k_{BET}), sendo que ambos não levam ao último passo para a emissão de luz.⁹⁴

1.6 Decomposição induzida de 1,2-dioxetanos

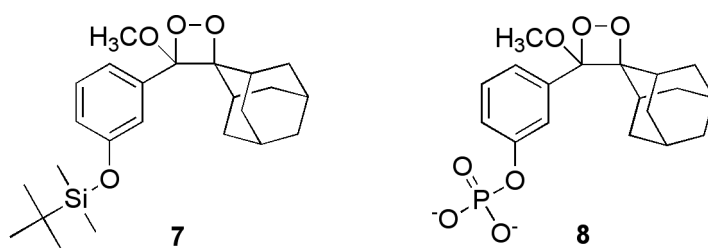
1,2-Dioxetanos com substituintes alquílicos e arílicos não mostram decomposição pelo mecanismo CIEEL, em presença de ativadores. Porém, foi postulado um mecanismo CIEEL intramolecular para a decomposição de 1,2-dioxetanos com substituintes facilmente oxidáveis, que leva à formação de estados excitados singlete.⁹⁷⁻⁹⁹

Embora os derivados de 1,6-diaril-2,5,7,8-tetraoxabicyclo[2,4,0]octanos (**6a-d**) (Esquema 15) mostrem comportamento semelhante ao de 1,2-dioxetanos simples (alta estabilidade e formação preferencial de estados excitados triplete), embora, a desprotonação de **6c**, resultando no dioxetano fenóxi-substituído **6d**, muda drasticamente a estabilidade do composto (a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$; **6c**: $t_{1/2}$ 17 anos; **6d**: $t_{1/2}$ alguns segundos), e um “flash” de luz brilhante azulada é observado.³¹ Este comportamento é análogo ao do intermediário proposto na bioluminescência do vagalume e por isso, este exemplo, em particular, foi de relevante importância para a elucidação do mecanismo químico deste processo.



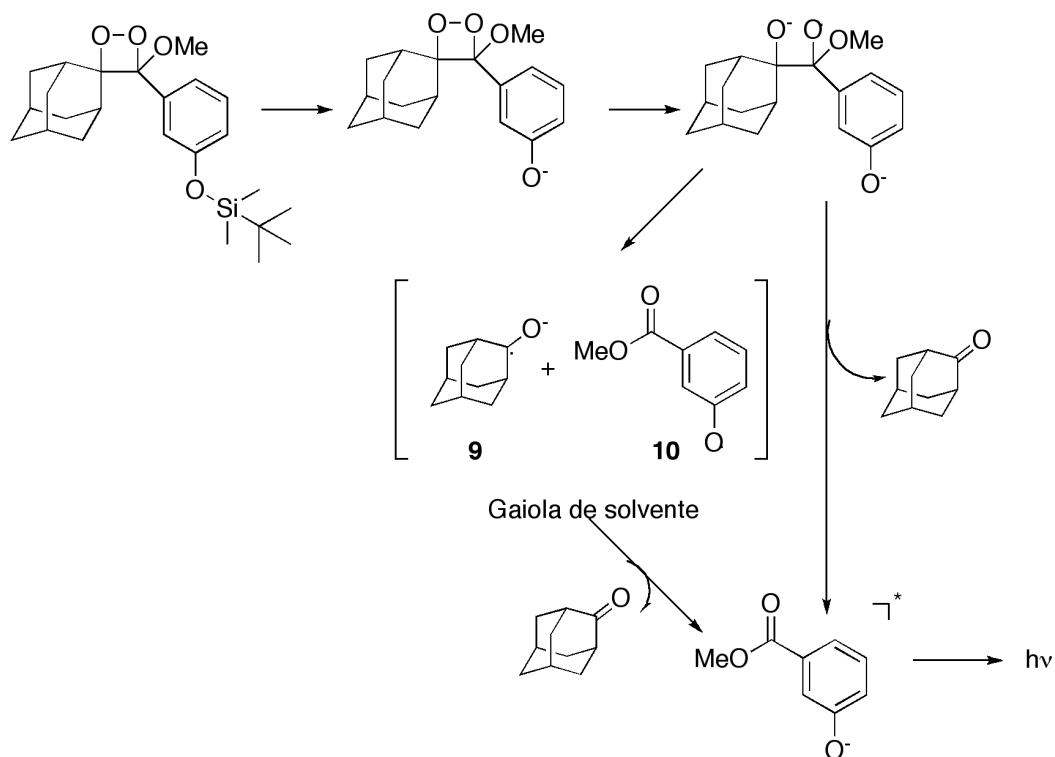
Esquema 15: Decomposição dos derivados de 1,6-diaril-2,5,7,8-tetraoxabicyclo[2,4,0]octanos

Os 1,2-dioxetanos estáveis, como **7** e **8**, contendo grupos fenólicos protegidos, foram sintetizados e sua decomposição, induzida por reagentes adequados, é rápida e acompanhada por uma forte emissão de luz.^{29,31,100}



Esses dioxetanos, quando desprotegidos por íons fluoreto, geram dioxetanos instáveis com um anion fenóxido, e a transferência de carga que ocorre no anel dioxetânico induz à decomposição, produzindo efetivamente uma carbonila excitada no estado singleto.

A decomposição induzida destes 1,2-dioxetanos ocorre pelo mecanismo CIEEL, sendo iniciado pela clivagem do fenolato, com a transferência de elétron intramolecular do fenolato (ET) para o orbital antiligante σ^* da ligação peroxídica concomitantemente com a clivagem da ligação O-O. Esta primeira transferência de elétrons é o passo limitante da reação, devido a energia necessária para remover um elétron do íon fenolato para colocá-lo na ligação peroxídica¹⁰¹. A formação do íon *m*-benzoato de metila, o emissor do CIEEL, pode ocorrer diretamente ou pela retrotransferência de elétron (BET) entre os radicais na gaiola de solvente (Esquema 16). Para a elucidação do mecanismo desta reação é necessário distinguir se já uma quimiexcitação direta ou um processo de retrotransferência.¹⁰²



Esquema 16: Mecanismo para a decomposição de 1,2-dioxetano adamantil substituído com transferência inter e intramolecular.

O mecanismo de geração de estados eletronicamente excitado neste sistema permanece controverso. Os altos rendimentos quânticos obtidos nesta reação para

derivados *meta*-substituídos foram considerados como evidência para a ocorrência de um mecanismo CIEEL intramolecular (Esquema 16), no qual tanto o processo de transferência (ET) quanto o de retro-transferência de elétron (BET_{intra}) ocorrem de maneira intramolecular. Nesta via não pode ocorrer separação dos íons-radicais por difusão, fato que levaria à redução da eficiência de formação de estados excitados (Esquema 16).^{3,103-106}

A partir de estudos sobre o efeito da viscosidade do solvente sobre os rendimentos quânticos obtidos na decomposição induzida do spiro-adamantil-1,2-dioxetano **7**, Adam *et al.* postularam a ocorrência de uma retro-transferência de elétron *intermolecular* (BET_{inter}) nesta reação (Esquema 16). O aumento do rendimento quântico, obtido com o aumento da viscosidade do solvente, foi interpretado pelos autores com um modelo difusional, concluindo-se a ocorrência da separação difusional dos íons-radicais¹⁰⁷ no solvente com baixa viscosidade e conseqüente diminuição dos rendimentos quânticos neste meio.^{102,108,109} Entretanto, esta interpretação parece conflitar com os altos rendimentos quânticos observados na decomposição induzida destes dioxetanos, que podem chegar até 100 % ($\Phi_s \sim 1,0 \text{ E mol}^{-1}$),^{3,103-107,110-116} em comparação com sistemas típicos de CIEEL *intermoleculares* que apresentam rendimentos menores em várias ordens de grandeza ($\Phi_s \sim 10^{-4} \text{ E mol}^{-1}$).³

Diversas aplicações analíticas para 1,2-dioxetanos derivados de **7** e **8** foram desenvolvidas e com isso a procura por sistemas alternativos tem sido uma preocupação constante.¹⁰³ A grande maioria dos trabalhos visa a obtenção de compostos similares a **7** e **8** com elevada estabilidade térmica e cuja decomposição induzida gere altos rendimentos de quimiluminescência,¹¹⁷⁻¹²² embora também existam trabalhos com ênfase mecânica^{102-105,107-109,123,124}. O conhecimento do mecanismo de formação dos estados eletronicamente excitados na decomposição dos dioxetanos é essencial para o desenvolvimento de novos sistemas eficientes¹⁰⁶, entretanto, como tais reações intramoleculares são muito rápidas, o estudo mecanístico dos passos reacionais é muito difícil.

O grupo adamantil é usado frequentemente para conferir estabilidade aos 1,2-dioxetanos, devido ao seu grande volume e impedimento estérico. Entretanto,

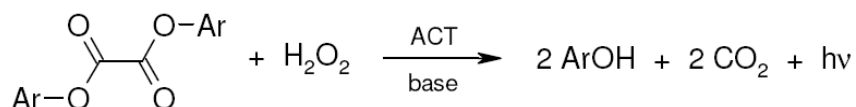
esse grupo possui poucos derivados que permitiriam o desenvolvimento de novos 1,2-dioxetanos estáveis.

Ainda restam muitas dúvidas sobre o mecanismo envolvido na reação de decomposição dos 1,2-dioxetanos, entretanto, não há dúvida de que a transferência de carga ou de elétron esteja envolvida nesse processo, e que essas reações com altos rendimentos quânticos são excelentes modelos para o estudo de processos bioluminescentes.

1.7 Sistema peróxi-oxalato

Organismos bioluminescentes apresentam, comumente, rendimentos quânticos de quimiluminescência (Φ_{CL}) que se aproximam de 1,0, enquanto que a maioria das reações químicas luminescentes apresenta valores de Φ_{CL} que não passam de 0,1. Uma exceção é o sistema quimiluminescente peróxi-oxalato, capaz de atingir valores de Φ_{CL} de 30% através da reação de derivados ativados de ésteres fenílicos do ácido oxálico com peróxido de hidrogênio, catalisada por base, na presença de um ativador.

Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa foi possível propor um esquema mecanístico simplificado para a cinética da reação de oxalato de bis-(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com peróxido de hidrogênio, catalisada por imidazol (IMI-H), na presença de 9,10-difenilantraceno (DPA) como ACT, atribuindo-se as constantes de velocidade obtidas para certas etapas da reação (Esquema 17).¹²⁵⁻¹²⁷

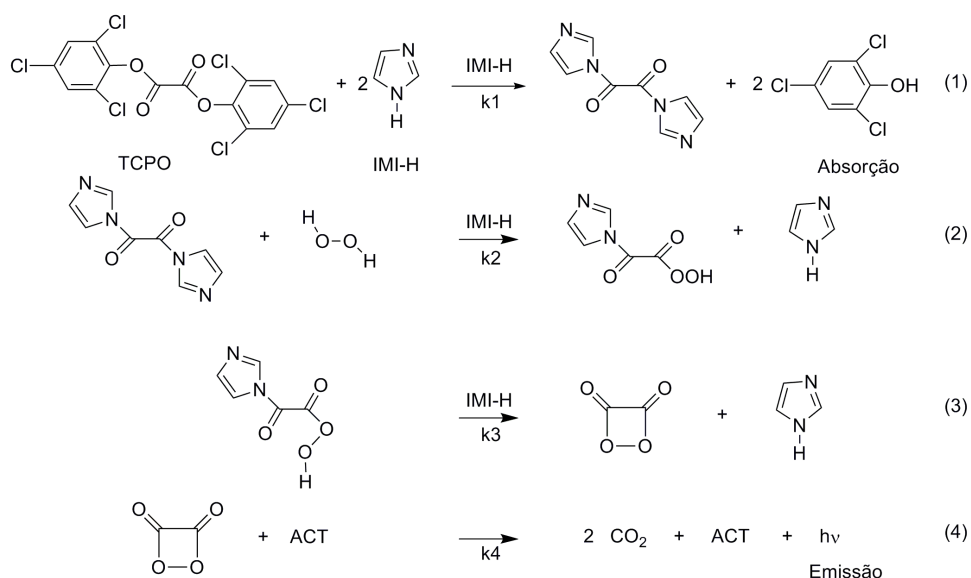


Esquema 17: Reação do sistema peróxi-oxalato formado por ésteres oxálicos, na presença de base, peróxido de hidrogênio e ativador.

A cinética da reação peróxi-oxalato pode ser estudada observando-se a intensidade de emissão de quimiluminescência (na presença de um ACT) ou o aumento da absorbância em comprimento de onda adequado (na ausência do ACT) devido à formação de fenol (ArOH). As curvas cinéticas obtidas nos experimentos de emissão mostram um aumento rápido da intensidade, seguido por seu decaimento lento. Elas podem ser ajustadas, em condições de pseudo-primeira ordem, por uma

diferença de duas funções exponenciais, obtendo-se duas constantes de velocidade, k_{obs1} , a constante menor contida principalmente no decaimento lento, e k_{obs2} , a constante maior contida principalmente na rápida subida da intensidade. Os experimentos de absorvância, nos quais se observa a formação do fenol correspondente ao éster oxálico utilizado, mostram curvas de crescimento exponencial, das quais é obtida uma constante de velocidade (k_{obs}) por um ajuste mono-exponencial, a qual corresponde à constante k_{obs1} obtida em emissão.

O estudo do efeito da concentração de imidazol e peróxido de hidrogênio sobre a cinética da reação entre ésteres oxálicos com peróxido de hidrogênio, na presença de ativadores, permitiu propor um esquema cinético simplificado para o caminho principal da reação e atribuir as constantes de velocidade observadas a determinados passos da transformação (Esquema 18).¹²⁵⁻¹²⁷ Foi possível comprovar o papel de imidazol como catalisador nucleofílico e verificar que o ataque nucleofílico do imidazol à carbonila do éster é catalisado pelo próprio imidazol (reação de segunda ordem em imidazol). Esta etapa (Esquema 18, (1)) é observada nas constantes k_{obs1} (emissão) e k_{obs} (absorção), os quais não demonstram dependência com a concentração do peróxido de hidrogênio. A segunda etapa da reação é observada no aumento rápido da intensidade de emissão e pela dependência de k_{obs2} com a concentração de peróxido de hidrogênio, obtendo-se a constante bimolecular k_2 . Também esta etapa é catalisada por imidazol (IMI-H); porém, ela envolve somente uma molécula de IMI-H (Esquema 18, (2)). Ainda da dependência de k_{obs2} com a $[H_2O_2]$ pode ser obtida, para altas concentrações do peróxido, a constante de velocidade k_3 , porque este passo se torna limitante para a velocidade do aumento na intensidade nestas condições (Esquema 18, (3)).^{126,127}



Esquema 18: Esquema mecânico da reação do sistema peróxi-oxalato com imidazol, como base nucleofílica, peróxido de hidrogênio e ativador.

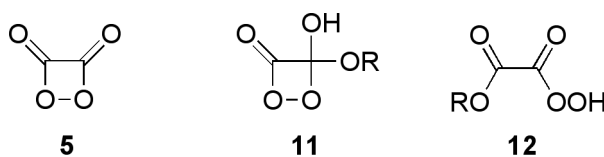
Neste terceiro passo ocorre a formação do IAE, o qual é formulado aqui como a 1,2-dioxetanodiona (**5**), (Esquema 18).^{126,127} A reação deste intermediário com o ativador, no chamado passo de excitação, libera energia suficiente para a formação do ativador no estado eletrônico excitado singlete e de duas moléculas de dióxido de carbono (Esquema 18, (4)).

De estudos cinéticos do sistema completo não se podem obter informações diretas sobre o passo de excitação, ou seja, o passo elementar no qual o intermediário de alta energia interage com o ativador, conduzindo a sua promoção para um estado eletronicamente excitado. Revisões analisaram os resultados obtidos no estudo do mecanismo desta reação e concluíram que nem a etapa de quimi-excitação e tampouco o intermediário de alta energia haviam sido caracterizados definitivamente.¹²⁸ Em estudos do nosso grupo de pesquisa, relativos ao passo de quimi-excitação (Esquema 18, (4)), foi possível comprovar a ocorrência de um processo de transferência de elétron neste passo, conforme previsto pelo mecanismo CIEEL.^{127,129-131} Além disso, a síntese e o estudo de intermediários derivados de perácidos (Esquema 18, produto do passo 2) desta reação contribuiu para a investigação acerca da natureza do intermediário de alta energia (IAE) do sistema, e resultou em evidências experimentais favoráveis à ocorrência da 1,2-dioxetanodiona (**5**) como IAE, responsável pela formação de estados eletronicamente excitados.^{130,132,133}

Estudos do efeito da viscosidade do solvente sobre os rendimentos quânticos da reação peróxi-oxalato, feitos por nosso grupo de pesquisa, demonstraram claramente a natureza intermolecular do passo de quimi-excitação na reação peróxi-oxalato, servindo de comparação para processos de quimi-excitação intramolecular (CIEEL intramolecular), observados na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos aromáticos substituídos por grupos doadores de elétrons.^{134,135} Neste contexto, o sistema peróxi-oxalato é de grande interesse para a elucidação dos mecanismos de formação de estados eletronicamente excitados por seu rendimento quântico excepcionalmente alto e, mais ainda, pelo fato de constituir o único sistema com alta eficiência comprovada, para o qual o envolvimento do mecanismo CIEEL foi verificado experimentalmente.^{127,129}

1.7.1 Intermediários do sistema peróxi-oxalato

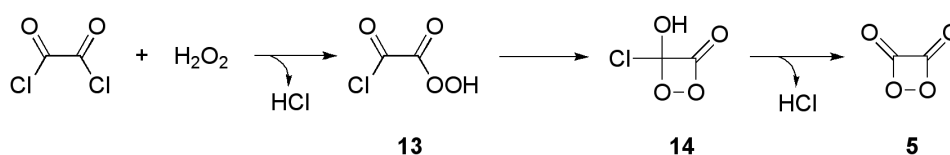
Chandross¹², em 1963, observou emissão de luz quando misturou cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio na presença de 9,10-difenilantraceno (Esquema 19). Esta foi a primeira descrição do sistema peróxi-oxalato na literatura, e em trabalhos subsequentes foram propostas estruturas para os possíveis IAEs para o sistema.^{136,137}



Já em 1967, Rauhut e colaboradores publicaram um artigo onde relataram a observação de acumulação de um intermediário na reação peróxi-oxalato, através da injeção retardada de ativador.¹³⁸ Em 2004, Bos e colaboradores afirmaram ter detectado por técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) a 1,2-dioxetanodiona; entretanto, os resultados apresentados não possibilitam conclusões inequívocas. Outros pesquisadores relatam a impossibilidade de se detectar um IAE meta-estável neste sistema.^{126,139-141}

No mecanismo CIEEL, o potencial de oxidação do ativador controla a velocidade do processo¹²⁹, e quanto menor é este potencial, ou seja, quanto mais fácil for a doação do elétron, maior é o rendimento quântico de emissão de luz. Em

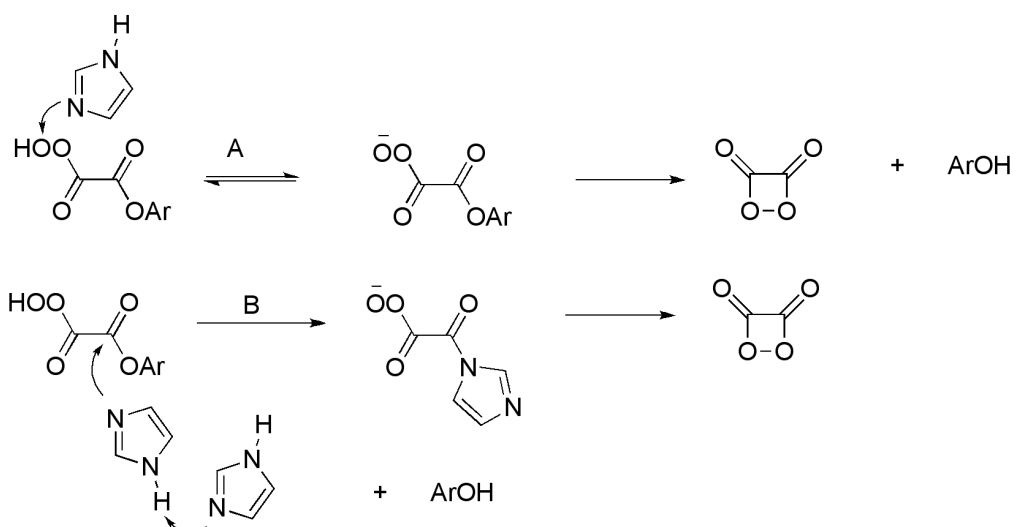
alguns casos, parâmetros de quimiluminescência, obtidos com os ativadores que possuem substituintes receptores de elétrons, não mostram as correlações esperadas para o modelo CIEEL, propondo-se uma transferência inversa na interação entre IEA e ACT.¹⁴²



Esquema 19: Reação peróxi-oxalato com cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio.

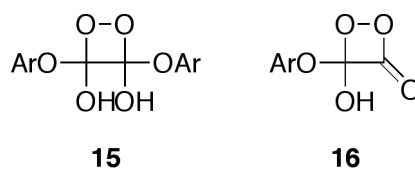
A grande importância da reação peróxi-oxalato tem sido associada a sua aplicação analítica, que engloba a detecção de baixas concentrações de peróxido de hidrogênio e a detecção de compostos aromáticos fluorescentes ou seqüestradores.¹⁴³⁻¹⁴⁵

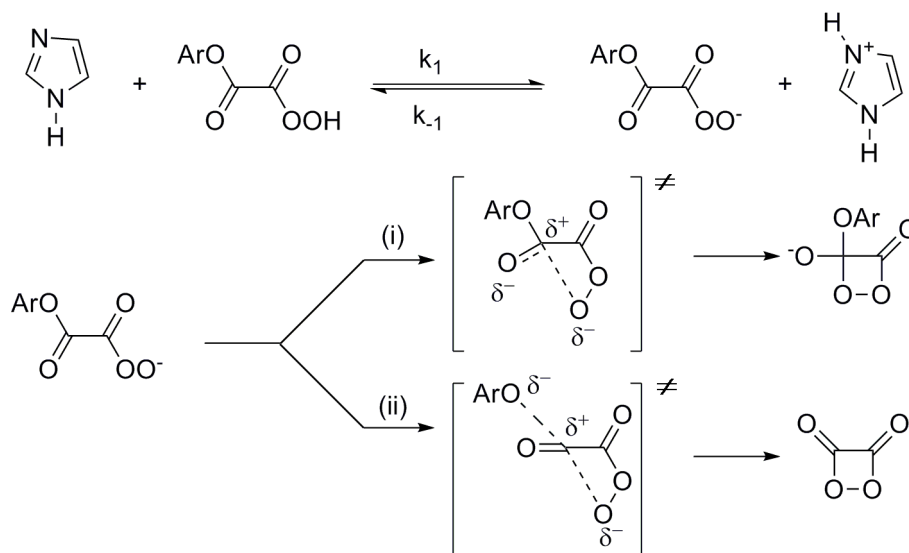
Tendo em vista as estruturas citadas como IAE, um análogo ao perácido **12** foi sintetizado e, em presença de ativador, não foi observada luz, sendo necessária a presença de um catalisador básico para haver emissão.¹³² Os resultados obtidos nos estudos cinéticos com derivados de perácidos **12** excluem esse tipo de composto como IAE na reação peróxi-oxalato uma vez que este não interage diretamente com o ativador. Em presença de diversas bases e ativadores, a emissão quimiluminescente e decomposição de **12** é observada.¹³³ Utilizando IMI-H como catalisador, dois processos distintos podem ser observados. Em baixas concentrações de base, o imidazol age principalmente como um catalisador básico e o passo cineticamente observado é a ciclização do anion do perácido (caminho A, Esquema 20). Altas concentrações de imidazol levam à catálise nucleofílica e a constante de decaimento observada corresponde ao ataque de imidazol, catalisado pelo imidazol, à função éster de **12**, conduzindo ao derivado do perácido substituído por imidazol, que posteriormente sofrerá uma rápida ciclização catalisada por base (caminho B, Esquema 20).



Esquema 20: Reação de perácidos oxálicos com imidazol participando como catalisador: A) básico; B) nucleofílico.

A ciclização do perácido, depois da desprotonação, pode ocorrer por dois caminhos, com formação de carga negativa em passos diferentes da reação (Esquema 21). Diversos derivados perácidos com diferentes substituintes foram sintetizados a fim de verificar o mecanismo da reação.^{134,146}



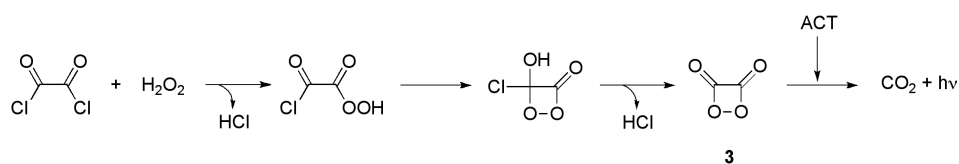


Esquema 21: Caminhos possíveis para a formação do IAE. No caminho (i), o ataque intramolecular do íon percarboxilato conduzindo à 1,2-dioxetanona, posteriormente à 1,2-dioxetanodiona. No caminho (ii), o ataque intramolecular do íon de modo concertado com a saída do fenolato, levando à 1,2-dioxetanodiona.

A correlação de Hammett obtida para as constantes de velocidade bimoleculares (k_{bim}) obtidas nos experimentos cinéticos dos perácidos para a variação com a concentração de imidazol e os valores de σ para os diferentes substituintes¹⁴⁷ mostra dependência linear, com a constante de Hammett $\rho = 2,16 \pm 0,16$.¹⁴⁶ O valor alto e positivo mostrou que, no estado de transição do passo limitante, ocorre a formação de uma alta densidade de carga negativa, indicando que a saída do fenolato é nesse passo (caminho (ii), Esquema 21).

Bos *et al.* realizaram experimentos de ressonância magnética nuclear de ¹³C da reação de cloreto de oxalila marcado duplamente com ¹³C, peróxido de hidrogênio e o ativador DPA em diversas temperaturas (-80 à +20°C).¹³⁹ Baseando-se no deslocamento químico calculado para 1,2-dioxetanodiona (**5**) de 158,4 ppm, um pequeno singlete em 154,5 ppm foi atribuído à 1,2-dioxetanodiona (**5**) que foi então considerada o IAE da reação peróxi-oxalato. No entanto, há dúvidas quanto ao procedimento experimental utilizado, pois foi verificado que é improvável que ocorra o acúmulo do intermediário na presença do ativador. Para que isso ocorra, o ativador deve ser adicionado tardiamente.¹⁴⁸

Ciscato et al¹⁴⁸ publicaram evidências cinéticas diretas de que o IEA pode acumular na reação entre cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio, na ausência de ativador e este intermediário é muito menos estável do que peróxidos cíclicos, mas muito reativos com ativadores apropriados (Esquema 22).



Esquema 22: Adição de ativador à reação peróxi-oxalato com cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio.

A reação do sistema cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio com DPA como ativador, presente desde o início da reação, resulta em emissão de quimiluminescência de baixa intensidade, correspondente à fluorescência do ativador. Entretanto, a adição retardada do ativador resulta em um intenso relâmpago de luz, cuja intensidade decai em poucos segundos. A intensidade da emissão de luz é pelo menos uma ordem de grandeza maior do que o máximo de intensidade no sistema onde o ACT é presente desde o início da reação.

Quando o tempo de espera antes da adição de concentrações constantes de ativador foi mudado, observaram-se diferentes intensidades iniciais (I_0), que corresponde à interação entre o ACT e o IAE. Sendo constantes os valores de rendimento quântico de formação de estados excitados singlete e os rendimentos quânticos de fluorescência, o valor de I_0 observado para uma concentração constante de ativador adicionado é diretamente proporcional à concentração de IAE. Com isso, Ciscato e colaboradores¹⁴⁸ concluíram que a concentração máxima do intermediário de alta energia pode chegar a $2 \mu\text{mol L}^{-1}$.

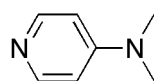
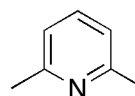
O tempo de meia vida ($t_{1/2}$) a 25°C , calculado para este IAE ($t_{1/2} = 2,3 \text{ s}$), é pelo menos duas ordens de grandeza menor do que o do 1,2-dioxetano não substituído ($t_{1/2} = 95 \text{ s}$) e da dimetil-1,2-dioxetanodiona ($t_{1/2} = 750 \text{ s}$) na mesma temperatura.¹⁴⁸

1.7.2 Catalisadores nitrogenados no sistema peróxi-oxalato

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 de geração do IAE (5).^{126,127} Entretanto, em um estudo do grupo, notou-se o efeito da redução drástica dos rendimentos quânticos de quimiluminescência do sistema reacional ao se empregar altas concentrações de IMI-H.¹²⁶

Esse efeito de redução de ϕ_{CL} também foi observado por DeVasto & Grayeski, quando foram empregados compostos substituídos com grupos amina em um meio aquoso tamponado contendo TCPO, H₂O₂ e diversos ACT.¹⁴⁹ Os autores do trabalho assumiram que a supressão de quimiluminescência por esse composto poderia ser associada (i) a uma supressão de fluorescência do ACT pela base ou (ii) devido a reações concorrentes entre uma substância nitrogenada e o ACT pelo IAE; nenhum efeito sobre a fluorescência do ACT foi observado, visto que diferentes concentrações de aminas alifáticas e aromáticas não alteraram a intensidade da luz observada em ensaios de fluorescência do fluoróforo.¹⁴⁹

4-*N,N*-Dimetilaminopiridina (**17**) e seus derivados foram apontados por Jonsson & Irgum como novos catalisadores nucleofílicos para o sistema peróxi-oxalato, com a promessa de geração de emissão 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.¹⁵⁰ Entretanto, novamente a redução drástica dos rendimentos de emissão de luz foi observada (em pelo menos uma ordem de grandeza), quando se passou de um meio contendo 5 mmol L⁻¹ de IMI-H para um contendo 5 mmol L⁻¹ de **17**, o que foi relacionado a um maior efeito de decomposição dos reagentes e/ou intermediários de reação por essa base.¹⁵⁰

**17****18**

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

gráfico de Brønsted ($\log k$ vs. pK_a) o efeito de catálise básica geral de piridinas mono e dissubstituídas.¹⁵¹ Para 2,4-dimetilpiridina e 2,6-dimetilpiridina ou 2,6-lutidina (Lut, **18**), os valores da constante de hidrólise ficaram levemente abaixo do esperado (apenas duas vezes), com relação ao pK_a dessas aminas; fato esse, segundo o autor, explicado pelo impedimento estérico exercido por seus substituintes alquílicos, que diminuem um pouco a reatividade frente a transferência de prótons, o que excluiu a 2,4 e 2,6-lutidinas da classe de bases capazes de fazer catálise nucleofílica.¹⁵¹

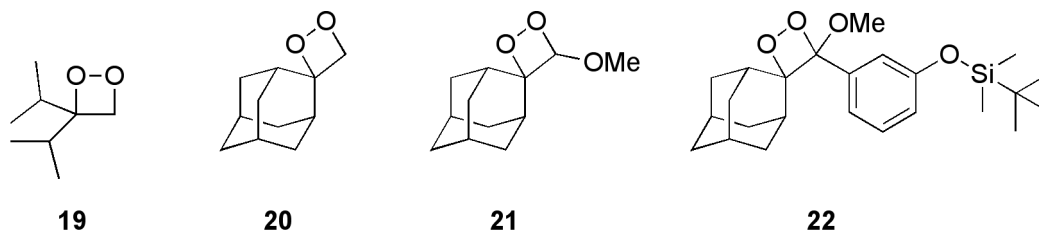
“何処までも逃げ回ろうとしている コンクリートの透き間を
何所かに見た時間の中逃げきれはしない
人間に怯え憎しみを重ねた小さな星の上で
Negative が笑う「人々はもう手の中に居る」”
“Tentando escapar do seu caminho até o fim
Pelos pequenos espaços entre as paredes de concreto
Mas você não vai ser capaz de fugir
No tempo que você experimentou antes em um lugar
Medo dos humanos
Eu construí ódio nesse pequeno planeta
E o “Negativo” sempre ri
“As pessoas estão nas minhas mãos””
Dejavu – Luna sea

2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho se dividem em duas partes principais, sendo o primeiro a síntese de novos 1,2-dioxetanos estáveis substituídos com os grupos diisopropil adamantil. Para isto, deverão ser sintetizados os compostos **19**, **20**, **21** e **22**. Dentre estes compostos, **22** é um 1,2-dioxetano com um gatilho silil, cuja desproteção pela ação de íons de fluoreto produz emissão de luz.

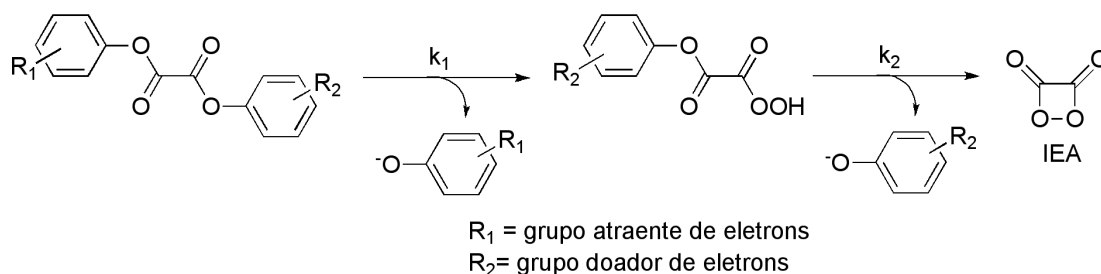
A determinação dos parâmetros de ativação para a decomposição térmica (determinação de constantes de velocidade de decomposição por cinética isotérmica em diferentes temperaturas) e para a formação de estados eletronicamente excitados (correlação das intensidades de emissão com a temperatura) determinados para os 1,2-dioxetanos **19**, **20** e **21**, deve possibilitar verificar a existência ou não de estados de transição diferentes para a produção de estados excitados e o fundamental; desta maneira pode-se verificar a validade de predições feitas em relação ao mecanismo de decomposição de 1,2-dioxetanos por diferentes abordagens teóricas.¹⁵²

A decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22** será estudada com o intuito de verificar a existência de caminhos de reação diferentes para a formação de estados excitados e o estado fundamental. Da mesma maneira descrita para a decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos, serão determinados os parâmetros de ativação na decomposição térmica e induzida dos compostos.



O outro objetivo é o estudo da etapa formação do perácido que, supostamente, origina a 1,2-dioxetanodiona (**5**) e envolve a saída de dois grupos fenólicos na etapa lenta da reação, que pode ser monitorada tanto pela cinética de decaimento da emissão, quanto pela absorbância dos grupos de partida fenólicos.¹²⁶ Nos ésteres assimétricos, a saída dos grupos de partida é independente e pode ser acompanhada por medidas de absorção UV-Vis. O uso de substituintes atraentes e

doadores de elétron no anel aromático poderiam modular a reatividade das unidades fenólicas o suficiente para mudar o andamento da reação, podendo-se esperar que seja possível observar a formação do intermediário de alta energia (1,2-dioxetanodiona) pela saída do pior grupo de saída em uma das etapas lentas da reação (Esquema 23). Nestes experimentos serão utilizados, como catalisadores, bases não nucleofílicas como 2,6-dimetilpiridina (lutidina) para garantir a reação direta do peróxido de hidrogênio com o éster oxálico e evitar complicações pela substituição nucleofílica pela base (catálise nucleofílica), a qual ocorre com imidazol como catalisador. Nestes estudos será possível observar por via cinética um passo na reação peróxi-oxalato que não foi ainda estudado, ou seja, a formação do intermediário de alta energia. Os resultados obtidos devem permitir conclusões diretas em relação à estrutura deste intermediário-chave para a quimi-excitação no sistema peróxi-oxalato.



Esquema 23: Mecanismo simplificado do sistema peróxi-oxalato para ésteres com grupos de partida diferentes.

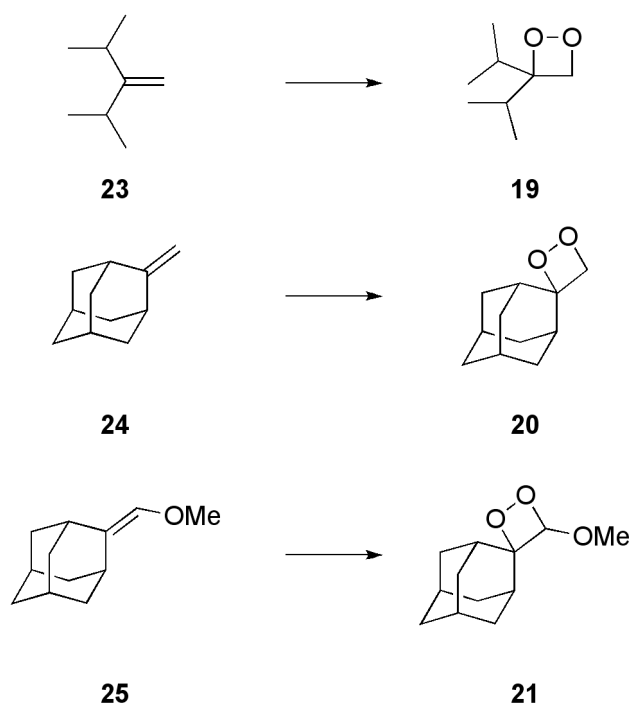
“I don't care about anything
ちょっと遅刻した朝もここから
頑張ろうよ
何度でも期待するの
バカみたいなんかじゃない
だから keep trying”

“Eu não me importo com nada
Até mesmo se eu estivesse correndo de manhã um pouco atrasada
Eu irei tentar o meu melhor
Quantas vezes eu tenho estupidamente acabado com minha esperança?
Não existe barreiras
Por isso continuo tentando”
Keep tryin'- Utada Hikaru

3 Resultados

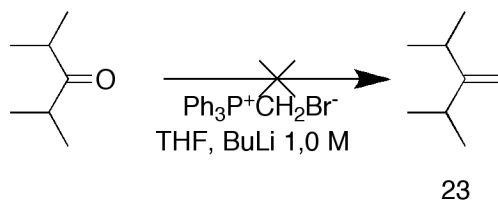
3.1 Síntese e caracterização dos dioxetanos

A obtenção das olefinas precursoras de 1,2-dioxetanos é, de forma geral, o ponto central da síntese desta classe de composto. Para a síntese dos 1,2-dioxetanos **19**, **20** e **21** foram propostas as rotas sintéticas apresentadas no Esquema 24.



Esquema 24: 1,2-Dioxetanos **19**, **20** e **21** e olefinas precursoras.

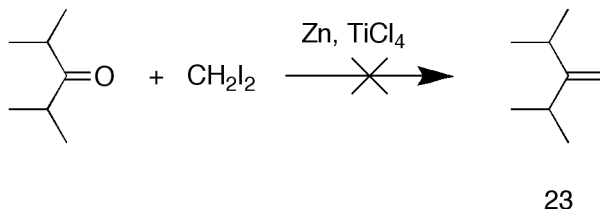
A olefina **23** seria sintetizada por uma reação de Wittig entre a diisopropilcetona e o sal de fosfônio correspondente (Esquema 25)¹⁵³, entretanto o produto obtido consistia em mistura de sólido e um líquido viscoso. Não foi possível separar os produtos através da recristalização do sólido, pois este era insolúvel nos diversos solventes testados. Uma cromatografia em coluna foi realizada, contudo a fração principal não apresentou os sinais de RMN de ¹H condizentes com a estrutura da olefina.



Esquema 25: Tentativa de síntese de Wittig para olefina **23**.

A mudança do solvente para o éter, ao invés de THF, foi uma alternativa abaixando assim o ponto de ebulição do solvente numa tentativa de evitar uma possível evaporação do produto ao evaporar o solvente da reação. Ao término da reação, após o isolamento, o éter e um segundo produto foram destilados, entretanto a uma temperatura inferior à esperada para a olefina (106,6 °C). O produto isolado não apresentou novamente os sinais de RMN de ^1H correspondentes a olefina.

Optou-se também por uma reação de McMurry modificada, partindo da diisopropil cetona e diiodometano, utilizando-se para a formação da espécie reativa de Ti o cloreto de titânio-(IV) e Zn como espécie redutora (Esquema 26).¹⁵⁴

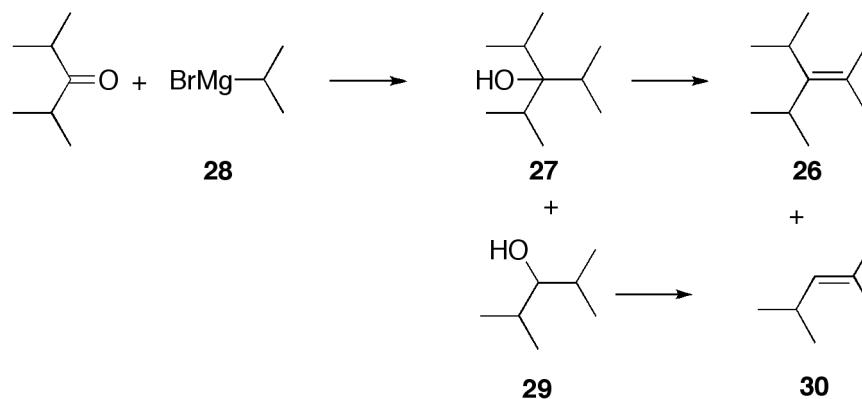


Esquema 26: Tentativa de síntese de McMurry para olefina **23**.

Dois solventes foram testados. Em uma primeira abordagem o THF foi o solvente de escolha. Entretanto, a diferença entre os pontos de ebulição do solvente (66 °C) e do produto esperado (106,6 °C) é pequena, o que pode ter dificultado adicionalmente o isolamento da olefina **23**. O isolamento do produto por rotoevaporação do solvente pode ter conduzido à evaporação do produto, portanto não sendo possível observar nenhum sinal de RMN de ^1H correspondente à olefina **23**.

A reação também foi conduzida em éter como solvente. Após observar todo o consumo do reagente de partida, o isolamento do produto foi feito pela destilação em coluna de Vigreux para retirada do solvente e uma posterior destilação com o aparelho *Kugelrohr*. Contudo nenhuma evidência da olefina desejada **23** pode ser obtida no destilado por espectroscopia de RMN ^1H .

Os diversos problemas enfrentados conduziram a uma nova proposta de rota sintética e a proposta de síntese de outras olefinas, similares a **23**. A nova olefina proposta, 2,4-dimetil-3-(2-propil)-2-penteno (**26**), contém o grupo isopropila, que garante a estabilidade, e a terminação em grupos metila, podendo ser sintetizada com uma reação de Grignard para formação do álcool terciário **27**, e uma posterior eliminação de água, onde todas as possibilidades levariam ao mesmo produto (Esquema 27).

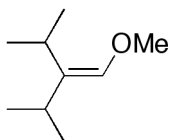


Esquema 27: Possíveis caminhos de reação entre 2,4-dimetil-3-pentanona e brometo de 2-propil magnésio (**28**), seguida pela eliminação de água.

O composto de Grignard, brometo de 2-propil magnésio (**28**), foi obtido a partir brometo de isopropila e magnésio, e usado imediatamente para a síntese do álcool. O álcool foi isolado, entretanto apresentava contaminação pelo produto resultante da redução da cetona, o álcool secundário 2,4-dimetil-3-pentanol (**29**). Tentativas de purificação por destilação conduziram apenas à uma mistura dos alcoóis enriquecida no álcool terciário, devido a pouca diferença entre os pontos de ebulição dos compostos (**27**, p.e. 190,5 – 192 °C/721 mmHg¹⁵⁵; **29**, p.e. 136-137 °C/745 mmHg¹⁵⁶).

A eliminação foi feita com a mistura dos alcoóis obtidos, utilizando cloreto de tionila e uma base, procedimento descrito para compostos similares.¹⁵⁷ O produto recuperado foi caracterizado por RMN de ¹H como mistura de olefinas (Esquema 27), com pequenas diferenças no valor de R_f, o que tornou inviável o uso desta mistura para posterior síntese do dioxetano.

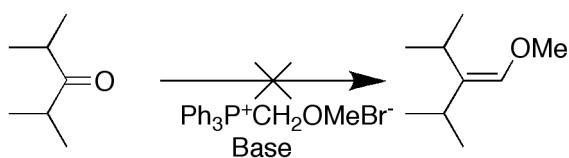
Ainda mantendo o interesse no grupo diisopropil, uma nova olefina foi proposta, contendo o grupo metóxi (**31**), que poderia ser obtida a partir de uma reação de Wittig.

**31**

O primeiro passo da reação consiste na formação da ílida de fósforo a partir do sal de fosfônio correspondente. Usando inicialmente suspensão de hidreto de sódio (sem prévia purificação) em DME e brometo de metoximetiltrifenilfosfônio, a síntese da ílida não foi eficaz, apesar de diversas horas de refluxo, não apresentando nenhuma alteração na coloração, como era o esperado para a formação da ílida de fósforo.

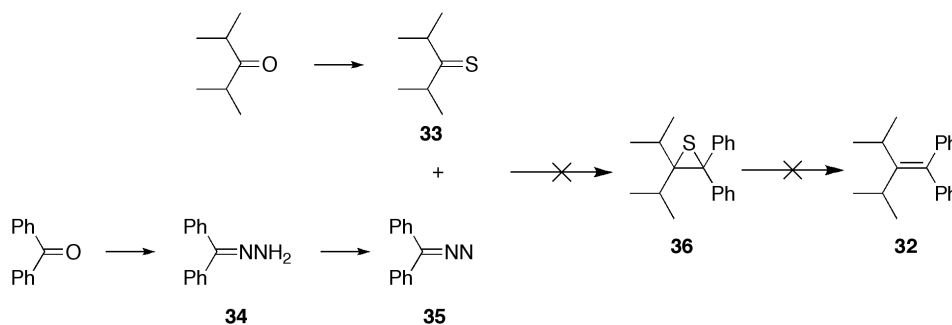
Uma nova tentativa foi usar a base conjugada do DMSO, preparada a partir da adição do NaH ao DMSO. Desta vez, a suspensão de NaH em óleo mineral foi lavada com pentano e secada pela passagem de N₂, por várias vezes, para a remoção do óleo. Não pode ser observada a formação da ílida após a adição do sal de fosfônio, obtendo-se uma mistura reacional amarela, ao invés da coloração roxa esperada.

Para reação de Wittig, a base mais utilizada para a preparação da ílida de fósforo é o *n*-BuLi, então se optou por gerar a ílida através dessa base. Obteve-se ao término da adição da base, uma solução violeta. Adicionou-se a cetona e manteve-se a mistura reacional em refluxo por dois dias (Esquema 28). Após a rotoevaporação do solvente os produtos foram separados por cromatografia em coluna eluída com pentano (para fácil evaporação), porém em nenhuma das frações recuperadas foi possível identificar o produto.

**31**

Esquema 28: Tentativa de síntese de Wittig para olefina **31**.

A preparação da olefina **32**, ainda mantendo o grupo diisopropil, foi feita pela reação de Barton-Kellogg (Esquema 29).



Esquema 29: Tentativa de síntese de Barton-Kellogg para a olefina **32**.

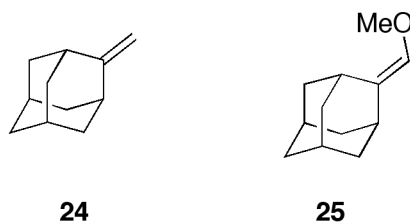
Para a síntese da tiocetona **33** utilizou-se o reagente de Lawesson, o mais comum nesse tipo de transformação.⁸⁴ O produto foi submetido à análise por CG-MS, observando muitos subprodutos, que não foram separados na filtração em coluna de sílica.

A preparação da hidrazona **34** foi feita a partir do procedimento padrão para obtenção deste tipo de compostos, utilizando o hidrato de hidrazina e etanol¹⁵⁸, refluxando-se por 8 horas e vertendo a mistura reacional em água para precipitação do produto. O sólido obtido foi purificado por recristalização de etanol e o rendimento da síntese (99%) foi consideravelmente alto, como o esperado.¹⁵⁹

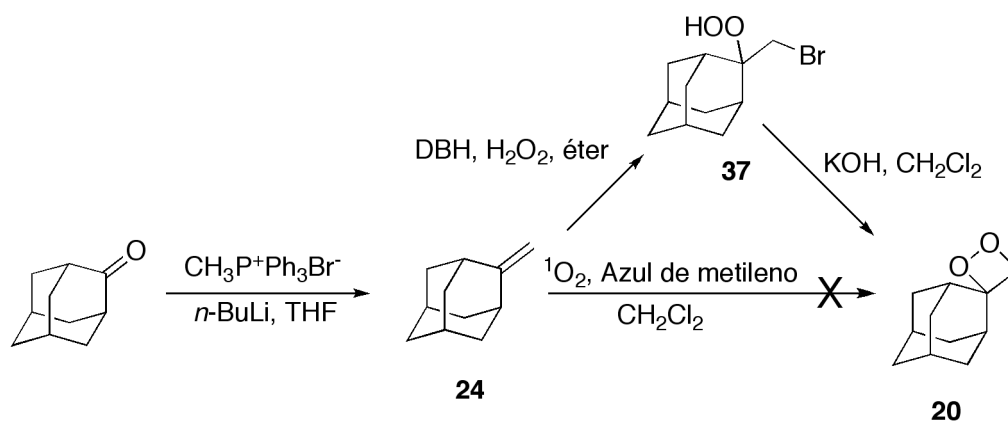
O composto diazo **35** foi sintetizado pela oxidação da hidrazona **34** com óxido de prata. No início da adição do óxido de prata à mistura reacional, não foi possível observar nenhuma alteração no sistema; entretanto, após alguns minutos foi necessário o resfriamento da mistura reacional a fim de evitar a evaporação do solvente. A solução adquiriu a coloração roxa característica dos compostos diazo. A mistura reacional foi reservada e o produto não foi isolado, sendo imediatamente utilizado para a reação com a tiocetona.

Apesar de na reação de Barton-Kellogg a formação da tiirana (**36**, Esquema 29) ser muito favorável, ao adicionar o composto diazo à tiocetona, nenhuma mudança foi observada. Após alguns dias de agitação a mistura reacional ainda apresentava a coloração violeta. O solvente foi rotoevaporado e o produto analisado não apresentou os sinais de RMN de ¹H correspondentes à olefina desejada **32** ou à tiirana **36**.

Para a síntese de 1,2-dioxetanos **24** e **25**, precursoras de 1,2-dioxetanos **20** e **21**, contendo o grupo adamantil, optou-se pela reação de Wittig, com os respectivos sais de fosfônio e utilizando como base o *n*-BuLi em THF e éter, respectivamente.¹³⁵



Na síntese da olefina **24**, obteve-se um sólido branco que foi destilado a pressão reduzida. Por ser uma olefina que não contém grupos doadores de elétrons, o que tornaria a dupla ligação rica em elétrons, favorecendo reações de cicloadição com 1,2-dienófilos como o oxigênio singlete¹⁶⁰, optou-se pela obtenção do 1,2-dioxetano através do bromohidroperóxido intermediário obtido com 1,3-dibromo-5,5-dimetilidantoina (DBH) e H₂O₂, e posterior ciclização (Esquema 30).

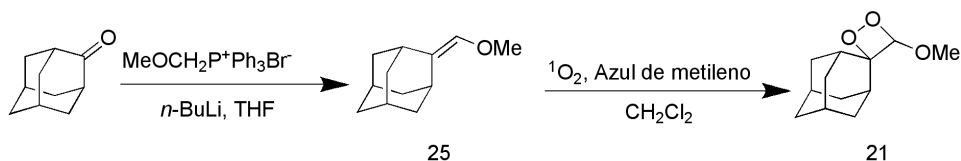


Esquema 30: Síntese do dioxetano **20**.

O bromohidroperóxido **37** foi obtido em um rendimento de 44% e foi recristalizado de pentano (entre 25 e -40 °C). Para a ciclização, utilizou-se base e catálise de transferência de fase com éter 18-coroa-6, entretanto, apesar o produto bruto apresentar os sinais em RMN de ¹H do composto desejado **20**, as inúmeras tentativas de isolamento do produto apenas conduziam ao produto de decomposição. Também foi feita uma tentativa de fotooxigenação da olefina **24**, entretanto nem o consumo do material de partida ou formação do produto peroxídico pode ser observado por CCD.

A olefina **25** foi obtida a partir da reação de Wittig entre 2-adamantanona e o brometo de metoximetiltrifenilfosfônio (Esquema 31) como um líquido que foi destilado a pressão reduzida (119 °C/17 mmHg), em um rendimento de 41%. O 1,2-dioxetano **21** foi sintetizado pela fotooxigenação da olefina **25**, utilizando como corante o azul de metileno (Esquema 31).¹⁶¹ A temperatura foi mantida abaixo de -

20 °C para não haver o aquecimento da mistura reacional, o que levaria a decomposição do 1,2-dioxetano.



Esquema 31: Síntese do dioxetano **21**.

O dioxetano **21** foi obtido em rendimento quantitativo (observado por CCD, $R_f = 0,7$, com o desaparecimento total da olefina **25** e aparecimento de um único produto peroxídico) e utilizado para a determinação dos parâmetros de ativação sem purificação.

3.2 Determinação dos parâmetros de ativação dos 1,2-dioxetanos

3.2.1 Método de Temperature Jump

O 1,2-dioxetano **21** teve sua decomposição térmica estudada primeiramente pelo método de *temperature jump* (Figura 2).⁶ A partir dos experimentos, foi possível obter as intensidades de emissão a diversas temperaturas (Tabela 2).

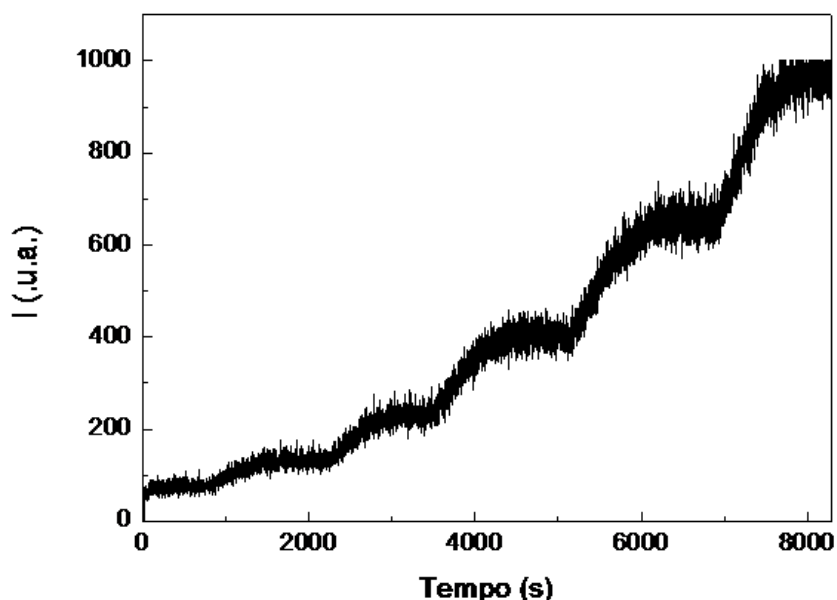


Figura 2: Intensidade de emissão de luz proveniente da decomposição térmica de **21**, medida em diferentes temperaturas (Método *temperature jump*). [**21**] = 0,10 mmol/L; [DPA] = 10 mmol/L.

Tabela 2: Intensidade de emissão obtida na decomposição unimolecular do 1,2-dioxetano **21** em diferentes temperaturas.

T (K)	I (u.a.)
312	64 ± 12
317	112 ± 20
321	199 ± 30
326	352 ± 51
330	567 ± 94
335	828 ± 131

3.2.2 Métodos das isotermas

Foi realizado um estudo da estabilidade térmica do 1,2-dioxetano **21** também pelo método de cinéticas isotérmicas, efetuadas em várias temperaturas. As constantes de velocidade observadas na decomposição de **21** (Figura 3) em várias temperaturas obtidas de no mínimo três experimentos se encontram listadas na Tabela 3.

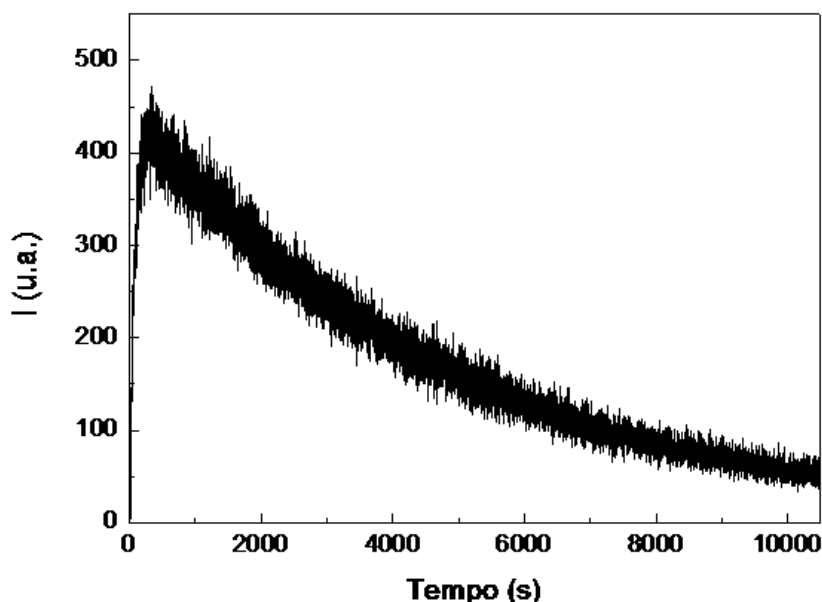


Figura 3: Cinética da intensidade de emissão de luz proveniente da decomposição térmica de **21** a 62 °C.

[**21**] = 0,10 mmol/L; [DPA] = 10 mmol/L.

Tabela 3: Constantes de velocidade de decomposição unimolecular do 1,2-dioxetano **21**.

T (K)	$k_{\text{obs}} \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
326	$0,37 \pm 0,06$
330	$0,79 \pm 0,06$
335	$1,16 \pm 0,02$
338	$2,06 \pm 0,08$
343	$3,7 \pm 0,1$

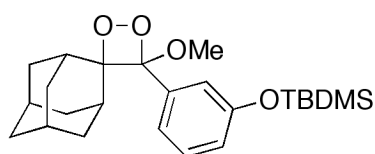
Também foram feitos estudos com a variação da concentração do ativador, a fim de verificar o rendimento quântico singlete infinito (Tabela 4). Os valores obtidos mostram novamente um erro bastante grande, devido à difícil reprodutibilidade dos experimentos.

Tabela 4: Rendimentos quânticos de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição unimolecular do dioxetano **21**, em diversas concentrações do sensibilizador.

[DPA] (mM)	$\phi_s \times 10^{-4} \text{ (E mol)}$
1	$2,2 \pm 0,4$
2,5	$4,0 \pm 0,4$
5	$14,2 \pm 0,4$
7,5	$17,0 \pm 0,2$
10	$20,6 \pm 0,3$

3.2.3 Decomposição unimolecular do 1,2-dioxetano **22**

Para o 1,2-dioxetano **22**, sintetizado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa, também se determinou os parâmetros de ativação térmicos. Devido à grande estabilidade do composto e a dificuldades experimentais de fazer medidas em temperaturas maiores, apenas o método *temperature jump* foi empregado (Figura 4).



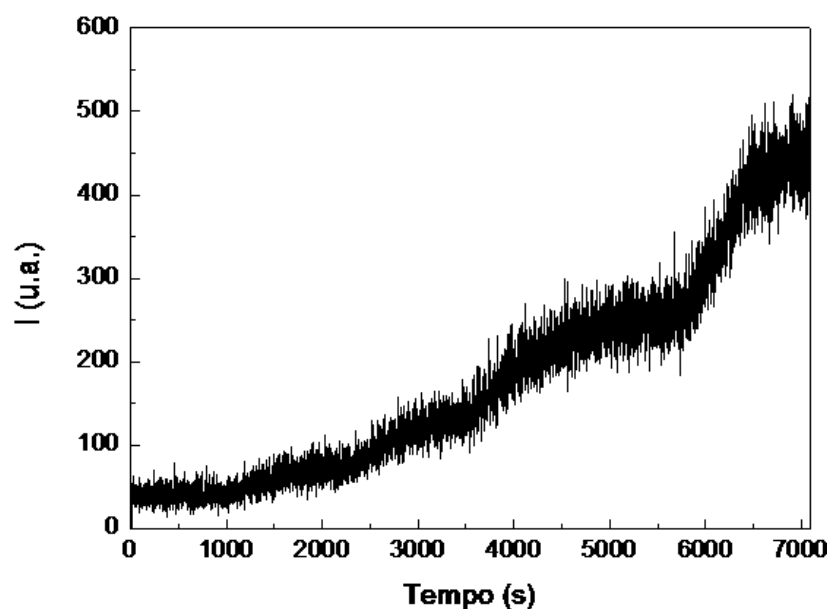


Figura 4: Intensidade de emissão de luz proveniente da decomposição térmica de **22**, medida em diferentes temperaturas (Método *temperature jump*). [22] = 0,10 mmol/L; [DPA] = 10 mmol/L.

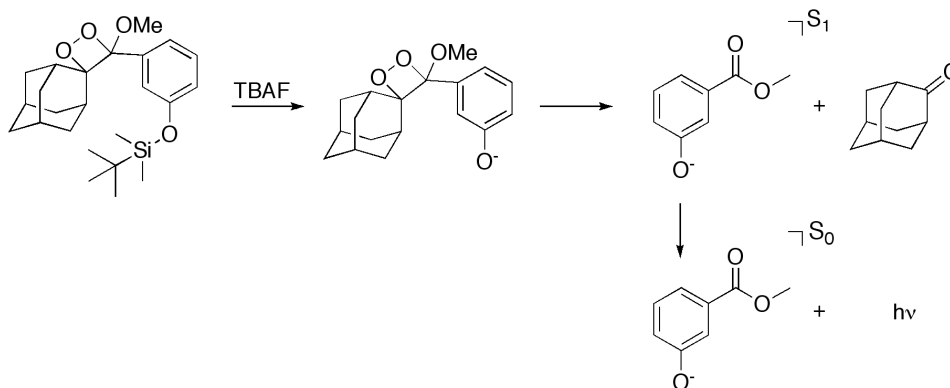
Para realizar as medidas de emissão de luz foram necessárias temperaturas elevadas numa tentativa de aumentar a velocidade de decomposição do 1,2-dioxetano e, apesar do espectrofluorímetro estar trabalhando na sua sensibilidade máxima, a intensidade de emissão do dioxetano **22** era muito baixa, o que dificultou a aquisição de dados (Tabela 5).

Tabela 5: Intensidade de emissão obtida na decomposição unimolecular do 1,2-dioxetano **22** em diferentes temperaturas.

T (K)	I (u.a.)
326	40,3 ± 0,4
330	71 ± 3
335	128 ± 4
338	243 ± 1
343	477 ± 36

3.3 Estudos cinéticos da decomposição de **22**, induzida por fluoreto

Foi feito um estudo onde se determinou a constante de velocidade observada (k_{obs}) da emissão de luz em diversas concentrações de TBAF (Tabela 6). Conforme se observa no gráfico da Figura 5, a constante de velocidade em função da concentração de TBAF aumenta até que se estabiliza em um patamar. Uma explicação para este fato é que com uma concentração tão alta de TBAF, a velocidade de desproteção do grupo silil de **22** é tão grande que este processo deixa de ser a etapa limitante para a cinética de emissão de luz. Presume-se que o valor de k_{obs} em altas concentrações de TBAF corresponde à constante de velocidade de transferência eletrônica dentro do fenolato de **22**, k_{ET} (Esquema 32).¹⁵⁹ O valor de k_{ET} pode ser determinado a partir da região linear no gráfico de k_{obs} vs. [TBAF] e assim obtendo o valor de $0,334 \pm 0,006 \text{ s}^{-1}$ (Figura 5). Observou-se também que o rendimento quântico não apresenta variação significativa com o aumento da concentração de TBAF (Figura 6).



Esquema 32: Reação de desproteção do grupo silil por fluoreto para o dioxetano **22**.

Tabela 6: Constantes de velocidade observada (k_{obs}) e rendimentos quânticos de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da concentração de TBAF.

[TBAF] (mM)	k_{obs} (s^{-1})	ϕ_s (E mol^{-1})
0,033	$0,009 \pm 0,003$	--
0,17	$0,02 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
0,33	$0,033 \pm 0,003$	$0,13 \pm 0,04$
0,66	$0,035 \pm 0,003$	$0,120 \pm 0,008$
0,99	$0,036 \pm 0,003$	$0,117 \pm 0,005$
1,32	$0,024 \pm 0,009$	$0,09 \pm 0,01$
3,33	$0,039 \pm 0,005$	$0,115 \pm 0,003$

Condições: THF seco, $[\mathbf{22}] = 6,75 \times 10^{-5}$ mol/L.

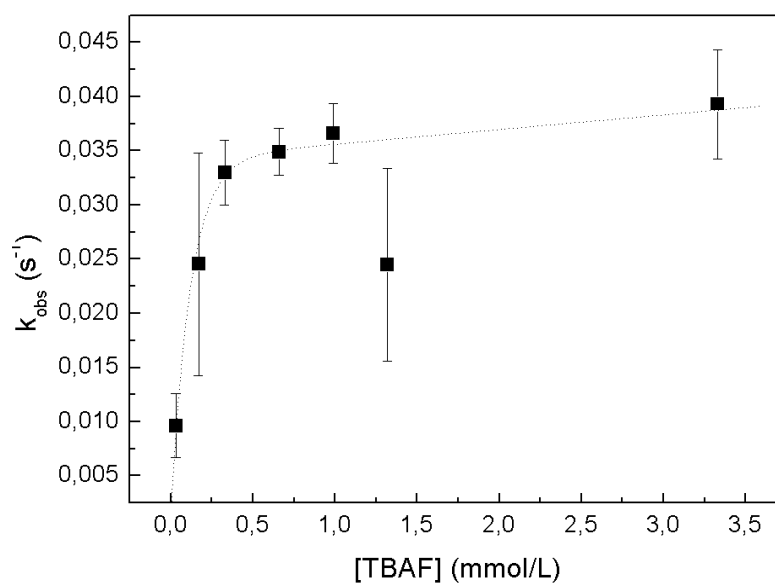


Figura 5: Dependência da constante de velocidade observada da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da concentração de TBAF. Condições: THF seco, $[\mathbf{22}] = 6,75 \times 10^{-5}$ mol/L.

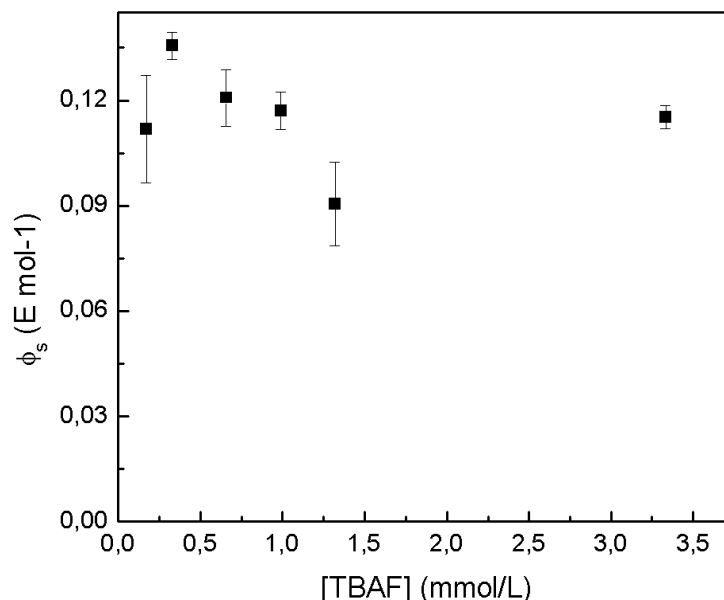


Figura 6: Dependência do rendimento quântico de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** com a concentração de TBAF. Condições: THF seco, $[\mathbf{22}] = 6,75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

3.3.1 Parâmetros de ativação na decomposição induzida por fluoreto de **22**

Foram realizados experimentos para se determinar os parâmetros de ativação para o processo de transferência de elétron do fenolato do 1,2-dioxetano **22** para o anel dioxetânico. Para isto, foram determinadas em várias temperaturas as constantes de velocidade de decomposição do 1,2-dioxetano **22**, induzida pela adição de TBAF, em condições onde se observa cineticamente o processo de transferência eletrônica. Para isto, foram feitos experimento com $[\text{TBAF}] = 1 \text{ mM}$ (Tabela 7). Observou-se também que o rendimento quântico não mostrou variação significativa com o aumento da temperatura, apresentando um valor médio de $\phi_s = 0,22 \text{ E mol}^{-1}$ (Tabela 7).

Tabela 7: Dependência da constante de velocidade observada e rendimentos quânticos de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da temperatura.

T (K)	k_{obs} (s^{-1})	ϕ_s ($E\ mol^{-1}$)
281	$0,0099 \pm 0,0005$	$0,24 \pm 0,04$
286	$0,0148 \pm 0,0003$	$0,20 \pm 0,02$
291	$0,0247 \pm 0,0007$	$0,33 \pm 0,03$
299	$0,045 \pm 0,004$	$0,19 \pm 0,04$
310	$0,10 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$
318	$0,21 \pm 0,07$	-----

Condições: THF seco, $[22] = 6,75 \times 10^{-5}$ M.

3.3.2 Parâmetros de ativação na decomposição induzida por fluoreto de **22** na presença de água

Efetuararam-se estudos da decomposição do 1,2-dioxetano **22**, induzida por fluoreto, determinando-se a constante de velocidade observada (k_{obs}) da intensidade de emissão de luz em diversas concentrações de TBAF na presença de água, a fim de verificar a dependência da constante de velocidade (k_{obs}) com a qualidade do solvente utilizado (Tabela 8). Conforme pode ser observado no gráfico da Figura 7, com o aumento na concentração de água a constante k_{obs} mostra um decréscimo em função da concentração de H_2O até que se estabiliza (Figura 7). O rendimento quântico apresenta um decréscimo até $\chi_{H_2O/TBAF} = 94$ (Figura 8). Devido as condições experimentais não serem as mesmas, não possível comparar os dados sem adição de água.

Tabela 8: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e rendimentos quânticos de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da concentração de H_2O .

H_2O (% em v/v)	$\chi_{\text{H}_2\text{O}/\text{TBAF}}$	k_{obs} (s^{-1})	ϕ_s (E mol^{-1})
0,5	280	$0,010 \pm 0,001$	$0,06 \pm 0,01$
0,16	94	$0,059 \pm 0,003$	$0,076 \pm 0,004$
0,1	54	$0,091 \pm 0,003$	$0,09 \pm 0,01$
0,05	27	$0,15 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,01$
0,033	17	$0,21 \pm 0,01$	----

Condições: THF seco, $[\mathbf{22}] = 6,75 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{TBAF}] = 0,99 \text{ mM}$, a 25°C .

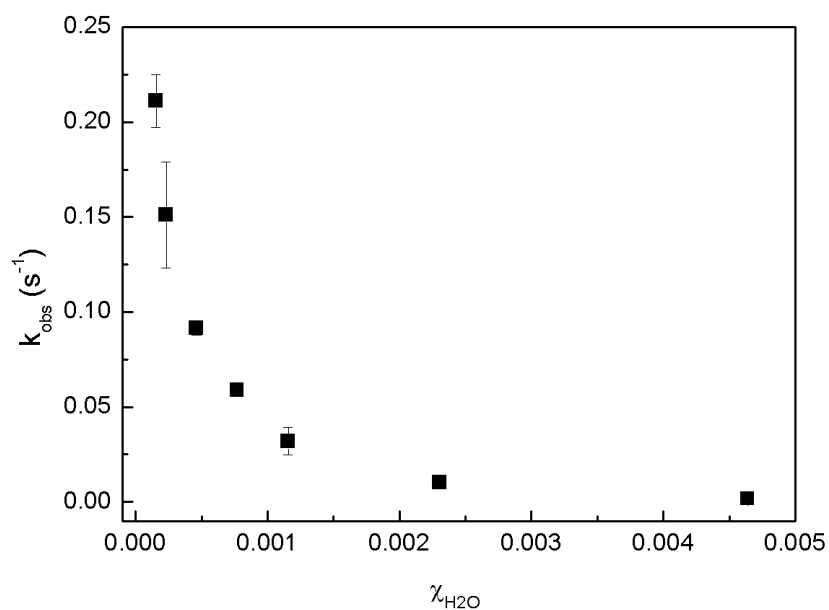


Figura 7: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da fração molar de H_2O . Condições: THF seco, $[\mathbf{22}] = 6,75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{TBAF}] = 0,99 \text{ mmol/L}$, a 25°C .

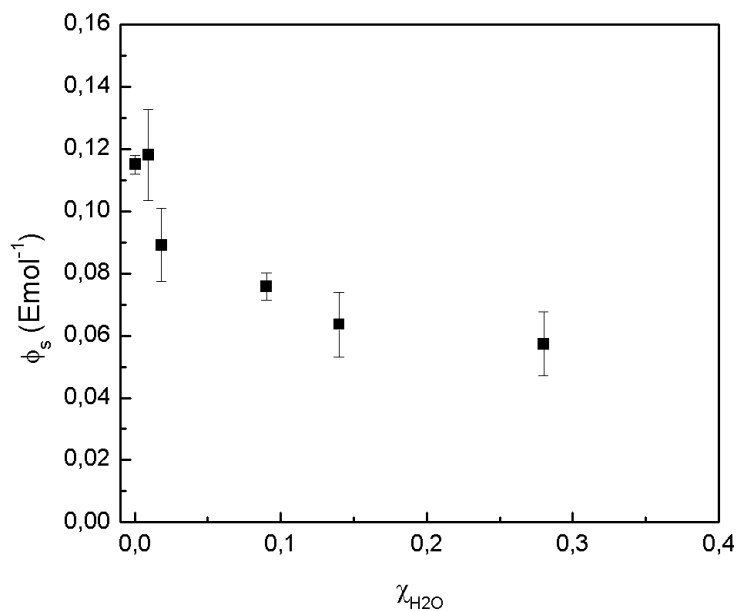


Figura 8: Dependência do rendimento quântico de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da fração molar de H_2O . Condições: THF seco, $T = 318 \text{ K}$, $[\mathbf{22}] = 6,75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[\text{TBAF}] = 0,99 \text{ mmol/L}$.

Após ter sido determinada a condição onde não há mais alteração na constante de velocidade, foram feitos os experimentos variando a concentração de TBAF (Tabela 9), que mostra um comportamento semelhante ao apresentado na ausência de água, apresentado a saturação em $[\text{TBAF}] = 0,16 \text{ mmol/L}$ (Figura 9). O rendimento quântico diminui até $[\text{TBAF}] = 0,066 \text{ mmol/L}$, mantendo-se constante após essa concentração (Figura 10).

Tabela 9: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) e rendimentos quânticos de quimiexcitação (Φ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da concentração de TBAF, na presença de água.

[TBAF] (mM)	k_{obs} (s^{-1})	Φ_s (E mol^{-1})
0,016	$0,0013 \pm 0,0002$	$0,81 \pm 0,07$
0,033	$0,0031 \pm 0,0007$	$0,49 \pm 0,04$
0,066	$0,0060 \pm 0,0004$	$0,112 \pm 0,008$
0,13	$0,005 \pm 0,001$	$0,07 \pm 0,06$
0,66	$0,010 \pm 0,006$	$0,11 \pm 0,01$
0,99	$0,009 \pm 0,002$	$0,079 \pm 0,007$
1,33	$0,0109 \pm 0,0006$	$0,09 \pm 0,02$
3,33	$0,010 \pm 0,002$	$0,046 \pm 0,006$

Condições: THF seco, 0,5% de H_2O (v/v), $[\mathbf{22}] = 6,75 \times 10^{-5}$ mol/L, 25°C .

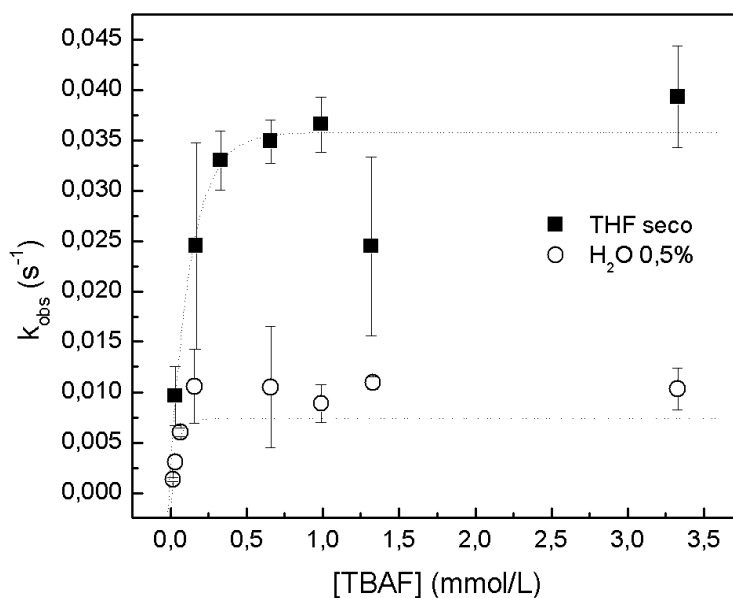


Figura 9: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da concentração de TBAF. Condições: THF seco e $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$ 0,5% (v/v), $[\mathbf{22}] = 6,75 \times 10^{-5}$ mol/L, 25°C .

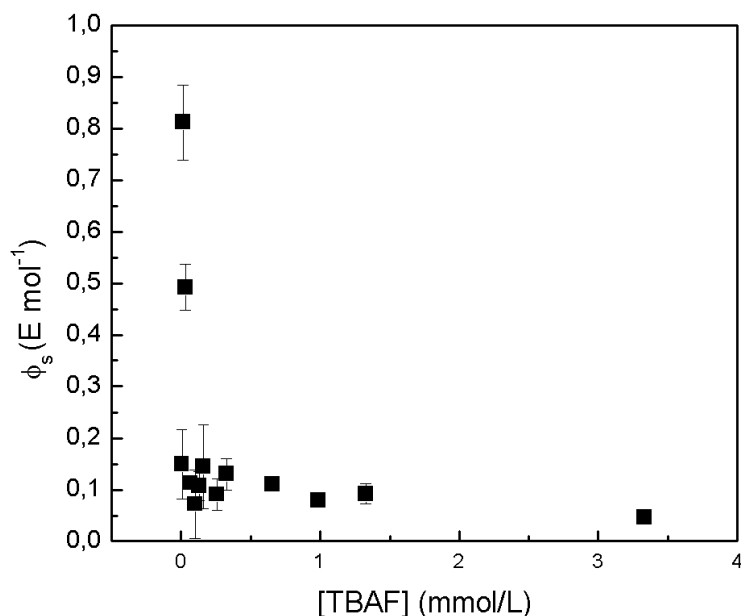


Figura 10: Dependência do rendimento quântico de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da concentração de TBAF. Condições: H₂O/THF 0,5% (v/v), [22] = $6,75 \times 10^{-5}$ mol/L.

Foram realizados experimentos para se determinar os parâmetros de ativação para o sistema. Para isto, foram feitos experimento com [TBAF] = 1 mmol/L em H₂O/THF 0,5% (v/v) (Tabela 10). O rendimento quântico não apresentou variação sistemática com o aumento da temperatura (Figura 11).

Tabela 10: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) e rendimentos quânticos de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da temperatura, na presença de água.

T (K)	k_{obs} (s^{-1})	ϕ_s ($E \text{ mol}^{-1}$)
281	$0,0013 \pm 0,0002$	$0,18 \pm 0,02$
294	$0,0012 \pm 0,0009$	$0,398 \pm 0,007$
303	$0,0008 \pm 0,0002$	$0,8 \pm 0,1$
305	$0,00105 \pm 0,00003$	$0,5 \pm 0,1$
310	$0,0021 \pm 0,0006$	$0,6 \pm 0,1$

Condições: THF seco, 0,5% H₂O (v/v), [22] = $6,75 \times 10^{-5}$ mol/L, [TBAF] = 0,99 mmol/L.

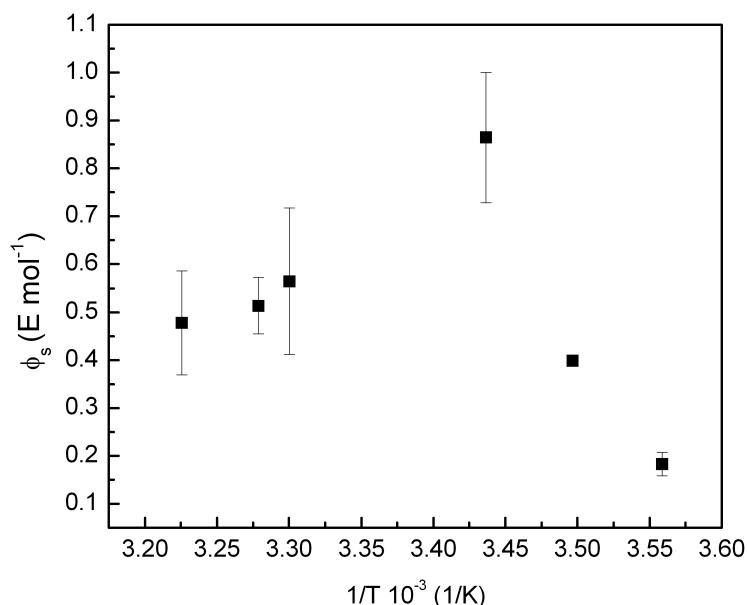


Figura 11: Dependência do rendimento quântico de quimiexcitação (ϕ_s) da decomposição induzida do dioxetano **22** em função da temperatura, na presença de água. [TBAF] = 0,99 mmol/L, 0,5% H₂O (v/v), [**22**] = $6,75 \times 10^{-5}$ mol/L.

3.4 Sistema peróxi-oxalato

3.4.1 Síntese e estudo dos diferentes ésteres oxálicos

3.4.1.1 Síntese e caracterização

A síntese dos ésteres simétricos **38c**, **39b** e **39c** foi feita a partir da reação de cloreto de oxalila com o fenol correspondente (Equação 10) em presença de trietilamina, em temperatura ambiente, por três horas. Todos os produtos foram obtidos como sólidos e purificados por recristalização e caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C (Tabela 11,12 e 13).

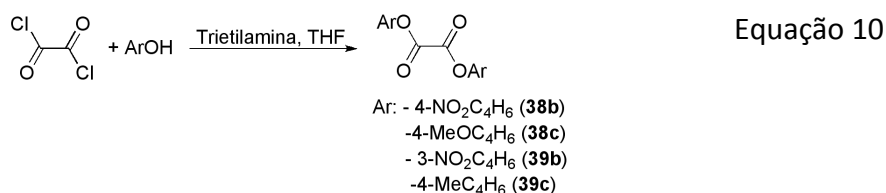


Tabela 11: Resultados obtidos na preparação dos ésteres oxálicos.

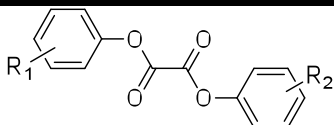
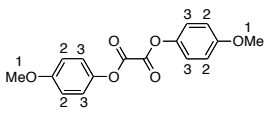
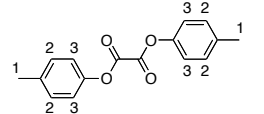
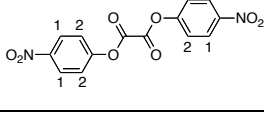
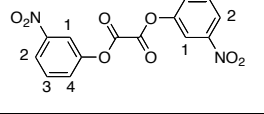
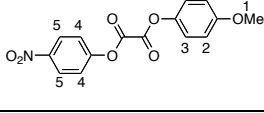
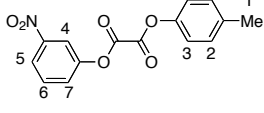
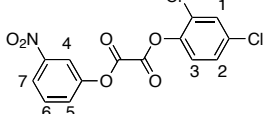
	Rendimento (%)	Purificação por recristalização de:	Caracterização (Parte experimental)
R ₁ = R ₂ = 4-OMe: 38c	59	acetonitrila	6.9.19
R ₁ = R ₂ = 4-Me: 39c	30	tolueno	6.9.20
R ₁ = R ₂ = 3-NO ₂ : 39b	27	acetonitrila	6.9.21
R ₁ = 4-Me; R ₂ = 3-NO ₂ : 39a	8	acetonitrila	6.9.28
R ₁ = 2,4-dicloro; R ₂ = 3-NO ₂ : 42	2,7	acetonitrila	6.9.30

Tabela 12: Atribuição dos sinais de ¹H-RMN (500 MHz) para os ésteres **38a-c**, **39a-c** e **42**.^a

Éster	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7
	3,83 6H, s	7,18 2H, d J = 9,1 Hz	6,94 2H, d J = 9,2 Hz				
	2,37 6H, s	7,23 4H, d J = 9 Hz)	7,13 4H, d J = 8,5 Hz				
	7,60 4H, d J = 9,5 Hz	8,41 4H, d J = 9 Hz					
	8,24 – 8,26 1H, m	8,20 – 8,23 1H, m	7,77 – 7,79 1H, m	7,82- 7,84 (1H, m)			
	3,84 3H, s	6,9 2H, d J = 9,5 Hz	7,20 2H, d J = 9,5 Hz	7,49 2H, d J = 9,5 Hz	8,36 (2H, d, J = 9 Hz);		
	2,34 3H, s	7,17-7,22 2H, m	7,28-7,32 2H, m	8,26 2H, b	8,26 2H, b	7,78 2H, b	7,78 2H, b
	8,21-8,24 1H, m	7,78-7,80 2H, m	7,78-7,80 2H, m	8,25-8,26 2H, m	7,83-7,86 2H, m	7,83-7,86 2H, m	8,25-8,26 2H, m

^a Valores em ppm relativos ao tetrametilsilano (TMS), em DMSO-d₆.

Tabela 13: Atribuição dos sinais de ^{13}C -RMN (125 MHz) para os ésteres **38a-b**, **39a-c** e **42**.^a

Éster	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14
	20,9	136,7	120,6	130,2	147,8	156,0								
	116,9	148,4	121,7	131,4	128,3	150,3	154,2							
	145,5	125,5	122,6	153,5	154,7									
	55,6	154,8	114,8	121,6	143,3	155,1	158,2	154,2	125,5	122,0	146,2			
	20,3	148,3	128,1	131,3	150,1	154,1	154,1	150,1	116,8	148,3	121,6	130,5	135,8	128,4
	131,2	131,1	131,2	130,9	122,2	148,2	158,0	158,0	154,1	116,7	148,5	121,5	130,4	128,0

^a Valores em ppm relativos ao tetrametilsilano (TMS), em CDCl_3 .

A reação do cloreto de oxalila na proporção estequiométrica 1:1 com fenol correspondente conduz ao éster monocloreto, em temperatura ambiente, agitando por três dias (Equação 11). Então o monocloreto foi destilado a pressão reduzida, obtendo-se um sólido amarelo a temperatura ambiente, que foram armazenados a 4 °C. Para os cloreto de ésteres **40c**, **40d** e **40e**, por serem instáveis, não foram purificados e foram armazenados a -20 °C (Tabela 14).

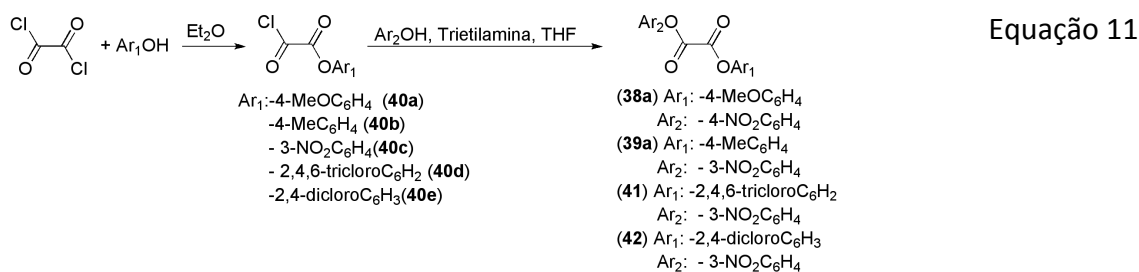
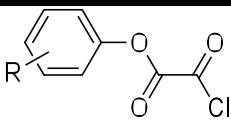


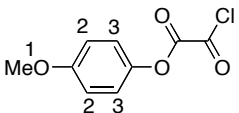
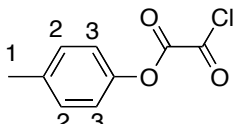
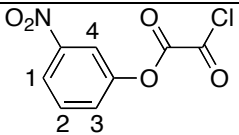
Tabela 14: Resultados obtidos na preparação dos monocloretos.

	Rendimento (%)	Destilação (°C/mmHg)
4-OCH ₃	55	135/9
4-CH ₃	84	104/2
3-NO ₂	86**	*
2,4,6-tricloro	61**	*
2,4-dicloro	33**	*

*não foi possível destilar devido à baixa estabilidade do produto; **rendimento bruto

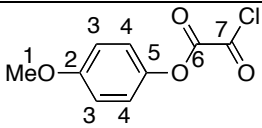
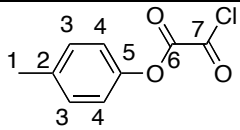
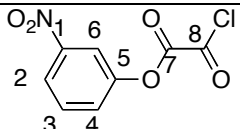
Para os ésteres monocloretos **40d** e **40e** não foi possível obter os espectros devido a sua alta instabilidade, o que impossibilitou sua purificação. Os monocloretos de éster **40a-c** foram caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C e as atribuições podem ser vistas nas tabelas 15 e 16. Os deslocamentos observados foram semelhantes aos já descritos por Silva¹³⁴ e Lang¹⁴⁶, principalmente os carbonos carbonílicos que, devido à sua baixa intensidade, são difíceis de serem observados nos espectros.

Tabela 15: Atribuição dos sinais de ¹H-RMN (500 MHz) para os monocloretos de éster **40a-c**.^a

Monocloreto de éster	H-1	H-2	H-3	H-4
	3,81 3H, s	7,14 2H, d J = 9,5 Hz	6,93 2H, d J = 9 Hz	
	2,36 s, 3H	7,22 d, 2H J = 8,5 Hz	7,09 d, 2H J = 8,5 Hz	
	7,80-7,82 1H, m	7,61-7,64 1H, m	8,15-8,18 1H, m	8,23-8,25 1H, m

^a Valores em ppm relativos ao tetrametilsilano (TMS), em CDCl₃.

Tabela 16: Atribuição dos sinais de ^{13}C -RMN (125 MHz) para os monocloretos de éster **40a-c**.^a

Monocloreto de éster	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
	55,6	154,3	114,7	121,3	143,4	158,2	160,8	
	20,9	137,2	130,5	120,4	147,8	154,2	160,8	
	150,0	122,9	130,7	127,2	153,4	122,9	156,2	160,0

^a Valores em ppm relativos ao tetrametilsilano (TMS), em CDCl_3 .

Os ésteres assimétricos foram sintetizados pela reação do éster monocloreto com o correspondente fenol, na presença de trietilamina (Equação 11), obtendo-se um sólido purificado por recristalização de acetonitrila (Tabela 11). Os ésteres oxalato de 4-metóxfenila-4-nitrofenila (**38a**) e o oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**) foram sintetizados por alunos do curso de graduação e foram purificados por recristalização em acetonitrila. As atribuições dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C são mostrados na Tabela 12 e Tabela 13. Todos os compostos apresentaram carbonilas em deslocamentos semelhantes, assim como os carbonos aromáticos.

3.4.2 Estudo cinéticos dos ésteres oxálicos na reação com imidazol e peróxido de hidrogênio

3.4.2.1 Estudo das propriedades de quimiluminescência dos ésteres **38c** e **39a-c** na presença de imizadol: Dependência com a concentração de imidazol

Como primeiro passo para a caracterização do sistema, foi feito um o estudo cinético utilizando imidazol como base, a fim de verificar se o comportamento do éster era o mesmo observado no TCPO. As curvas obtidas para a reação de **38c** apresentam um rápido aumento seguido de um lento decaimento da intensidade de emissão (Figura 12).

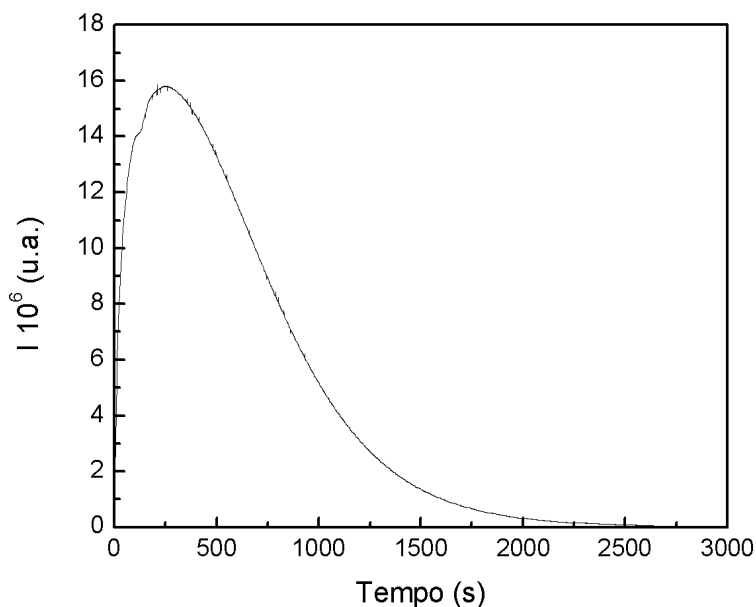


Figura 12: Cinética de emissão proveniente da reação de oxalato de bis(4-metóxfenila) (**38c**) com imidazol e peróxido de hidrogênio, na presença de DPA. [**38c**] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 100 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

A constante de decaimento k_{obs1} apresenta um aumento com a concentração de imidazol (Tabela 17), que pode ser ajustada por uma função quadrática ($k_{obs} = y_0 + k[IMI]^2$; $y_0 = 0,14 \pm 0,01 \text{ s}^{-1}$; $k = 0,0010 \pm 0,0002 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $r = 0,96$) (Figura 13). A constante de velocidade de subida k_{obs2} depende linearmente da concentração de IMI ($y_0 = -0,005 \pm 0,002 \text{ s}^{-1}$; $k_2 = 0,13 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $r = 0,97$) (Figura 13).

Tabela 17: Efeito da concentração de imidazol e de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metóxfenila) (**38c**).

[IMI-H] (mM)	$k_{obs1} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k_{obs2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
300	$0,0126 \pm 0,0008$	$0,034 \pm 0,003$
200	$0,0074 \pm 0,0004$	$0,021 \pm 0,002$
100	$0,0026 \pm 0,0001$	$0,0048 \pm 0,0001$
75	$0,0018 \pm 0,0001$	$0,006 \pm 0,0002$
50	$0,0009 \pm 0,0002$	$0,0025 \pm 0,0004$

[**38c**] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L; [DPA] = 0,5 mmol/L

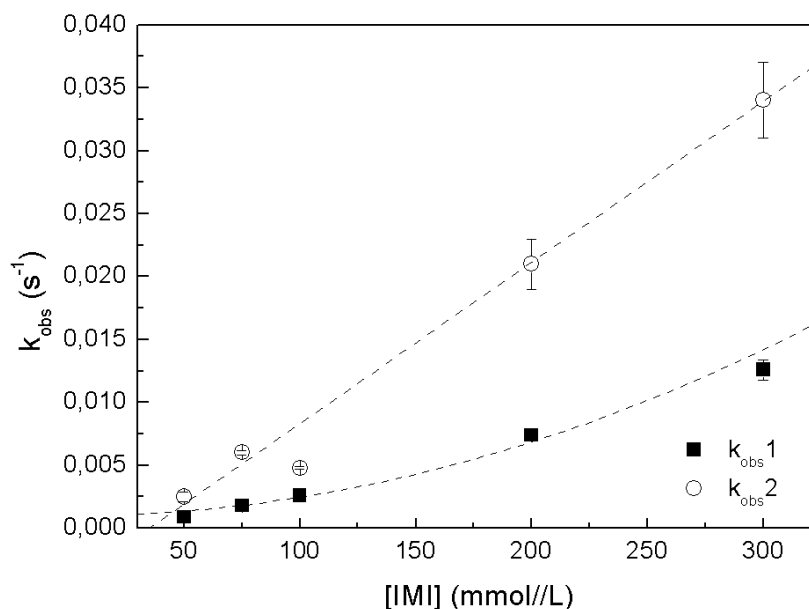


Figura 13: Dependência das constantes de velocidade k_{obs} da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metóxfenila) (**38c**) com a concentração de imidazol. $[38c] = 0,1$ mmol/L; $[H_2O_2] = 10$ mmol/L; $[DPA] = 0,5$ mmol/L.

Nos estudos cinéticos da reação do éster **39a**, as curvas cinéticas da intensidade de emissão obtidas utilizando-se diferentes concentrações de imidazol mostraram um aumento rápido da intensidade seguido por um decaimento lento. A cinética desta reação pode ser medida também se observando a concentração do fenol correspondente liberado na transformação. Na reação de **39a** ocorre a formação de 3-nitrofenol e de 4-metilfenol que mostram espectros de absorção diferentes, fato que permite observar a formação de 3-nitrofenol separadamente em, por exemplo, $\lambda = 326$ nm. Entretanto apenas foi possível acompanhar a cinética nos experimentos de absorção em $\lambda = 320$ nm, devido ao éster **39a** absorver na mesma região que o 4-metilfenol, com absorbâncias muito semelhantes.

Os estudos cinéticos com o éster assimétrico **39a** foram feitos e a constante de velocidade observada k_{obs1} apresenta dependência linear até $[IMI-H] = 10$ mM, tanto em emissão quanto em absorção, com $k_1 = 4,0 \pm 0,2$ L mol⁻¹s⁻¹ (emissão) e $k_1 = 9,7 \pm 0,1$ L mol⁻¹s⁻¹ (absorção) (Tabela 18). A constante de velocidade de subida k_{obs2} apresentou um aumento em maiores concentrações de imidazol, mostrando uma dependência linear, com $k_2 = 21,0 \pm 0,1$ L mol⁻¹s⁻¹ (Figura 14).

Tabela 18: Efeito da concentração de imidazol na constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**).

[IMI] (mM)	k_{obs1} (s^{-1}) ^a	k_{obs2} (s^{-1}) ^a	k_{obs1} (s^{-1}) ^b
10	$0,093 \pm 0,002$	$0,16 \pm 0,01$	$0,039 \pm 0,003$
5	$0,043 \pm 0,003$	$0,11 \pm 0,01$	$0,017 \pm 0,003$
2	$0,017 \pm 0,001$	$0,053 \pm 0,002$	$0,0073 \pm 0,0004$
1	$0,0086 \pm 0,0003$	$0,033 \pm 0,001$	$0,0039 \pm 0,0001$
0,5	$0,00502 \pm 0,0003$	$0,0229 \pm 0,0003$	$0,0023 \pm 0,0001$
0,25	---	---	$0,0021 \pm 0,0002$

^aEmissão: [**39a**] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^bAbsorção: [**39a**] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L.

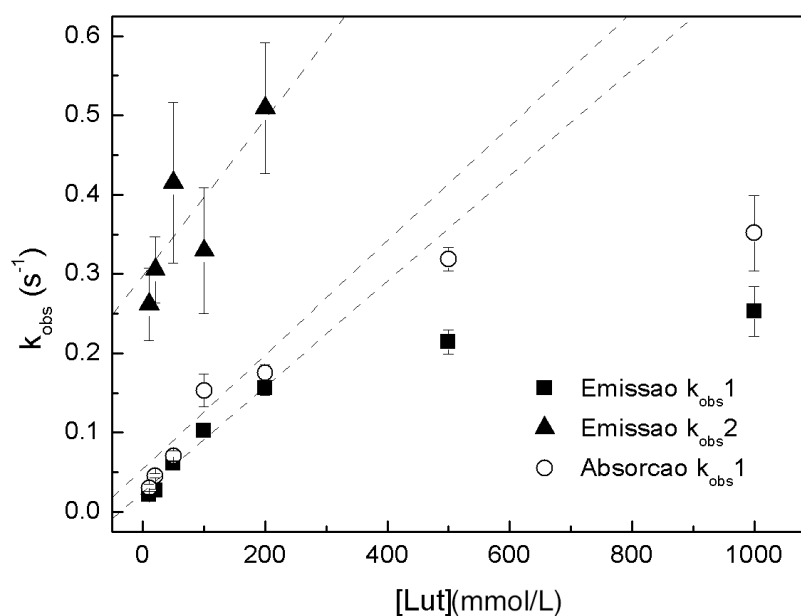


Figura 14: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**) com a concentração de imidazol. Emissão: [**39a**] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; Absorção: [**39a**] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L.

A reação com o oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) com imidazol e peróxido de hidrogênio mostrou que a constante de decaimento na curva de emissão (k_{obs1}) e a constante de velocidade de formação do 3-nitrofenol (k_{obs1}) apresentam uma dependência linear com a concentração de imidazol (Tabela 19), que pode ser ajustada por uma função do tipo $k_{obs} = y_0 + k_1[IMI]$, sendo: em experimentos de emissão $k_1 = 5,4 \pm 0,6 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ e nos experimentos de absorção $k_1 = 5,5 \pm 0,3 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figura 17). A constante de velocidade de subida k_{obs2} depende linearmente da concentração de IMI apresentando $k_2 = 11,8 \pm 0,8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figura 15).

Tabela 19: Efeito da concentração de imidazol sobre a constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**).

[IMI] (mM)	$k_{obs1} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{obs2} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{obs1} \text{ (s}^{-1}\text{)}^b$	$\phi_s \text{ (E/mol)}^a$
10	$0,061 \pm 0,001$	--	$0,058 \pm 0,005$	$0,003 \pm 0,001$
5	$0,043 \pm 0,001$	$0,094 \pm 0,007$	$0,027 \pm 0,002$	$0,0082 \pm 0,0002$
2	$0,0202 \pm 0,0002$	$0,047 \pm 0,004$	$0,0110 \pm 0,0005$	$0,0164 \pm 0,0006$
1	$0,0132 \pm 0,0001$	$0,034 \pm 0,001$	$0,006 \pm 0,001$	$0,023 \pm 0,001$
0,5	$0,0095 \pm 0,0002$	$0,030 \pm 0,006$	$0,0030 \pm 0,0007$	$0,027 \pm 0,005$

^a[**39b**] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^b [**39b**] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L.

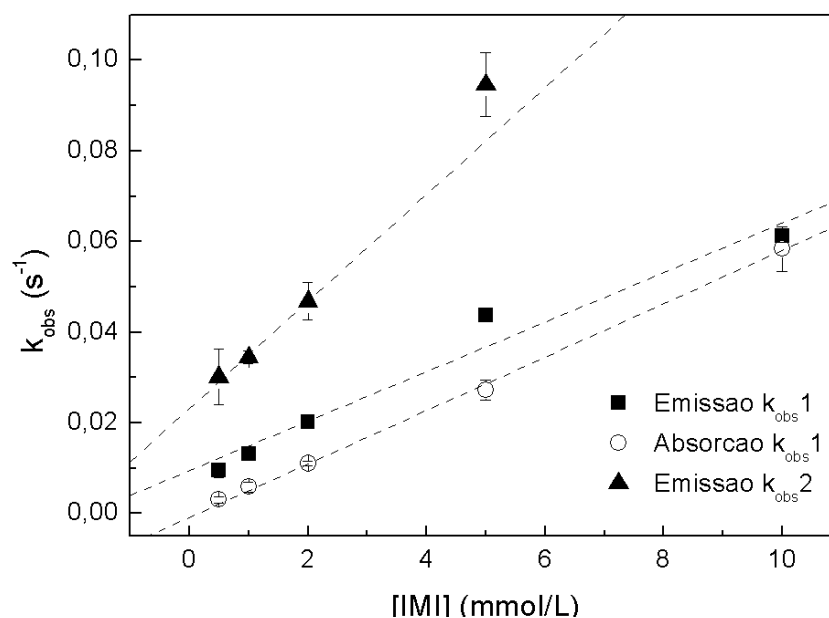


Figura 15: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(3-nitrofenila) com a concentração de imidazol. Emissão: [39b] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; Absorção: [39b] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L.

Nos estudos cinéticos com o éster oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**), a constante de velocidade de decaimento k_{obs1} aumenta com a concentração de imidazol (Tabela 20), apresentando uma dependência complexa que pode ser ajustada por uma função quadrática $k_{obs} = y_0 + k[IMI]^2$ e $k_1 = 0,48 \pm 0,01 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (0,99) (Figura 16). A constante de velocidade de subida k_{obs2} depende linearmente da concentração de IMI apresentando $k_2 = 0,23 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 16).

Tabela 20: Efeito da concentração de imidazol sobre a constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**).

[IMI] (mM)	k_{obs1} (s^{-1})	k_{obs2} (s^{-1})
100	$0,008 \pm 0,001$	$0,034 \pm 0,007$
75	$0,005 \pm 0,002$	$0,017 \pm 0,007$
50	$0,0030 \pm 0,0005$	$0,013 \pm 0,001$
20	$0,0008 \pm 0,0006$	$0,0048 \pm 0,0009$
10	$0,00041 \pm 0,00001$	$0,00268 \pm 0,00002$

[39c] = 0,1 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

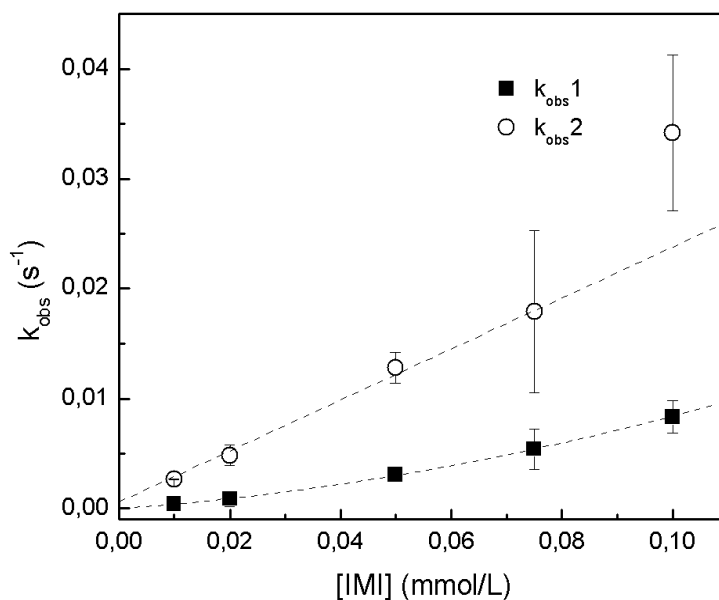


Figura 16: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**) com a concentração de imidazol. $[39c] = 0,1$ mmol/L; $[H_2O_2] = 10$ mmol/L; $[DPA] = 1$ mmol/L.

3.4.2.2 Estudo das propriedades de quimiluminescência dos éster **38c** e **39a-c** em presença de imizadol: Dependência com a concentração de peróxido de hidrogênio

Nos estudos cinéticos da reação de **38c**, as constantes de velocidade obtidas k_{obs1} e k_{obs2} dependem linearmente da $[H_2O_2]$ (Tabela 21), e essas dependência puderam ser ajustadas com constantes bimoleculares $k_1 = 0,23 \pm 0,01$ L mol⁻¹s⁻¹ e $k_2 = 0,60 \pm 0,03$ L mol⁻¹s⁻¹ (Figura 17).

Tabela 21: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metóxfenila) (**38c**).

[H ₂ O ₂] (mM)	k_{obs1} (s ⁻¹)	k_{obs2} (s ⁻¹)
100	0,023 ± 0,007	0,064 ± 0,006
50	0,009 ± 0,002	0,037 ± 0,005
20	0,0045 ± 0,0002	0,0072 ± 0,0008
10	0,00210 ± 0,00005	0,0077 ± 0,0007
5	0,0013 ± 0,0001	0,009 ± 0,001

[**38c**] = 0,1 mmol/L; [IMI-H] = 100 mmol/L; [DPA] = 0,25 mmol/L.

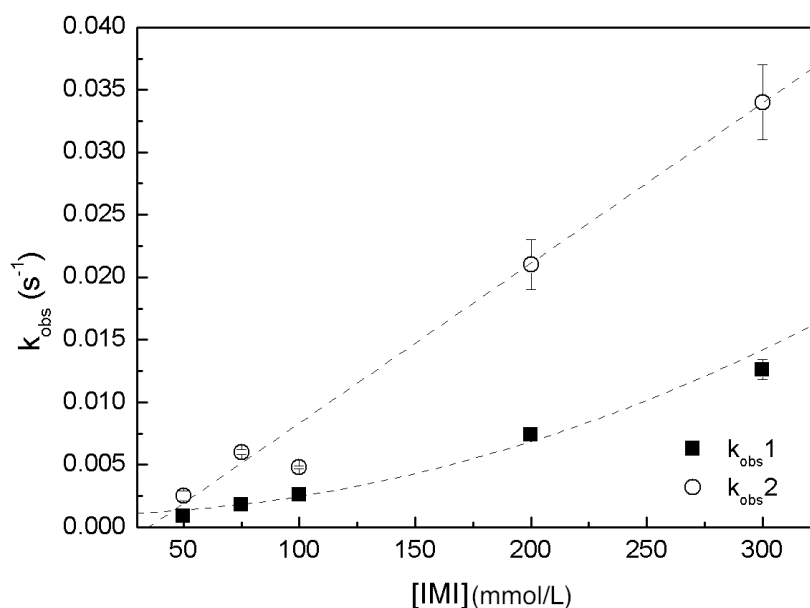


Figura 17: Dependência das constantes de velocidade k_{obs} da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metóxfenila) (**38c**) com a concentração de peróxido de hidrogênio. [**38c**] = 0,1 mmol/L; [IMI-H] = 100 mmol/L; [DPA] = 0,25 mmol/L.

Na reação do éster **39a**, as constantes de velocidade observadas aumentaram com a concentração de H₂O₂ (Tabela 22) mostrando dependência linear com a concentração de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração estudada (Figura 18). A constante de velocidade de decaimento k_{obs1} apresentou uma constante bimolecular $k_1 = 0,71 \pm 0,05 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ em experimentos observando a emissão de luz, e $k_1 = 0,31 \pm 0,04 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ para experimentos da absorção do fenol

correspondente. Não foi possível observar a dependência de $k_{\text{obs}2}$ com a concentração de peróxido de hidrogênio, pois a curva de subida continha poucos pontos, o que dificultou o ajuste.

Tabela 22: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na constante de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**).

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$k_{\text{obs}1}$ (s^{-1}) ^a	$k_{\text{obs}1}$ (s^{-1}) ^b
20	$0,015 \pm 0,001$	$0,0051 \pm 0,0004$
10	$0,009 \pm 0,008$	$0,0038 \pm 0,0008$
5	$0,0052 \pm 0,0005$	$0,0020 \pm 0,0008$
2	$0,0024 \pm 0,0003$	$0,0012 \pm 0,0009$
1	$0,0026 \pm 0,0003$	$0,0005 \pm 0,0005$

^aEmissão: **[39a]** = 0,1 mmol/L; **[IMI]** = 1 mmol/L; **[DPA]** = 1 mmol/L; ^b Absorção: **[39a]** = 0,1 mmol/L; **[IMI]** = 1 mmol/L.

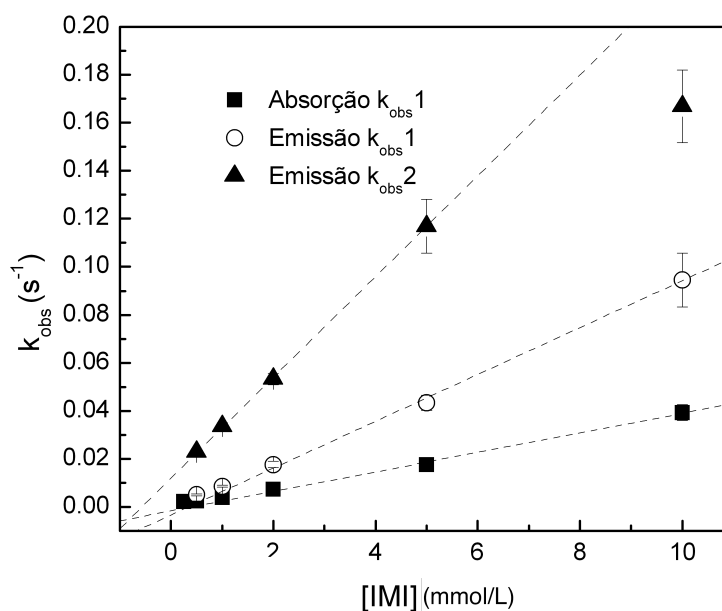


Figura 18: Dependência da constante de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**) com a concentração de peróxido de hidrogênio. Emissão: **[39a]** = 0,1 mmol/L; **[IMI]** = 1 mmol/L; **[DPA]** = 1 mmol/L; Absorção: **[39a]** = 0,1 mmol/L; **[IMI]** = 1 mmol/L.

As constantes de velocidade observadas para a reação do éster **39b** mostraram dependência linear com a concentração de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração estudada. A constante de velocidade de decaimento k_{obs1} aumenta com a concentração de imidazol (Tabela 23), e a dependência linear pode ser ajustada para uma constante $k_1 = 1,08 \pm 0,06 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, nos experimentos de emissão de luz, e $k_1 = 0,55 \pm 0,03 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ nos experimentos de absorção (Figura 19). A constante de velocidade de subida k_{obs2} (apenas observada em baixas concentrações de peróxido de hidrogênio) não mostrou variação significativa, apresentando valor médio $k_{obs2} = 0,034 \text{ s}^{-1}$ (Figura 19).

Tabela 23: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**).

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$k_{obs1} (\text{s}^{-1})^a$	$k_{obs2} (\text{s}^{-1})^a$	$k_{obs1} (\text{s}^{-1})^b$	$\phi_s (\text{E/mol})^a$
20	$0,02646 \pm 0,006$	--	$0,0102 \pm 0,0002$	$0,020 \pm 0,003$
12	--	--	$0,0080 \pm 0,0003$	--
10	$0,01221 \pm 0,0009$	--	--	$0,040 \pm 0,006$
5	$0,0058 \pm 0,0002$	$0,0328 \pm 0,0008$	$0,0063 \pm 0,0003$	$0,039 \pm 0,002$
2	$0,0026 \pm 0,00002$	--	$0,002 \pm 0,0001$	$0,053 \pm 0,001$
1	$0,00173 \pm 0,0002$	$0,035 \pm 0,002$	--	$0,048 \pm 0,002$

^a**[39b]** = 0,1 mmol/L; [IMI] = 1 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^b **[39b]** = 0,1 mmol/L; [IMI] = 1 mmol/L.

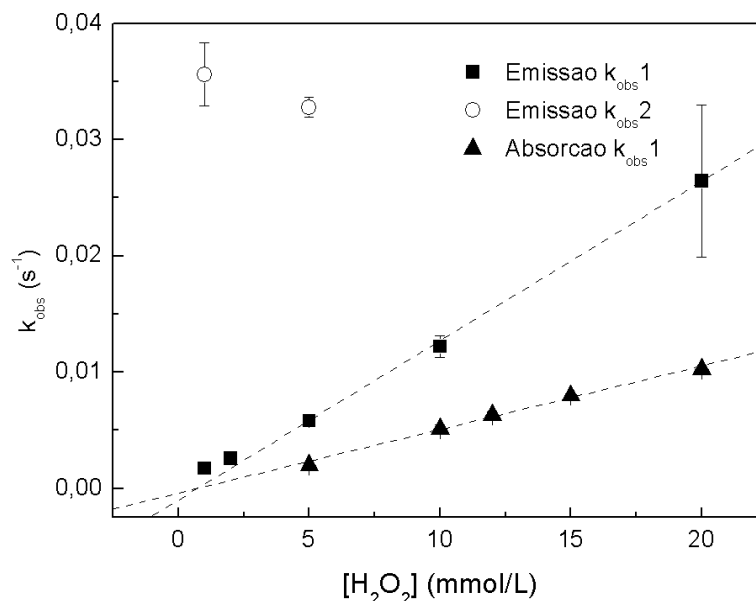


Figura 19: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) com a concentração de peróxido de hidrogênio. Emissão: **[39b]** = 0,1 mmol/L; **[IMI]** = 1 mmol/L; **[DPA]** = 1 mmol/L; Absorção: **[39b]** = 0,1 mmol/L; **[IMI]** = 1 mmol/L.

Estudos cinéticos para a reação do éster **39c** mostraram que as constantes de velocidade obtidas na reação do éster **39c** decrescem com a diminuição da concentração de peróxido de hidrogênio (Tabela 24) e mostram dependência linear, sendo ajustadas com constantes bimoleculares $k_1 = 0,059 \pm 0,003 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k_2 = 0,10 \pm 0,02 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figura 20).

Tabela 24: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**).

[H ₂ O ₂] (mM)	k_{obs1} (s ⁻¹)	k_{obs2} (s ⁻¹)
75	$0,0047 \pm 0,0007$	$0,012 \pm 0,003$
50	$0,0034 \pm 0,0001$	$0,011 \pm 0,001$
25	$0,0016 \pm 0,0005$	$0,007 \pm 0,001$
5	$0,0005 \pm 0,0003$	$0,0031 \pm 0,0005$

[39c] = 0,1 mmol/L; **[IMI]** = 1 mmol/L; **[DPA]** = 1 mmol/L.

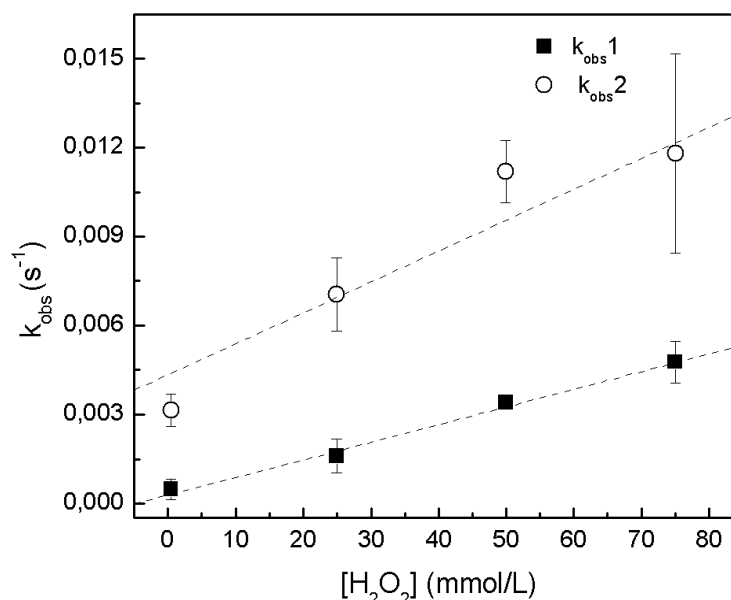


Figura 20: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**) com a concentração de peróxido de hidrogênio. $[39c] = 0,1$ mmol/L; $[IMI] = 1$ mmol/L; $[DPA] = 1$ mmol/L.

3.4.3 Estudo cinéticos dos ésteres oxálicos na reação com lutidina e peróxido de hidrogênio

3.4.3.1 Estudo das propriedades de quimiluminescência do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) na presença de lutidina: Dependência com a concentração da lutidina

No primeiro ensaio realizado, observou-se a dependência da constante de velocidade com a concentração de lutidina para reação com TCPO como éster oxálico. O decaimento da intensidade de emissão de tais perfis temporais foi ajustado segundo uma equação mono-exponencial (Figura 21), visto que, mesmo em baixas $[Lut]$ (tipicamente de 10 mmol/L), não se obteve um bom ajuste para a parte de aumento da intensidade de emissão, como usualmente se observa quando IMI é empregado como base.

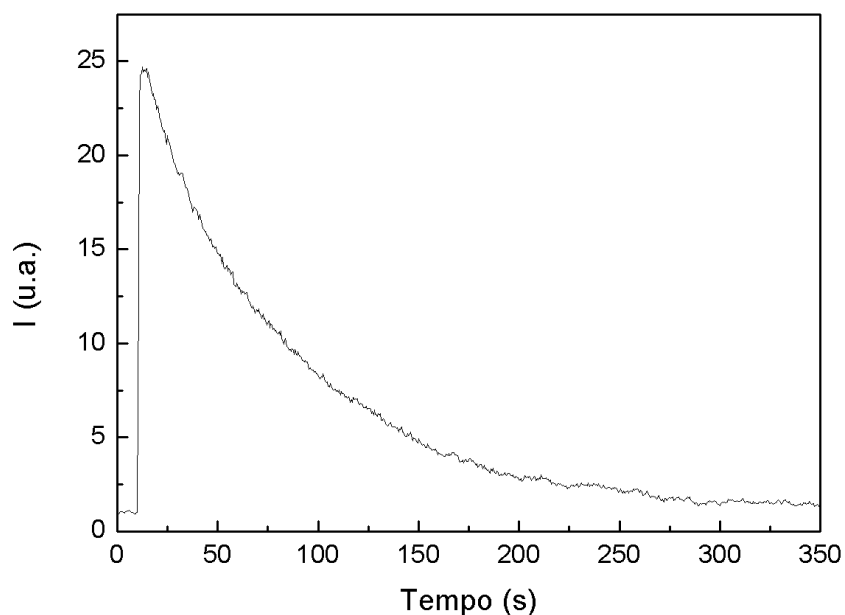


Figura 21: Emissão de luz proveniente da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com lutidina e peróxido de hidrogênio, na presença de DPA. Condições: [TCPO] = 0,1 mmol/L, [DPA] = 1 mmol/L, [Lut] = 100 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L.

A dependência de k_{obs1} com a variação de [Lut] (Tabela 25) apresenta uma região linear, em baixas concentrações da mesma, acompanhada de uma aparente curva de saturação em concentrações maiores (Figura 22). Na região entre 10 e 200 mmol/L, k_{obs1} apresentou dependência linear com a concentração de lutidina, obtendo-se uma constante bimolecular $k_1 = (0,100 \pm 0,004) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 22).

Tabela 25: Efeito da concentração de lutidina sobre a constante de decaimento (k_{obs1}) da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de velocidade de formação de fenol observada por absorção na reação oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila).

[Lut] (mM)	$k_{obs1} \times 10^2 (s^{-1})^a$	$\phi_s \times 10^4 E mol^{-1a}$	$k_{obs1} \times 10^2 (s^{-1})^b$	$k_{obs1} \times 10^2 (s^{-1})^c$
7000	--	--	--	5 ± 1
5000	--	--	--	$6,8 \pm 0,2$
4000	--	--	--	$7,4 \pm 0,2$
3000	--	--	--	$7,0 \pm 0,9$
2000	--	--	--	$7,7 \pm 0,3$
1600	--	--	--	$8,0 \pm 0,4$
1000	$3,5 \pm 0,4$	$0,23 \pm 0,05$	--	$7,5 \pm 0,3$
800	--	--	--	$7,2 \pm 0,3$
500	$3,1 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,05$	$1,4 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,4$
200	$1,9 \pm 0,1$	$0,52 \pm 0,06$	$0,81 \pm 0,04$	$5,9 \pm 0,3$
100	$1,06 \pm 0,09$	$0,80 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,08$	$3,3 \pm 0,2$
75	$0,68 \pm 0,05$	$0,9 \pm 0,2$	$0,32 \pm 0,06$	$2,40 \pm 0,03$
50	$0,67 \pm 0,07$	$1,40 \pm 0,09$	$0,23 \pm 0,03$	$1,7 \pm 0,1$
35	$0,36 \pm 0,04$	$1,9 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,09$	$1,37 \pm 0,07$
20	$0,322 \pm 0,007$	$2,92 \pm 0,03$	$0,112 \pm 0,005$	$0,75 \pm 0,04$
10	$0,141 \pm 0,001$	$5,13 \pm 0,08$	$1,4 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,04$

^a Emissão: [TCPO] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 25 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^b Emissão: [TCPO] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^c Emissão: [TCPO] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

A fim de verificar se há mudança na região de saturação, repetiu-se o experimento em mais duas concentrações de peróxido. Em baixas concentrações de peróxido (10 mmol/L), os dados obtidos não demonstraram diferença na aparente região de saturação, mostrando um comportamento linear com constante bimolecular $k_1 = 0,039 \pm 0,006 L mol^{-1}s^{-1}$ (Figura 22). Nesses experimentos não foi possível aumentar a concentração de lutidina até 1 mol/L, devido a baixa intensidade de luz observada nos ensaios.

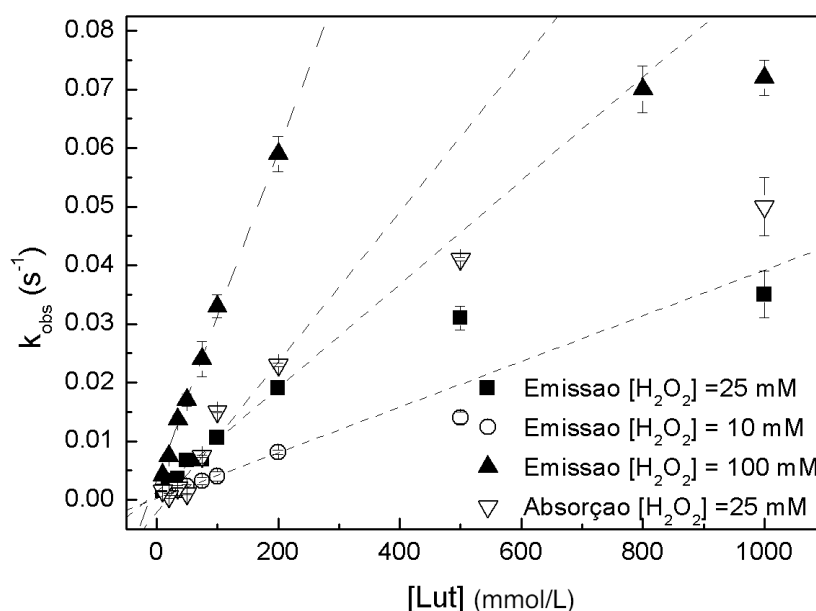


Figura 22: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila).

$[H_2O_2] = 25 \text{ mM}$: $\gamma_0 = (9 \pm 1) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = (0,100 \pm 0,004) \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($R = 0,94$), experimentos de emissão;

$[H_2O_2] = 10 \text{ mM}$: $\gamma_0 = (3,4 \pm 0,7) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = (0,039 \pm 0,006) \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($R = 0,99$), experimentos de emissão;

$[H_2O_2] = 100 \text{ mM}$: $\gamma_0 = (1,6 \pm 0,3) 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = (0,300 \pm 0,006) \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($R = 0,99$), experimentos de emissão;

$[H_2O_2] = 25 \text{ mM}$: $\gamma_0 = - (3 \pm 1) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 0,11 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($R = 0,90$), experimentos de absorção.

Em altas concentrações de H_2O_2 (100 mmol/L), a constante de velocidade k_{obs1} em função da concentração de lutidina apresenta dependência linear com constante bimolecular $k_1 = (0,300 \pm 0,006) \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figura 23), seguida de uma região de saturação. Calculando-se o intercepto das duas retas representadas na Figura 23, determina-se uma $[Lut] = 0,24 \text{ mol L}^{-1}$, que é a concentração onde k_{obs1} é máximo. O valor de k_{obs1} não apresenta variações significativas acima dessa concentração.

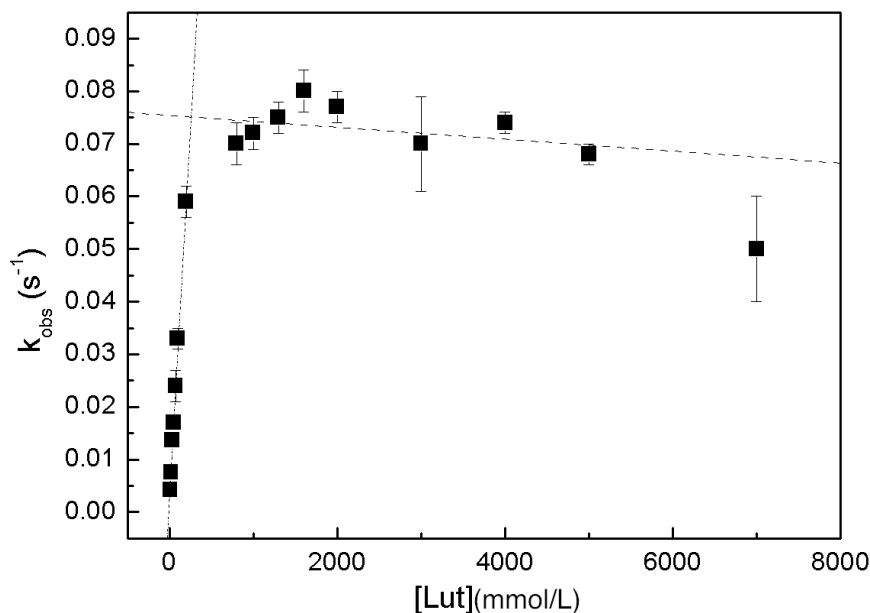


Figura 23: Dependência da constante de decaimento (k_{obs}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila). $[TCPO] = 0,10$ mmol/L; $[H_2O_2] = 100$ mmol/L; $[DPA] = 1$ mmol/L.

A cinética da reação pode ser acompanhada pela formação do 2,4,6-triclorofenol, nas medidas onde se mede a absorvância do TCP em $\lambda = 295$ nm. A lutidina mostra baixa absorvância em 295 nm, correspondente à região do TCP, não causando interferência na observação de liberação do fenol no meio, em concentrações baixas e intermediárias (Figura 24).

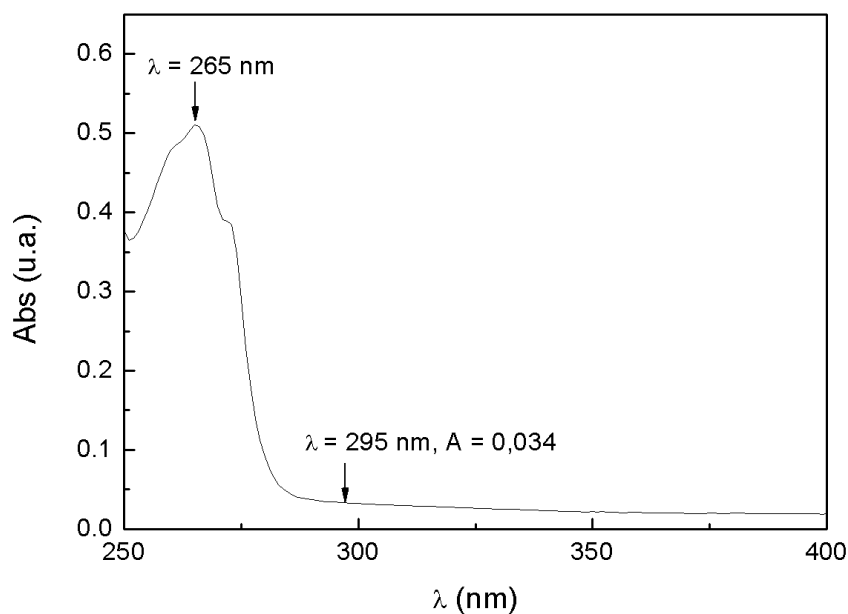


Figura 24: Espectro de absorção da lutidina (0,5 mmol/L) em acetato de etila.

A curva do experimento de absorção em meio com H_2O_2 e base apresenta um rápido aumento na absorbância, que pode ser ajustado por $k_{\text{obs}1}$, semelhante à $k_{\text{obs}1}$ observada no experimento de emissão, indicando que a mesma pode representar o mesmo processo de $k_{\text{obs}1}$ de emissão, seguido por um lento aumento na absorbância, ajustado por uma constante $k_{\text{obs}1a}$ (Figura 25).

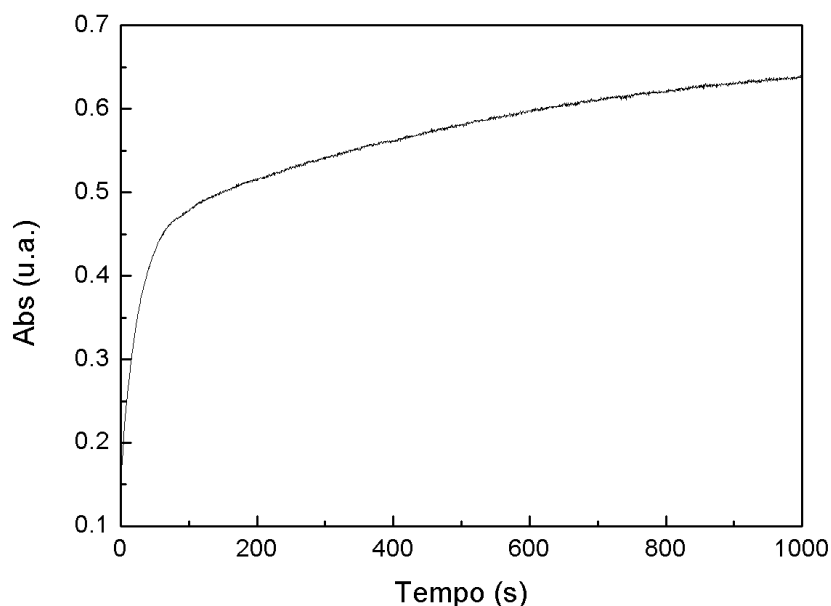


Figura 25: Variação de absorbância (295 nm) na reação de TCPO com lutidina e H_2O_2 . [TCPO] = 0,1 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [H_2O_2] = 25 mmol/L.

Os valores de $k_{\text{obs}1}$ obtidos nos experimentos de absorção aumentam com a concentração de lutidina (Tabela 26). A curva de dependência de $k_{\text{obs}1}$ com a concentração de lutidina, nos experimentos de absorção, é semelhante à observada nos experimentos efetuados medindo-se a intensidade de emissão, mostrando a mesma região de saturação em aproximadamente 200 mM para uma mesma (25 mM) concentração de H_2O_2 (Figura 22).

Tabela 26: Efeito da concentração de lutidina na constante de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) e de subida ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila).

[Lut] (mM)	$k_{\text{obs}1} \times 10^2 (\text{s}^{-1})$	$k_{\text{obs}1a} \times 10^4 (\text{s}^{-1})$
1000	$5,0 \pm 0,5$	$1,96 \pm 0,06$
500	$4,1 \pm 0,3$	$1,72 \pm 0,02$
200	$2,3 \pm 0,3$	$1,58 \pm 0,07$
100	$1,5 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,4$
75	$0,74 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,1$
50	$0,1 \pm 0,1$	$9,4 \pm 0,4$
35	$0,2 \pm 0,1$	$9,5 \pm 0,1$
20	$0,5 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,4$
10	$0,156 \pm 0,001$	--

[TCPO] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 25 mmol/L.

A variação de $k_{\text{obs}1a}$ com a concentração de lutidina não é sistemática, obtendo-se um valor médio de $k_{\text{obs}1a} = (1,7 \pm 0,2) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para concentrações altas de lutidina (> 200 mmol/L) e um valor de $k_{\text{obs}2} = (8 \pm 1) 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para [Lut] < 75 mmol/L (com exceção do valor para [Lut] = 50 mol/L) (Figura 26).

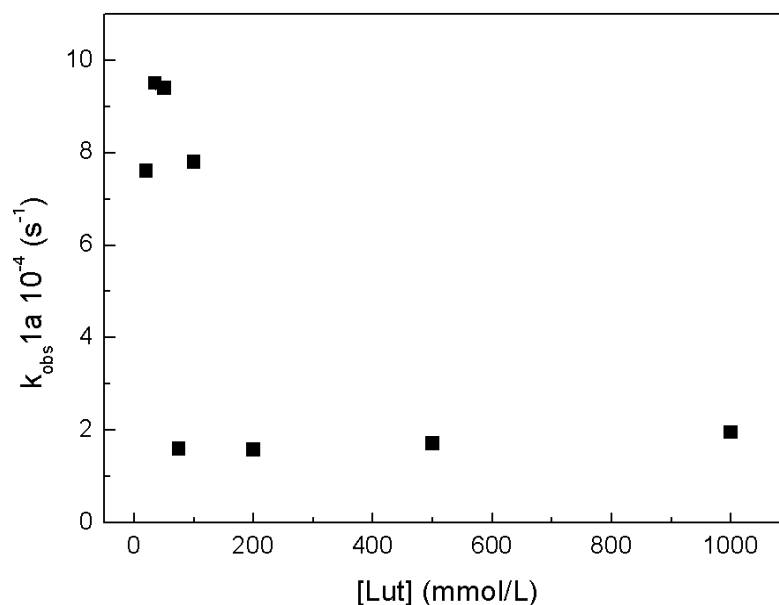


Figura 26: Dependência da constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) em função da concentração de lutidina.

A constante de velocidade $k_{obs}1a$ poderia corresponder ao ataque nucleofílico da lutidina. Experimentos cinéticos da reação entre TCPO e lutidina na ausência de peróxido de hidrogênio mostraram um aumento na absorbância; entretanto, essa velocidade é inferior à observada no processo na presença de peróxido (Figura 27), indicando que $k_{obs}1a$ não corresponde à essa catálise nucleofílica.

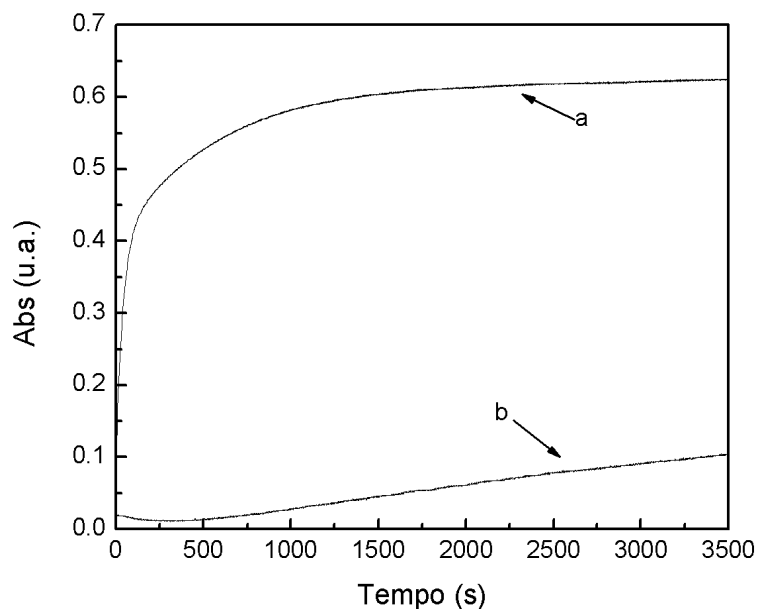


Figura 27: Aumento de absorbância em função do tempo para a reação de TCPO (25 mmol/L) com lutidina na presença e ausência de peróxido de hidrogênio. **a:** $[H_2O_2] = 100$ mM, $[Lut] = 200$ mM; **b:** $[H_2O_2] = 0$ mM, $[Lut] = 1000$ mmol/L.

Em relação à variação do rendimento quântico com a concentração de lutidina, foi observado um comportamento semelhante ao obtido nos estudos anteriores do grupo do sistema peróxi-oxalato com imidazol¹⁶². O aumento da concentração da base diminui o rendimento quântico (Tabela 25), o que pode ser explicado pela interação da mesma com o intermediário de alta energia em uma reação lateral, diminuindo o rendimento quântico. Na presença de lutidina, o rendimento quântico diminui com o aumento da sua concentração em 20 vezes no intervalo de 10 mmol/L até 1 mol/L (Figura 28). Na reação peróxi-oxalato com TCPO e imidazol como base também foi observado um decréscimo no rendimento quântico ϕ_s de 24 vezes com um aumento da concentração de imidazol entre 0,2 e 8 mmol/L.¹⁶²

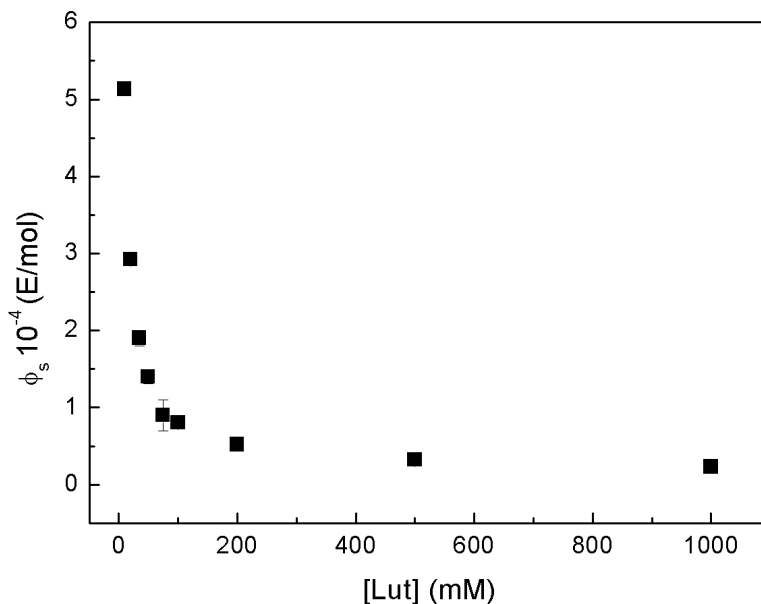


Figura 28: Dependência do rendimento quântico (ϕ_s) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com a concentração de lutidina.

3.4.3.2 Estudo das propriedades de quimiluminescência dos ésteres **38a-38c** na presença de lutidina: Dependência com a concentração da lutidina

Nos estudos cinéticos com o oxalato de (4-metóxi-fenila-4-nitrofenila) (**38a**) as curvas cinéticas da intensidade de emissão obtidas utilizando-se diferentes concentrações de Lut (10 mmol/L – 1,0 mol/L) mostraram um aumento rápido da intensidade seguido por um decaimento lento; porém, não foi possível ajustar a curva completa. A subida da curva, por se tratar de uma cinética muito rápida, contém sempre poucos pontos e para altas concentrações de lutidina esta parte da curva cinética não pode ser observada. A curva de decaimento foi ajustada por uma soma de duas funções exponenciais, obtendo-se as constantes de velocidade, k_{obs1} e $k_{obs1'}$. Ambos as constantes aumentam com a [Lut] e k_{obs1} é cerca de uma ordem de grandeza maior que $k_{obs1'}$ (Tabela 27). Na região entre 10 e 200 mmol/L, a constante de velocidade k_{obs1} apresentou dependência linear com a concentração de lutidina obtendo-se a constante bimolecular $k_1 = (1,34 \pm 0,03) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e a constante de velocidade de decaimento $k_{obs1'}$ apresentou constante bimolecular $k_{1'} = (0,150 \pm 0,006) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 29). O valor de k_{obs1} para [Lut] =

500 mM foi desconsiderado para o cálculo da regressão linear, pois este ponto não mostrou boa relação com aos outros dados. Nos experimentos de medida da variação da absorção, acompanhando a formação do 4-nitrofenol em $\lambda = 328$ nm, obteve-se a constante de velocidade $k_{\text{obs}1}$, que mostrou dependência linear com a concentração de lutidina abaixo de 100 mM, com a constante bimolecular $k_1 = (0,077 \pm 0,002) \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figura 29). A constante de velocidade em absorção é muito semelhante à de emissão, indicando que o mesmo processo pode estar sendo acompanhado pelos dois métodos.

Tabela 27: Efeito da concentração de lutidina sobre a constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ e $k_{\text{obs}1}'$ da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de (4-metoxifenila-4-nitrofenila) (**38a**) com peróxido de hidrogênio.

[Lut] (mM)	$k_{\text{obs}1} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{\text{obs}1}' \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$\phi_s \cdot 10^4 \text{ (E mol}^{-1}\text{)}^a$	$k_{\text{obs}1} \text{ (s}^{-1}\text{)}^b$
1000	$0,56 \pm 0,05$	$0,060 \pm 0,003$	$0,42 \pm 0,06$	$0,036 \pm 0,002$
500	$0,2 \pm 0,1$	$0,01 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,3$	$0,0258 \pm 0,0007$
200	$0,28 \pm 0,04$	$0,030 \pm 0,007$	$2,0 \pm 0,4$	$0,0149 \pm 0,0003$
100	$0,137 \pm 0,005$	$0,0154 \pm 0,0006$	$4,2 \pm 0,6$	$0,00864 \pm 0,00003$
50	$0,066 \pm 0,005$	$0,0071 \pm 0,0006$	$7,5 \pm 0,8$	$0,00441 \pm 0,00001$
20	$0,030 \pm 0,002$	$0,0035 \pm 0,0002$	$13,6 \pm 0,9$	$0,00169 \pm 0,00004$
10	$0,015 \pm 0,001$	$0,0016 \pm 0,0005$	20 ± 1	$0,0008 \pm 0,0002$
5	$0,011 \pm 0,002$	$0,0012 \pm 0,0004$	24 ± 2	$0,000625 \pm 0,000007$

^a Emissão: [**38a**] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^b Absorção: [**38a**] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 100 mmol/L.

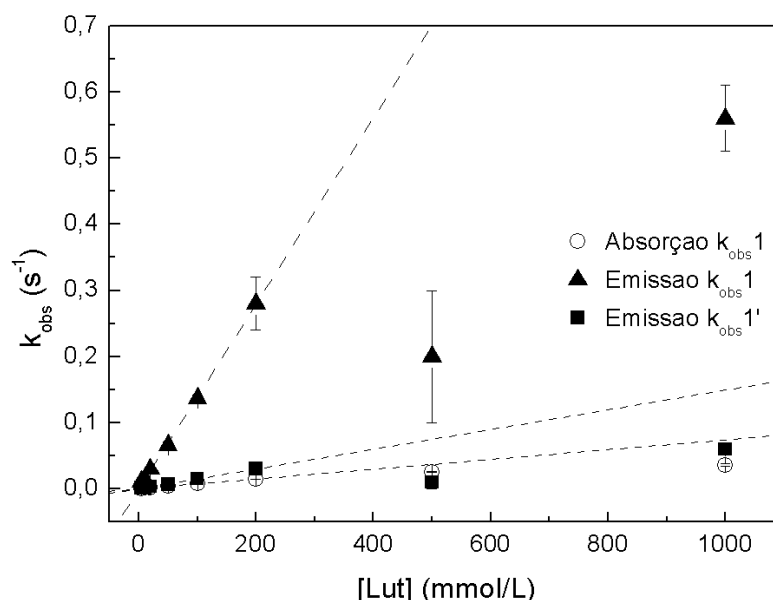


Figura 29: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão na reação oxalato de (4-metoxifenila-4-nitrofenila) (**38a**). Emissão: **[38a]** = 0,10 mmol/L; $[H_2O_2]$ = 100 mmol/L; $[DPA]$ = 1 mmol/L; Absorção: **[38a]** = 0,10 mmol/L; $[H_2O_2]$ = 100 mmol/L.

Foram realizados experimentos cinéticos da intensidade de emissão da reação do oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**) em diferentes concentrações de Lut (10 mmol/L – 1 mol/L), que apresentam o mesmo perfil cinético observado para **38a**. A curva de decaimento dos perfis cinéticos obtidos para concentrações de 200 mmol/L até 500 mmol/L de lutidina foram ajustados por uma exponencial, obtendo-se a constante de velocidade k_{obs1} . Em concentrações de lutidina de 5 mmol/L até 100 mmol/L, a curva foi ajustada pela soma de duas exponenciais, obtendo-se duas constantes de velocidade, uma correspondendo principalmente ao decaimento k_{obs1} e à constante de velocidade de subida k_{obs2} . A constante de decaimento k_{obs1} mostrou um aumento com a concentração de lutidina (Tabela 28), apresentando uma dependência linear. com a concentração da base até 200 mmol/L, obtendo-se uma constante bimolecular $k_1 = (1,54 \pm 0,02) \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Em concentrações maiores que 200 mmol/L, a curva apresentou uma aparente saturação (Figura 30). Em baixas concentrações de base, a constante de velocidade de subida k_{obs2} mostrou um aumento linear com a concentração de lutidina (Tabela 28), com a constante bimolecular $k_2 = (5,7 \pm 0,4) \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Figura 30). Nos experimentos observando a

variação da absorbância, foi obtida uma constante de velocidade $k_{\text{obs}1}$, que depende linearmente da [Lut] até 100 mmol/L, com uma constante bimolecular $k_1 = (1,18 \pm 0,09) \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$, apresentando, acima desse valor, uma possível curva de saturação. (Figura 30)

Tabela 28: Efeito da concentração de lutidina sobre a constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ e constante de subida $k_{\text{obs}2}$ da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**) com peróxido de hidrogênio.

[Lut] mM	$k_{\text{obs}1} (\text{s}^{-1})^a$	$k_{\text{obs}2} (\text{s}^{-1})^a$	$\phi_s \times 10^5 (\text{E mol}^{-1})^a$	$k_{\text{obs}1} (\text{s}^{-1})^b$	$k_{\text{obs}1'} (\text{s}^{-1})^b$
1000	$0,65 \pm 0,04$	--	--	--	--
500	$0,48 \pm 0,02$	--	--	$0,50 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,04$
200	$0,29 \pm 0,03$	--	--	$0,301 \pm 0,004$	-----
100	$0,157 \pm 0,001$	--	2 ± 1	$0,093 \pm 0,005$	$0,03 \pm 0,05$
50	$0,087 \pm 0,004$	$0,34 \pm 0,02$	3 ± 1	$0,062 \pm 0,001$	$0,0013 \pm 0,0002$
20	$0,034 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,02$	5 ± 1	$0,027 \pm 0,001$	$0,0010 \pm 0,0004$
10	$0,0191 \pm 0,0005$	$0,120 \pm 0,007$	9 ± 1	$0,009 \pm 0,004$	$0,0008 \pm 0,0001$
5	$0,013 \pm 0,005$	$0,11 \pm 0,03$	10 ± 2	$0,006 \pm 0,001$	$0,00058 \pm 0,00005$

^a Emissão [**38b**] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^b Absorção: [**38b**] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 100 mmol/L.

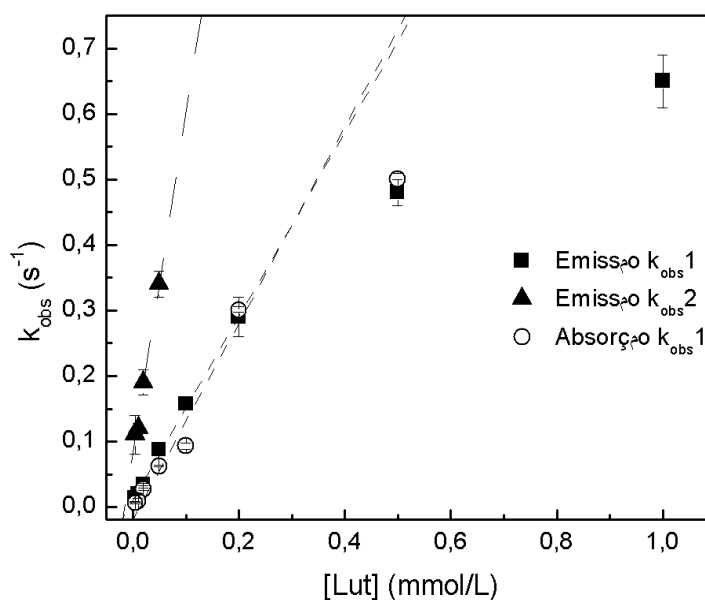


Figura 30: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**) com a concentração de lutidina. Emissão [**38b**] = 0,10 mmol/L; $[H_2O_2]$ = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; Absorção: [**38b**] = 0,10 mmol/L; $[H_2O_2]$ = 100 mmol/L.

Nos experimentos de absorção uma constante de velocidade k_{obs1} pode ser obtida para o oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**) em baixas concentrações dos reagentes; entretanto, esta é muito menor que k_1 e não apresenta variação significativa tanto com a concentração de lutidina quanto com a variação da $[H_2O_2]$, podendo supor se tratar de um artifício matemático.

Em relação à variação do rendimento quântico com a concentração de lutidina, foi observado um comportamento semelhante ao encontrado na reação de TCPO com imidazol, mostrando uma diminuição de ϕ_s de aproximadamente seis vezes até [Lut] igual a 100 mM (Figura 31), indicando que a base estaria interagindo de algum modo com o intermediário de alta energia, destruindo-o.

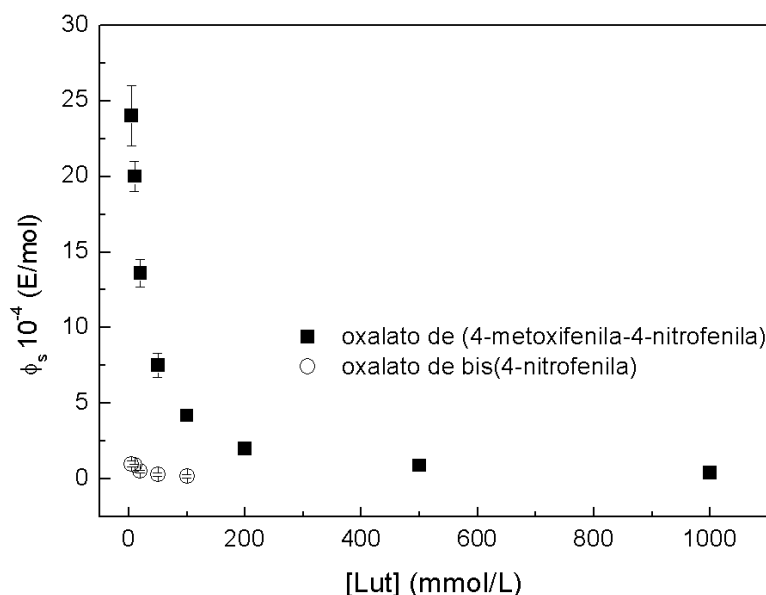


Figura 31: Dependência do rendimento quântico (ϕ_s) de emissão com a concentração de lutidina na reação do oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**) com peróxido de hidrogênio. [**38b**] = 0,10 mmol/L; [H₂O₂] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

Na reação de oxalato de bis(4-metóxfenila) (**38c**) com H₂O₂ (0,5 mol/L) e lutidina (1 mol/L), não pode ser observada nenhuma emissão significativa no espectrofluorímetro Varian nas condições mais sensíveis. A fim de verificar se havia emissão de luz, utilizou-se um instrumento com maior sensibilidade, o Luminômetro de Tubo Berthold, onde foram obtidas curvas cinéticas da intensidade de emissão. Estes perfis cinéticos mostram um decaimento rápido para diferentes concentrações de Lut (10 mmol/L – 1 mol/L) e altas concentrações de peróxido de hidrogênio ([H₂O₂] = 100 mmol/L) (Figura 32).

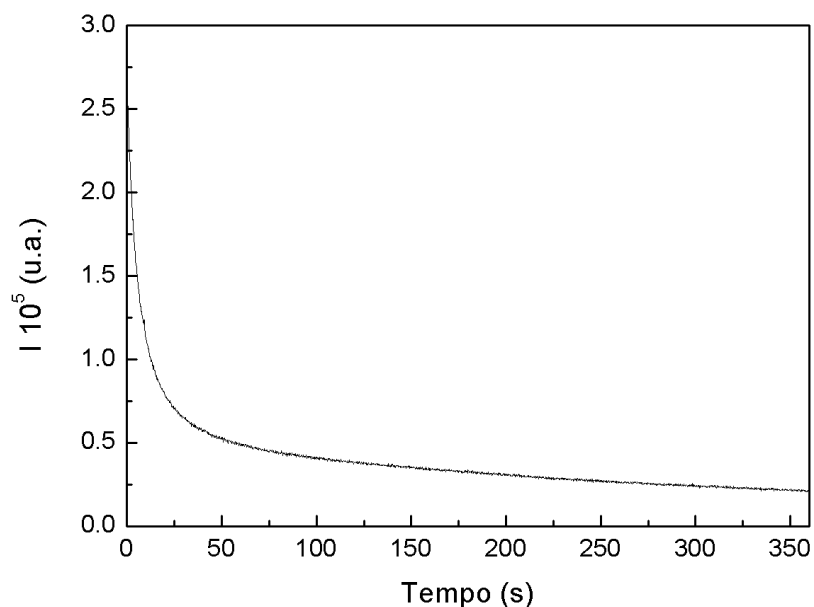
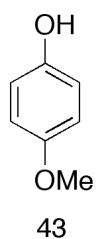


Figura 32: Emissão de luz proveniente da reação oxalato de bis(4-metóxfenila) (**38c**) com lutidina e peróxido de hidrogênio, na presença de DPA. [**38c**] = 0,10 mmol/L; [DPA] = 0,2 mmol/L; [H₂O₂] = 10 mmol/L, [Lut] = 1 mmol/L; Luminômetro de Tubo Berthold.

A fim de verificar se havia a formação do 4-metóxfenol (**43**) no decorrer da emissão de luz observada no luminômetro, optou-se por observar a saída do fenol em medidas de variação de absorção. Os espectros de absorção do éster **38c** e do fenol **43** permitiram a escolha de dois comprimentos de onda, em que apenas seria acompanhado o consumo do éster ($\lambda = 283$ e 320 nm) e em que há a maior absorbância corresponde ao fenol ($\lambda = 293$ e 305 nm) (Figura 33).



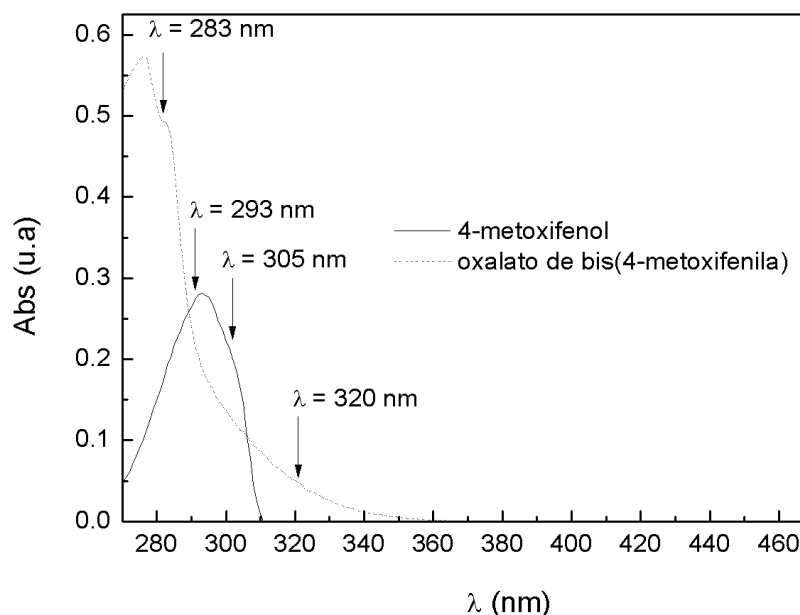


Figura 33: Espectros de absorção do 4-metóxfenol (**43**, 0,1 mmol/L) e do oxalato de bis(4-metoxifenila) (**38c**, 0,1 mmol/L) em acetato de etila.

Mesmo nas concentrações mais altas de lutidina e peróxido de hidrogênio, não foi observada variação significativa na absorbância da mistura de reação em 320 e 305 nm na escala de tempo (~30 s) na qual ocorre a emissão de luz nestas condições experimentais (Figura 34) e apenas com tempos de reação maiores que uma hora se pode verificar formação significativa do fenol **43**.

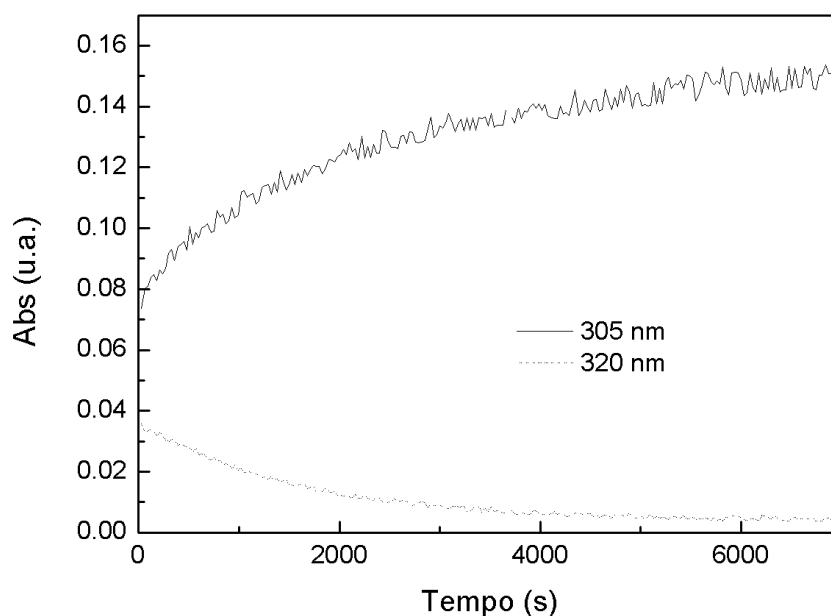


Figura 34: Variação de absorbância na reação de **38c** com lutidina e H_2O_2 . [**38c**] = 0,1 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [H_2O_2] = 1000 mmol/L.

Não foi observada nenhuma mudança na absorvância no período em que a emissão de luz é observada (dados não mostrados) ao se acompanhar a variação da absorção no sistema contendo fenol **43**, lutidina e peróxido de hidrogênio, mostrando que não havia a reação do fenol formado com H_2O_2 e lutidina.

Verificou-se então, que quando era adicionado peróxido de hidrogênio ao éster, na presença do ativador, uma emissão era observada (Figura 35). Entretanto, esta só podia ser observada no luminômetro, pois em experimentos utilizando equipamentos menos sensíveis nenhuma emissão podia ser vista. Ao adicionar apenas lutidina e ativador ao éster, não foi observada emissão significativa de luz (Figura 36).

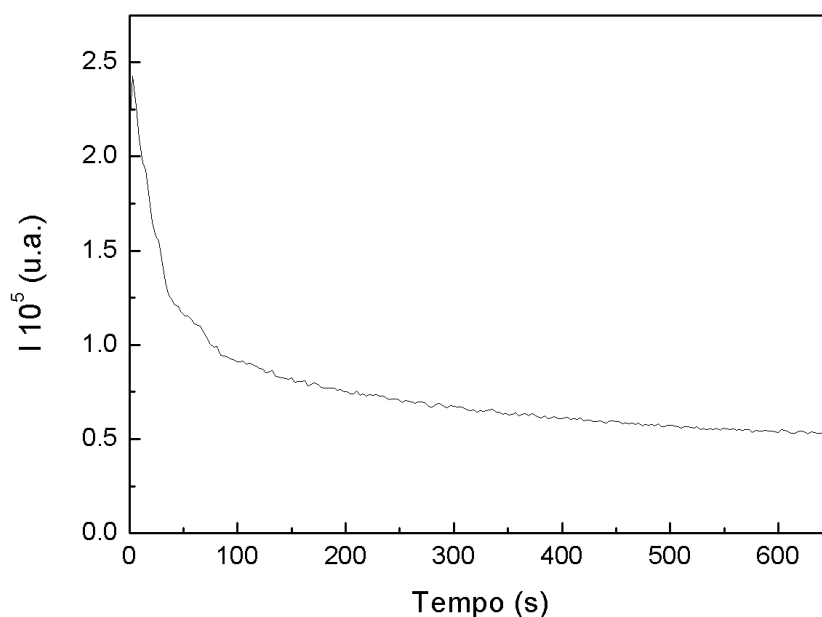


Figura 35: Emissão de luz proveniente da reação de oxalato de bis(4-metoxifenila) (**38c**) com lutidina e peróxido de hidrogênio, presença de DPA. [**38c**] = 0,1 mmol/L; [H_2O_2] = 100 mmol/L; [DPA] = 0,5 mmol/L.

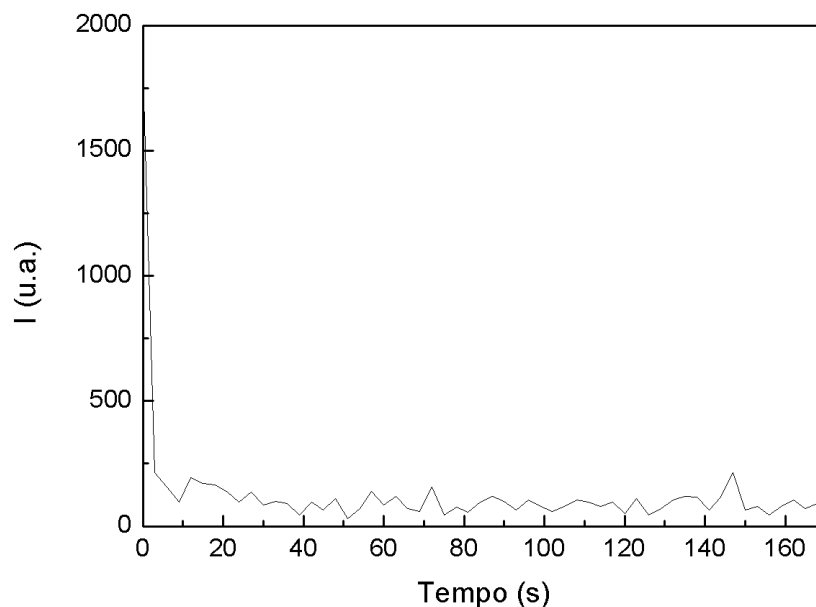


Figura 36: Emissão de luz proveniente da reação de oxalato de bis(4-metóxi-fenila) (**38c**) com peróxido de hidrogênio, na presença de DPA. $[38c] = 0,1 \text{ mmol/L}$; $[Lut] = 100 \text{ mmol/L}$; $[DPA] = 0,5 \text{ mmol/L}$.

Nenhuma mudança significativa da absorbância pode ser observada na presença de somente lutidina (Figura 37) ou somente peróxido de hidrogênio (Figura 38).

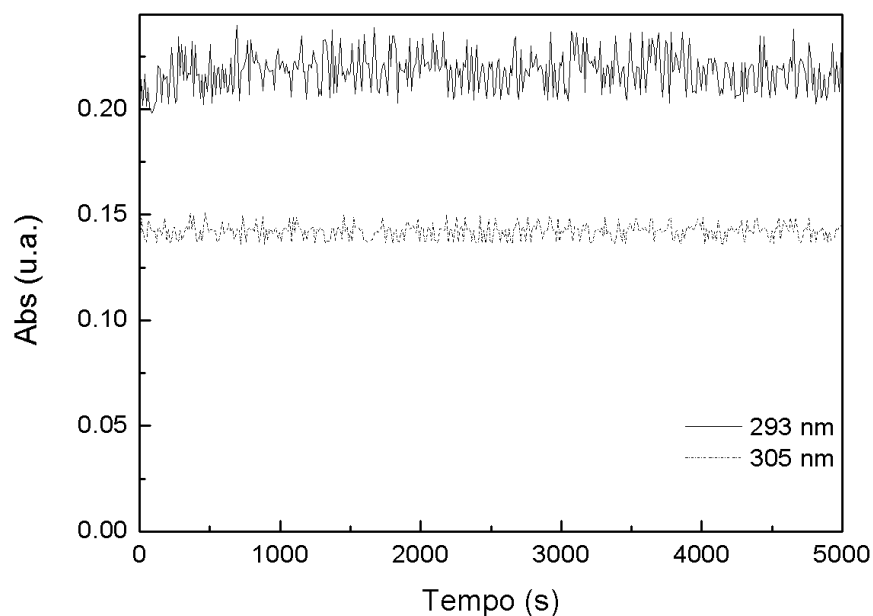


Figura 37: Variação de absorbância de **38c**, na presença de lutidina. $[38c] = 0,1 \text{ mmol/L}$; $[Lut] = 500 \text{ mol/L}$.

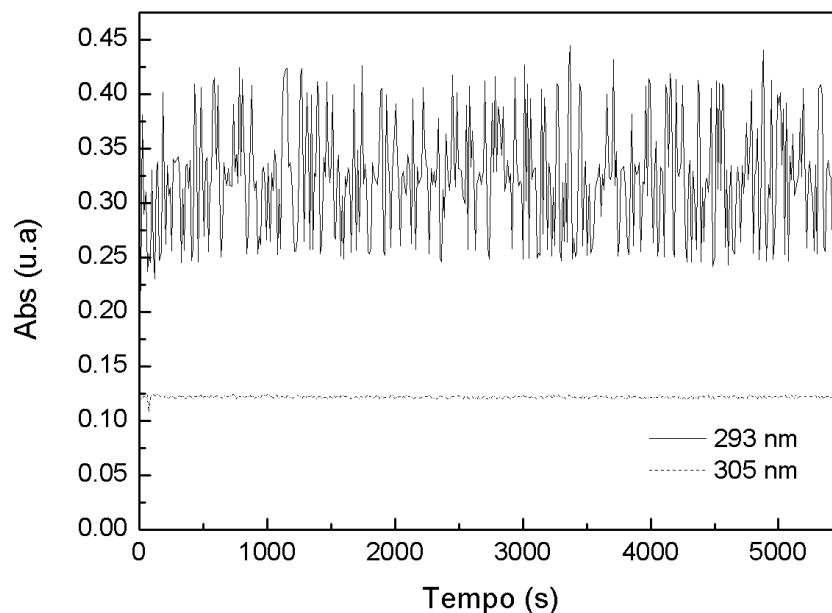


Figura 38: Variação de absorvância de **38c**, na presença de $[H_2O_2]$. $[38c] = 0,1 \text{ mmol/L}$; $[H_2O_2] = 500 \text{ mmol/L}$.

3.4.3.3 Estudo das propriedades de quimiluminescência dos ésteres **39a-39c** na presença de lutidina: Dependência com a concentração da lutidina

Foram realizados estudos cinéticos com o oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) e a curva obtida pode ser ajustada com uma soma de funções exponenciais, apresentando a constante de velocidade de decaimento k_{obs1} e a constante de velocidade de subida k_{obs2} . A constante de decaimento k_{obs1} apresenta um aumento com a concentração de lutidina (Tabela 29), podendo ser obtida uma dependência linear em baixas concentrações com constante bimolecular $k_1 = 0,65 \pm 0,06 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 39). Em concentrações mais altas da base, a curva apresenta uma aparente região de saturação (Figura 39). Para as medidas em absorção do fenol liberado, a constante de velocidade bimolecular obtida ($k_1 = 0,71 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mostrou-se similar às obtidas nos experimentos de emissão. A constante de velocidade de subida k_{obs2} apenas pode ser obtida em $[Lut] < 100 \text{ mmol/L}$, onde a região de subida inicial da curva cinética apresenta mais pontos, e apresenta uma dependência linear com a concentração de base, com uma constante $k_2 = 2,24 \pm 0,05 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Experimentos similares com o oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**) mostraram um aumento de k_{obs1} com a concentração de lutidina (Tabela 29) e uma aparente curva de saturação para a constante de decaimento k_{obs1} (Figura 40). Para $[Lut] < 200$

mmol/L, a dependência era linear, com uma constante bimolecular $k_1 = 0,0011 \pm 0,0001 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A qualidade do grupo de saída é evidenciada pela constante de velocidade, que neste caso é duas ordens de magnitude menor que a do composto **39b**. Não foi possível ajustar a subida da curva devido a esta apresentar poucos pontos, o que dificulta o ajuste.

Tabela 29: Efeito da concentração de lutidina sobre a constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ e constante de subida $k_{\text{obs}2}$ da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação de fenol observada por absorção ($\lambda = 328 \text{ nm}$) na reação do oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) e oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**) com peróxido de hidrogênio.

[Lut] (mM)	$k_{\text{obs}1} \times 10^1 (\text{s}^{-1})^a$	$k_{\text{obs}2} \times 10^1 (\text{s}^{-1})^a$	$k_{\text{obs}1} \times 10^1 (\text{s}^{-1})^b$	$\phi_s \times 10^6 (\text{E/mol})^a$	$k_{\text{obs}1} \times 10^4 (\text{s}^{-1})^c$
1000	3,1±0,1	^d	4,3±0,1	1,15±0,09	7,1±0,4
500	2,40±0,03	^d	2,66±0,02	2,5±0,4	4,9±0,8
200	1,41±0,02	^d	1,56±0,08	6±1	2,7±0,9
100	0,88±0,04	3,6±0,2	0,8±0,1	7,3±0,3	1,6±0,6
70	---	---	---	---	1,4±0,4
50	0,52±0,08	2,5±0,2	0,47±0,09	16±2	0,7±0,1
20	0,19±0,01	1,9±0,2	0,31±0,05	43±1	---
10	0,13±0,01	1,6±0,1	---	66±8	---

^a Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L, ^b Absorção: [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L, ^c Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39c**] = 0,1 mmol/L ^d Não foi observada curva de subida.

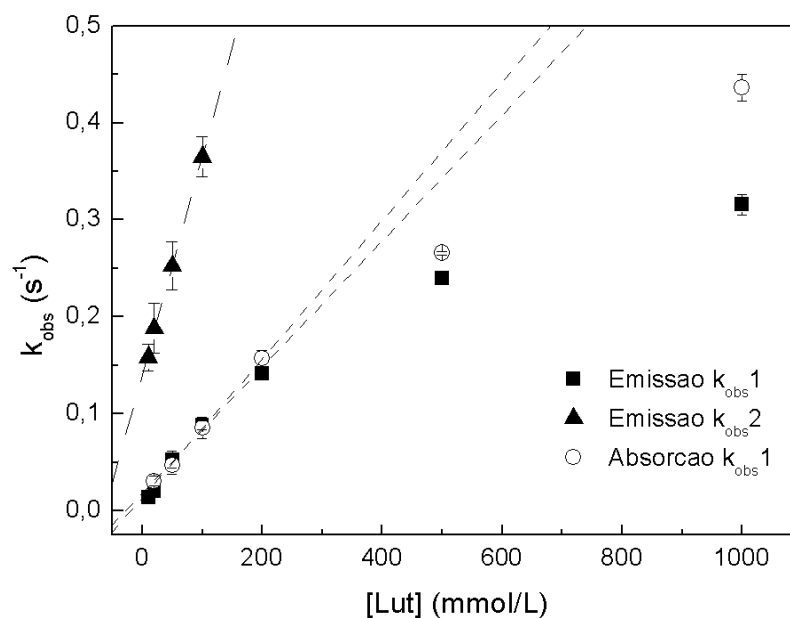


Figura 39: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) com a concentração de lutidina. Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L,^b Absorção: [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L.

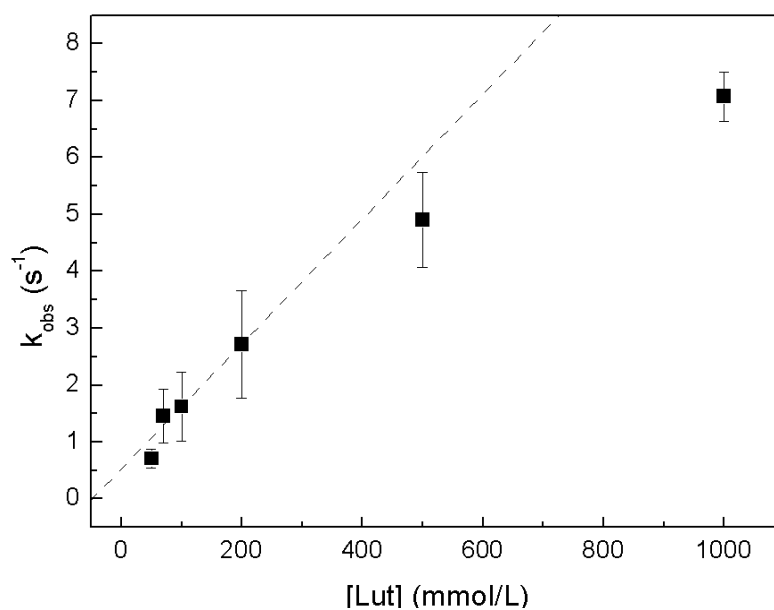


Figura 40: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metilfenila) com a concentração de lutidina. Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39c**] = 0,1 mmol/L.

A constante de velocidade de decaimento $k_{\text{obs}1}$, para a reação de **39a** com lutidina e peróxido de hidrogênio aumentou com a concentração de base (Tabela 30), apresentando dependência linear em $[\text{Lut}] < 200 \text{ mmol/L}$ e uma aparente curva de saturação em concentrações mais altas de base (Figura 42). Esta dependência linear mostrou uma constante bimolecular $k_1 = 0,66 \pm 0,04 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e uma constante de velocidade similar foi obtida nas medidas de absorção ($k_1 = 0,7 \pm 0,2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). A constante de subida $k_{\text{obs}2}$ pode ser observada em baixas concentrações de base, e mostra um aumento com a concentração da base, apresentando uma dependência linear, com uma constante bimolecular $k_1 = 1,1 \pm 0,4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 42). Os espectros de absorção do oxalato de 3-nitrofenila-4-metilfenila e do 4-metilfenol mostraram uma sobreposição e não foi possível acompanhar a liberação do fenol neste caso (Figura 41).

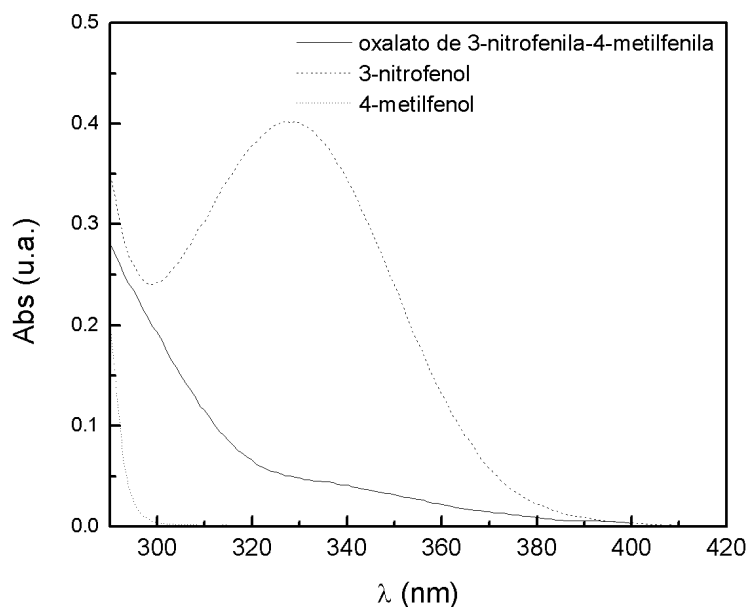


Figura 41: Espectro de absorção do oxalato bis(4-metilfenila) (0,1 mmol/L) (**39c**) e do 4-metilfenol (0,2 mmol/L), em acetato de etila.

Tabela 30: Efeito da concentração de lutidina sobre a constante de decaimento k_{obs1} e constante de subida k_{obs2} da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação de fenol observada por absorção ($\lambda = 328$ nm) na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**) com peróxido de hidrogênio.

[Lut] (mM)	$k_{obs1} \times 10^1$ (s^{-1}) ^a	$k_{obs2} \times 10^1$ (s^{-1}) ^a	$k_{obs1} \times 10^1$ (s^{-1}) ^b	$\phi_s \times 10^6$ (E/mol) ^a
1000	2,52 ± 0,3	^c	3,5 ± 0,5	1,3 ± 0,3
500	2,1 ± 0,1	^c	3,2 ± 0,1	2,06 ± 0,09
200	1,56 ± 0,09	5,1 ± 0,8	1,7 ± 0,1	3,8 ± 0,7
100	1,02 ± 0,03	3,3 ± 0,8	1,5 ± 0,2	6,9 ± 0,5
50	0,61 ± 0,04	4 ± 1	0,70 ± 0,07	11,6 ± 0,6
20	0,27 ± 0,01	3,0 ± 0,4	0,45 ± 0,02	31 ± 2
10	0,21 ± 0,01	2,6 ± 0,4	0,30 ± 0,04	44 ± 3

^a Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39a**] = 0,1 mmol/L, ^b Absorção: [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39a**] = 0,1 mmol/L, ^c Não foi observada curva de subida.

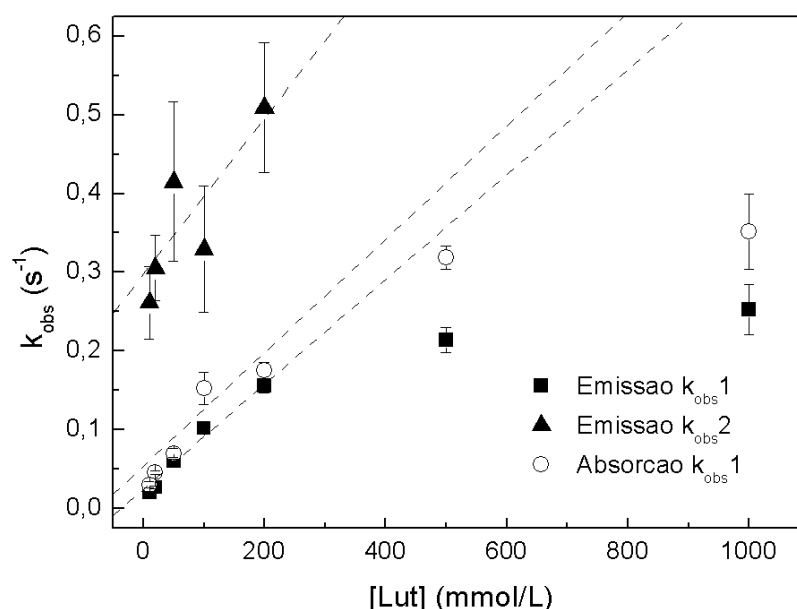


Figura 42: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção ($\lambda = 328$ nm) com a concentração de lutidina na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**) com peróxido de hidrogênio. Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39a**] = 0,1 mmol/L; Absorção: [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39a**] = 0,1 mmol/L.

Em relação à variação do rendimento quântico com a concentração de lutidina, foi observado um comportamento semelhante ao observado aos ésteres anteriormente estudados, mostrando uma diminuição de ϕ_s (Figura 43).

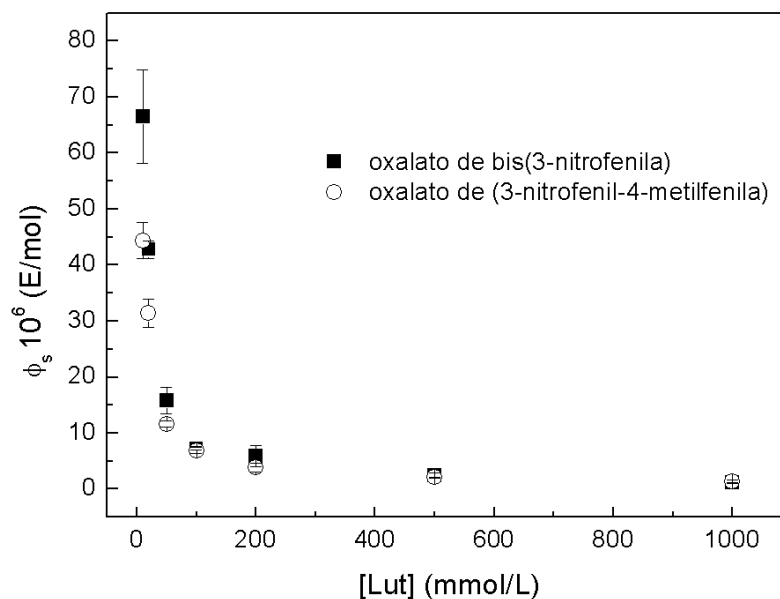


Figura 43: Dependência do rendimento quântico (ϕ_s) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) e oxalato de (3-nitrofenil-4-metilfenila) (**39a**) com a concentração de lutidina. [DPA] = 1 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39a**] = 0,1 mmol/L; DPA] = 1 mmol/L, [H₂O₂] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L.

3.4.3.4 Estudo das propriedades de quimiluminescência do éster **42** na presença de lutidina: Dependência com a concentração da lutidina

Para estudos cinéticos com ésteres oxálicos assimétricos, para os quais seria possível acompanhar a saída dos dois fenóis independentemente, os dois grupos de partida devem ter máximos de absorção distintos e bandas com um mínimo possível de sobreposição. A fim de escolher os melhores grupos de partida para esse propósito, foram feitos espectros de absorção de diversos fenóis. O 3-nitrofenol foi o primeiro a ser escolhido, por apresentar uma banda de absorção bem distinta e com um máximo de absorção ($\lambda_{\text{max}} = 330$ nm), deslocado para o vermelho em relação a outros fenóis. O resto fenólico do outro grupo de partida deve possuir espectro de absorção consideravelmente deslocado em relação a esta banda. Dentre os

compostos testados o 2,4,6-triclorofenol, 2,4-diclorofenol, 3,4-diclorofenol e 4-clorofenol foram os que apresentaram máximo de absorção por volta de 295 nm, com pouca sobreposição entre as bandas do 3-nitrofenol e dos cloro-fenóis correspondentes, o que ideal para o acompanhamento da saída independente dos grupos por medidas de absorção (Figura 44).

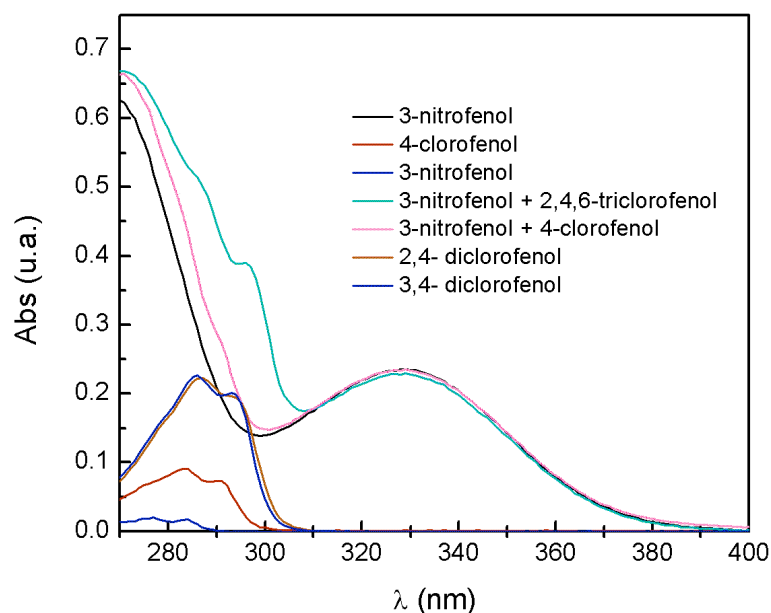


Figura 44: Espectros de absorção de fenóis (0,2 mmol/L) em acetato de etila.

Com base nos espectros de absorção dos vários fenóis obtidos, decidiu-se sintetizar ésteres oxálicos contendo um substituinte 3-nitrofenila e outro contendo um fenol cloro-substituído. O primeiro éster assimétrico sintetizado foi oxalato de 2,4,6-triclorofenila-3-nitrofenila (**41**). Porém, devido ao fato deste possuir bons grupos de partida, o que o torna muito reativo, o espectro de absorção do éster **41** indicou a presença de altas concentrações dos respectivos fenóis (Figura 45). Foram feitas diversas tentativas de purificação do produto por recristalização, entretanto também o produto recristalizado apresentava um espectro que indicava a presença principal dos respectivos fenóis.

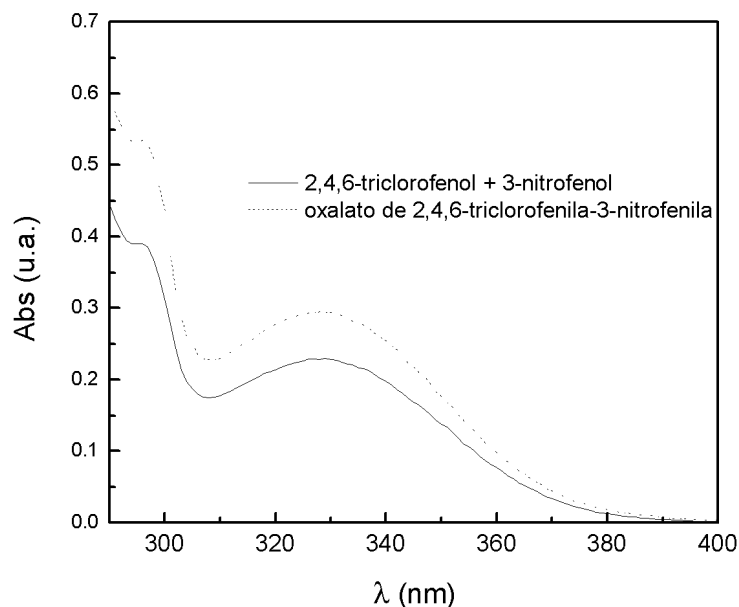


Figura 45: Espectro de absorção do produto obtido nas tentativas de síntese do oxalato de 2,4,6-triclorofenila-3-nitrofenila (**41**) e da mistura de 2,4,6-triclorofenol e 3-nitrofenol.

Optou-se então pela síntese do oxalato de 2,4-diclorofenila-3-nitrofenila (**42**) e o éster foi obtido como um sólido. Seu espectro de absorção não apresentava as bandas de fenol (Figura 46) e o éster **42** pode ser purificado adequadamente por recristalização de acetonitrila.

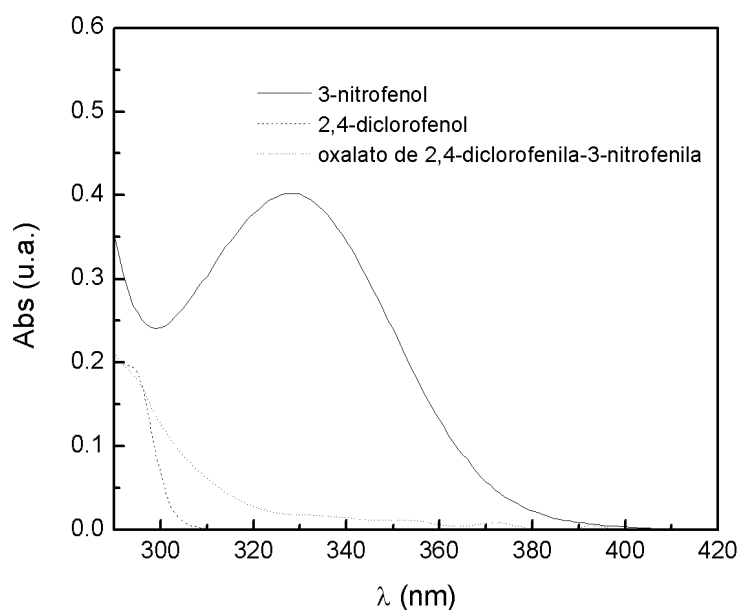


Figura 46: Espectro de absorção do oxalato de 2,4-diclorofenila-3-nitrofenila (0,1 mmol/L) (**42**), 2,4-diclorofenol e 3-nitrofenol (0,2 mmol/L), em acetato de etila.

Foram realizados experimentos cinéticos da intensidade de emissão da reação peróxi-oxalato com **42**, Lut, DPA e H₂O₂. Não foi observada reação do éster oxálico somente com lutidina ou éster oxálico e peróxido de hidrogênio, indicando que não há substituição nucleofílica.

Nos estudos cinéticos com o oxalato de 2,4-diclorofenila-3-nitrofenila (**42**), a partir dos perfis de absorção de luz obtidos variando-se a [Lut] puderam-se obter as constantes de velocidade observadas (k_{obs1a} ($\lambda = 293\text{nm}$) e k_{obs1b} ($\lambda = 330\text{nm}$)) e, para emissão de luz, a constante de velocidade k_{obs1a} (Tabela 31). As constantes de velocidade apresentaram um aumento com a concentração de lutidina (Tabela 31), com dependência linear em $[Lut] < 100 \text{ mmol/L}$ (Figura 47). Em concentrações mais altas, pode ser observada uma curva da saturação. Obteve-se a constante de velocidade bimolecular $k_1 = 0,7 \pm 0,2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que observa a formação do 2,4-diclorofenol e $k_{1b} = 1,3 \pm 0,1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a qual expressa a saída do 3-nitrofenol. A partir das constantes de velocidade observadas, obtidas de medidas da intensidade de emissão, pode ser calculada a constante de velocidade bimolecular $k_1 = 1,7 \pm 0,2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 47).

Tabela 31: Efeito da concentração de lutidina sobre a constante de decaimento k_{obs1} da intensidade de emissão, e as constantes de formação dos fenóis observada por absorção na reação do oxalato de (2,4-diclorofenila-3-nitrofenila) (**42**) com peróxido de hidrogênio.

[Lut] (mM)	$k_{obs1a} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{obs1b} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{obs1} \text{ (s}^{-1}\text{)}^b$
20	0,019±0,003	0,025±0,006	0,039±0,001
50	0,062±0,004	0,08±0,01	0,11±0,01
75	0,086±0,007	0,11±0,02	0,123±0,006
100	0,09±0,01	0,14±0,01	0,19±0,02
250	0,12±0,02	0,16±0,01	0,28±0,04
1000	0,16±0,04	0,37±0,01	-----

^a Absorção: [H₂O₂] = 100 mmol/L; [**42**] = 0,1 mmol/L; ^b Emissão: [H₂O₂] = 100 mmol/L; [**42**] = 0,1 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

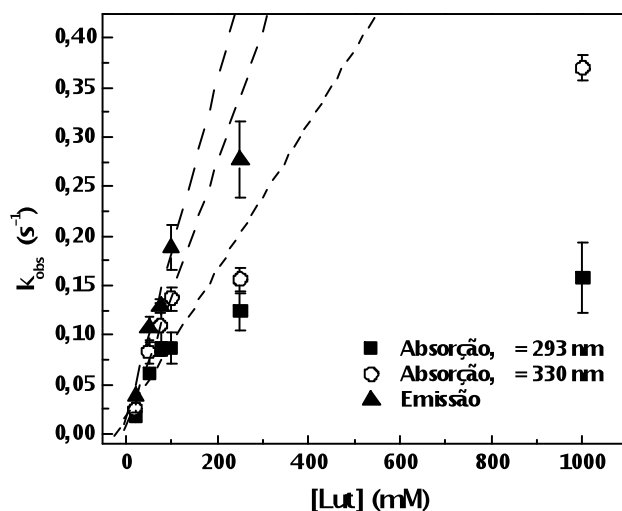


Figura 47: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) da intensidade de emissão e as constantes de formação dos fenóis observada por absorção com a concentração de lutidina na reação do oxalato de 2,4-diclorofenila-3-nitrofenila (**42**) com peróxido de hidrogênio. Absorção: $[H_2O_2] = 100$ mmol/L; $[42] = 0,1$ mmol/L; ^b Emissão: $[H_2O_2] = 100$ mmol/L; $[42] = 0,1$ mmol/L; $[DPA] = 1$ mmol/L.

3.4.3.5 Estudo das propriedades de quimiluminescência do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) na presença de lutidina: Dependência com peróxido de hidrogênio

Nos experimentos cinéticos da intensidade de emissão da reação peróxi-oxalato com TCPO na presença de lutidina, variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio, a constante de velocidade da curva de decaimento da emissão (k_{obs1}) e a constante de velocidade de formação do 2,4,6-triclorofenol apresenta um aumento com a concentração de H_2O_2 (Tabela 32). Da regressão linear traçada pode-se obter, nos experimentos de emissão a constante bimolecular $k_1 = (0,23 \pm 0,01)$ L mol⁻¹ s⁻¹, e em absorção $k_1 = 0,2213 \pm 0,0007$ L mol⁻¹ s⁻¹ (Figura 48). Nos experimentos de emissão não foi possível ajustar a curva de subida, por esta apresentar poucos pontos. A constante de velocidade k_{obs2} obtida nos experimentos de absorção, mostra uma leve diminuição em concentrações maiores de peróxido de hidrogênio (Figura 48).

Tabela 32: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento k_{obs1} da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação do fenol observada por absorção na reação do oxalato de bis(2,4,6 triclorofenila) com lutidina.

$[H_2O_2]$ (mM)	$k_{obs1} \times 10^{-2} (s^{-1})^a$	$\phi_s \times 10^{-4} E \text{ mol}^{-1a}$	$k_{obs1} \times 10^{-2} (s^{-1})^b$	$k_{obs2} \times 10^{-4} (s^{-1})^b$
1000	23 ± 1	$2,2 \pm 0,3$	--	--
500	12 ± 1	$0,76 \pm 0,04$	$11,24 \pm 0,02$	$10,0 \pm 0,3$
200	$4,7 \pm 0,3$	$0,40 \pm 0,03$	$4,37 \pm 0,02$	13 ± 1
100	$2,2 \pm 0,1$	$0,34 \pm 0,01$	$2,63 \pm 0,09$	$15,0 \pm 0,8$
75	$1,5 \pm 0,1$	$0,340 \pm 0,005$	$2,03 \pm 0,06$	$15,9 \pm 0,6$
50	$0,9 \pm 0,2$	$0,375 \pm 0,008$	$1,41 \pm 0,07$	$18,2 \pm 0,8$
35	$0,7 \pm 0,1$	$0,260 \pm 0,008$	$0,88 \pm 0,05$	$22,7 \pm 0,9$
20	$0,4 \pm 0,1$	$0,247 \pm 0,008$	$0,72 \pm 0,05$	$28,1 \pm 0,1$
10	$0,2 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,05$	--	--

^aEmissão: [TCPO] = 0,10 mmol/L; [Lut] 200 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L. ^bAbsorção: [TCPO] = 0,10 mmol/L; [Lut] 200 mmol/L.

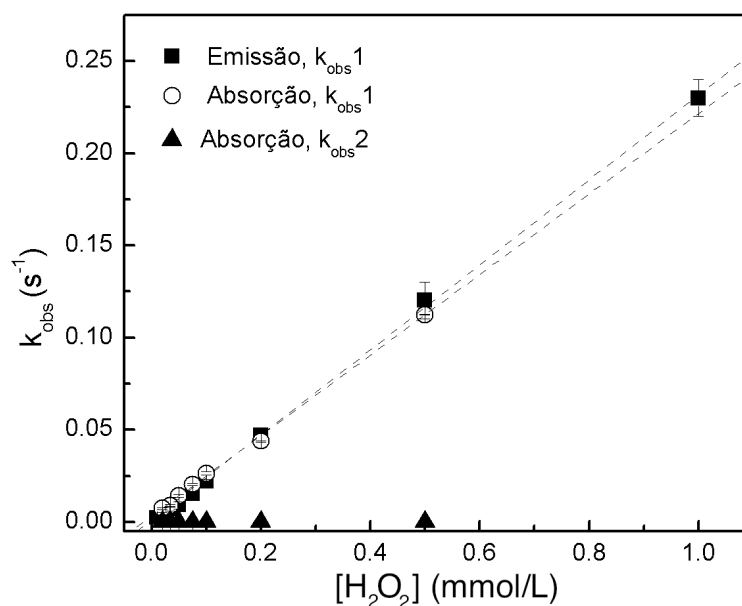


Figura 48: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) da intensidade de emissão e da constante de formação de fenol, observada por absorção, com a concentração de H_2O_2 na reação do oxalato de bis-(2,4,6-triclorofenila) com lutidina. Emissão: [TCPO] = 0,10 mmol/L; [Lut] 200 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L. Absorção: [TCPO] = 0,10 mmol/L; [Lut] 200 mmol/L.

Em relação à dependência do rendimento quântico com a variação da concentração de peróxido, diferentemente do observado no sistema com imidazol¹⁶², no sistema com lutidina há um aumento do rendimento quântico com a concentração da lutidina, podendo indicar um favorecimento da per-hidrólise em relação à hidrólise (que ocorre devido a mínima presença de água no meio), que não levaria à emissão de luz, com o aumento na concentração de H₂O₂ (Figura 49).

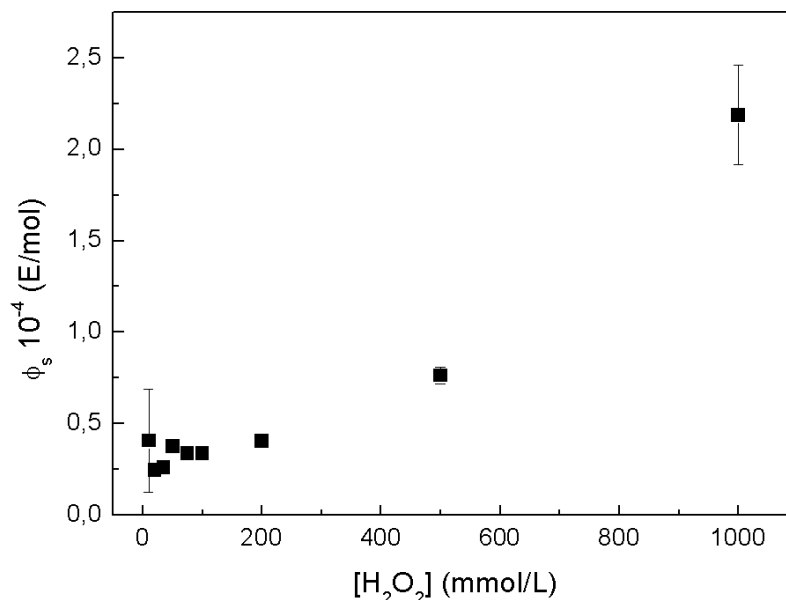


Figura 49: Dependência do rendimento quântico (ϕ_s) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com a concentração de peróxido de hidrogênio. [TCPO] = 0,10 mmol/L; [Lut] 200 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

3.4.3.6 Estudo das propriedades de quimiluminescência dos ésteres **38a-c** na presença de lutidina: Dependência com peróxido de hidrogênio

Semelhantemente aos ensaios cinéticos realizados com TCPO, foram feitos experimentos com o oxalato de (4-metóxfenila-4-nitrofenila) (**38a**), mostrando que, tanto k_{obs1} quanto k_{obs1}' aumentam com a concentração de peróxido de hidrogênio (Tabela 33). As constantes de velocidades k_{obs1} e k_{obs1}' foram correlacionadas linearmente com a concentração de peróxido de hidrogênio, apresentando constantes bimoleculares $k_1 = (1,03 \pm 0,06) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_1' = (0,223 \pm 0,006) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente (Figura 50). Nos experimentos feitos em absorção, a constante de

velocidade $k_{\text{obs}1}$ mostra o aumento linear em toda faixa de concentração de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ estudada, apresentando, constante bimolecular $k_1 = 0,090 \pm 0,005 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Tabela 33: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ e $k_{\text{obs}1'}$ da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação do fenol observada por absorção ($\lambda = 328 \text{ nm}$) na reação do oxalato de (4-metoxifenila-4-nitrofenila) (**38a**) com lutidina.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$k_{\text{obs}1}(\text{s}^{-1})^{\text{a}}$	$k_{\text{obs}1'}(\text{s}^{-1})^{\text{a}}$	$\phi_s \times 10^5 (\text{E mol}^{-1})^{\text{a}}$	$k_{\text{obs}1}(\text{s}^{-1})^{\text{b}}$
1000	--	$0,22 \pm 0,02$	4 ± 1	$0,11 \pm 0,01$
500	$0,51 \pm 0,05$	$0,098 \pm 0,004$	$4,2 \pm 0,9$	$0,056 \pm 0,002$
200	$0,22 \pm 0,03$	$0,034 \pm 0,006$	$2,5 \pm 0,3$	$0,0189 \pm 0,0005$
100	$0,13 \pm 0,01$	$0,015 \pm 0,001$	$3,0 \pm 0,3$	$0,0095 \pm 0,0008$
50	$0,073 \pm 0,007$	$0,007 \pm 0,001$	$3,0 \pm 0,4$	$0,005 \pm 0,0009$
20	$0,0289 \pm 0,004$	$0,001 \pm 0,001$	3 ± 1	$0,00166 \pm 0,00003$
10	$0,0165 \pm 0,0004$	$0,0015 \pm 0,0002$	--	$0,000912 \pm 0,00004$
5	$0,0072 \pm 0,0002$	$0,00024 \pm 0,00003$	--	$0,00054 \pm 0,00004$

^a Emissão: [**38a**] = 0,10 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^b Absorção: [**38a**] = 0,10 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L.

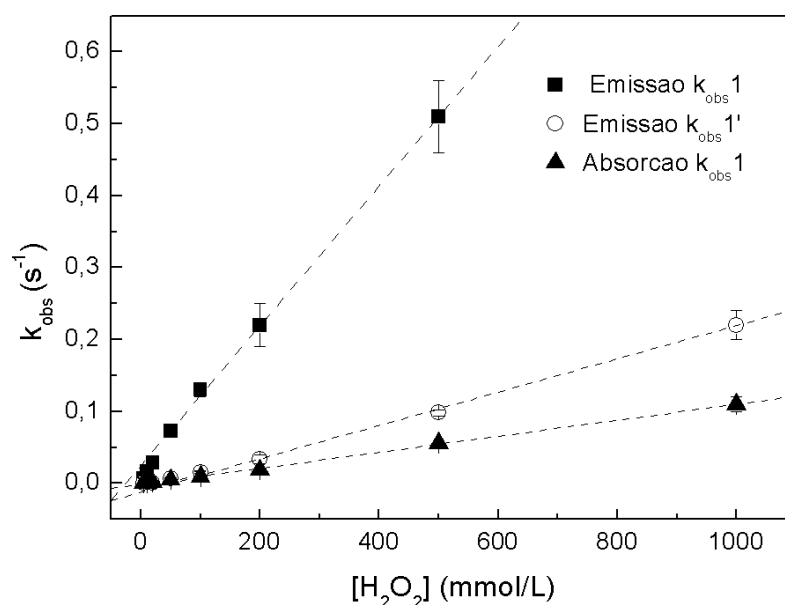


Figura 50: Dependência da constante de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção ($\lambda = 328 \text{ nm}$) na reação do oxalato de (4-metoxifenila-4-nitrofenila) (**38a**) com a concentração de H_2O_2 . Emissão: [**38a**] = 0,10 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^b Absorção: [**38a**] = 0,10 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L.

Com o oxalato de bis(4-nitrofenila) foram realizados experimentos variando-se a concentração H_2O_2 . Observou-se o aumento da constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ com o aumento da concentração de H_2O_2 (Tabela 34). A constante $k_{\text{obs}1}$ mostrou uma dependência linear com a concentração de H_2O_2 , com a constante bimolecular $k_1 = (0,56 \pm 0,02) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 51). A constante de velocidade de subida $k_{\text{obs}2}$ não apresenta dependência com a concentração de peróxido de hidrogênio, tendo valor médio de $0,48 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nas medidas em absorção, a constante de velocidade k_1 aumenta com $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (Tabela 29), apresentando uma dependência linear, com constante bimolecular $k_1 = (1,6 \pm 0,1) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 51).

Tabela 34: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ e de subida ($k_{\text{obs}2}$) da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação do fenol observada por absorção ($\lambda = 328 \text{ nm}$) na reação do oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**).

$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mM}$	$k_{\text{obs}1} (\text{s}^{-1})$	$k_{\text{obs}2} (\text{s}^{-1})$	$\phi_s \times 10^5 (\text{E mol}^{-1})$	$k_{\text{obs}1} (\text{s}^{-1})$
1000	$0,58 \pm 0,07$	--	7 ± 1	$0,68 \pm 0,05$
500	$0,308 \pm 0,008$	--	6 ± 2	$0,331 \pm 0,005$
200	$0,166 \pm 0,004$	--	$4,6 \pm 0,7$	$0,31 \pm 0,05$
100	$0,093 \pm 0,002$	$0,47 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,2$
50	$0,045 \pm 0,004$	$0,47 \pm 0,07$	$3,6 \pm 0,1$	$0,0580 \pm 0,0008$
20	$0,0198 \pm 0,0009$	$0,47 \pm 0,06$	$3,9 \pm 0,6$	$0,029 \pm 0,001$
10	$0,014 \pm 0,005$	$0,5 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,3$	$0,0135 \pm 0,002$

^a Emissão: [**38b**] = 0,10 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; ^b Absorção: [**38b**] = 0,10 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L.

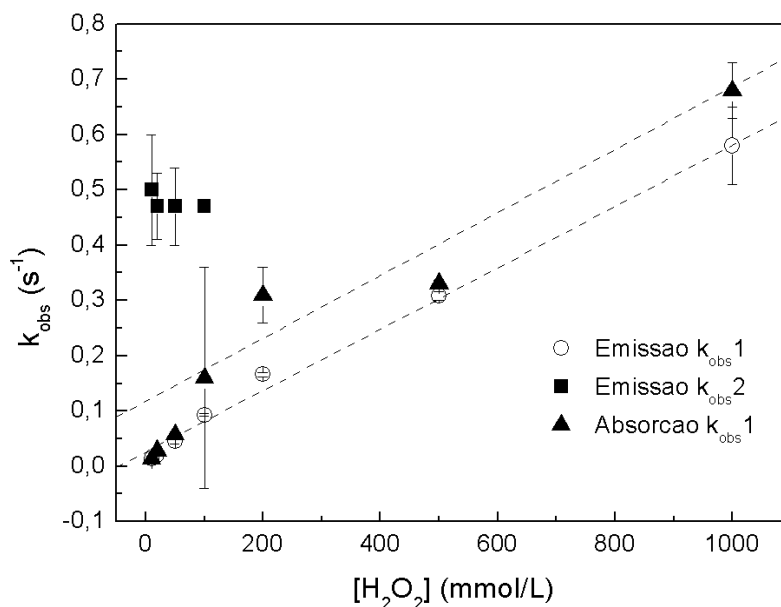


Figura 51: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção ($\lambda = 328$ nm) na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila), com a concentração de peróxido de hidrogênio Emissão: $[38b] = 0,10$ mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; Absorção: $[38b] = 0,10$ mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L.

Em relação à dependência do rendimento quântico com a variação da concentração de peróxido, diferentemente do observado no sistema com TCPO, não há variação significativa para o oxalato de (4-metóxiifenila-4-nitrofenila) (**38a**) e para o oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**) (Figura 52).

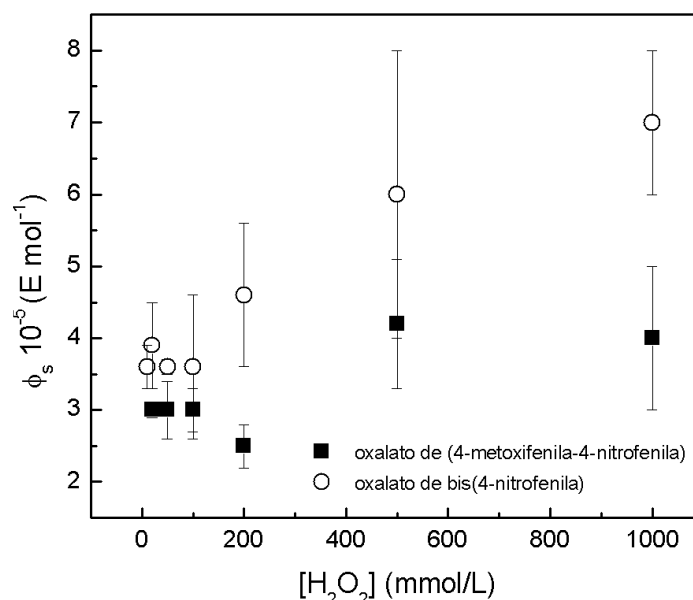


Figura 52: Dependência do rendimento quântico (ϕ_s) com a concentração de peróxido de hidrogênio, com o oxalato de (4-nitrofenila-4-metoxifenila) (**38a**) e oxalato de bis(4-nitrofenila) (**38b**), nas condições padrões. Em ambos os casos, o rendimento quântico não mostra variação significativa. : **[38a]** = 0,10 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; **[38b]** = 0,10 mmol/L; [Lut] = 100 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

3.4.3.7 Estudo das propriedades de quimiluminescência dos ésteres **39a-c** na presença de lutidina: Dependência com a concentração de peróxido de hidrogênio

A reação com o oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) mostra uma constante de decaimento na curva de emissão (k_{obs1}) e uma constante de velocidade de formação do 3-nitrofenol (k_{obs1}) (Tabela 35) que apresentam dependência linear com a $[H_2O_2]$, levando às seguintes constantes bimoleculares: nos experimentos de emissão, $k_1 = 0,40 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e nos experimentos de absorção, $k_1 = 0,80 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 53). A constante de velocidade de subida k_{obs2} (apenas observada em baixas concentrações de peróxido de hidrogênio) não mostra variação significativa com a $[H_2O_2]$, apresentando valor médio $k_{obs2} = 0,35 \text{ s}^{-1}$, uma indicação de que o peróxido de hidrogênio não está envolvido nesta etapa e que esta é uma reação assistida apenas por lutidina. Estudos cinéticos com o oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**) mostram uma constante de velocidade de decaimento k_{obs1} que aumenta com

concentração de H_2O_2 (Tabela 35), apresentando dependência linear com a constante bimolecular $k_1 = 0,0036 \pm 0,0004 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 54), duas ordens de magnitude menor que a constante observada para o oxalato de bis(3-nitrofenila), o que pode ser explicado pelo 4-metilfenol ser um pior grupo de partida do que o derivado 3-nitro substituído.

Tabela 35: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ e constante de subida $k_{\text{obs}2}$ da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação de fenol observada por absorção ($\lambda = 328 \text{ nm}$) na reação do oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) e oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**).

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$k_{\text{obs}1} \times 10^1 (\text{s}^{-1})^{\text{a}}$	$k_{\text{obs}2} \times 10^1 (\text{s}^{-1})^{\text{a}}$	$k_{\text{obs}1} \times 10^1 (\text{s}^{-1})^{\text{b}}$	$\phi_s \times 10^6 (\text{E/mol})^{\text{a}}$	$k_{\text{obs}1} \times 10^4 (\text{s}^{-1})^{\text{c}}$
1000	4,5±0,7	d	8±1	8±2	53±4
500	2,65±0,06	d	3,8±0,4	5,9±0,9	16±2
200	1,31±0,1	d	1,5±0,1	6,2±0,9	4,2±0,7
100	0,91±0,03	3,0±0,3	0,89±0,07	4,72±0,1	1,40±0,05
70	---	---	---		1,2±0,3
50	0,43±0,03	4,0±0,7	0,49±0,03	4,7±0,1	0,5±0,1
20	0,21±0,01	3,57±0,06	0,19±0,05	10,3±0,5	---
10	0,10±0,01	3,5±0,3	0,01±0,01	8,51±0,9	---

^a Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [Lut] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L, ^b Absorção: [Lut] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L, ^c Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [Lut] = 100 mmol/L, [**39c**] = 0,1 mmol/L ^d Não foi observada curva de subida.

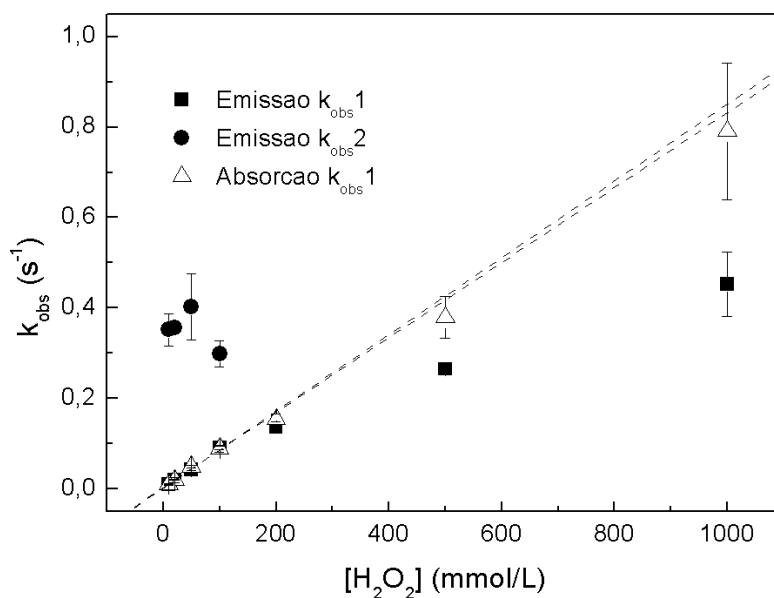


Figura 53: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção na reação oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) com a concentração de peróxido de hidrogênio. Emissão: [DPA] = 1 mmol/L, [Lut] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L,^b Absorção: [Lut] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L.

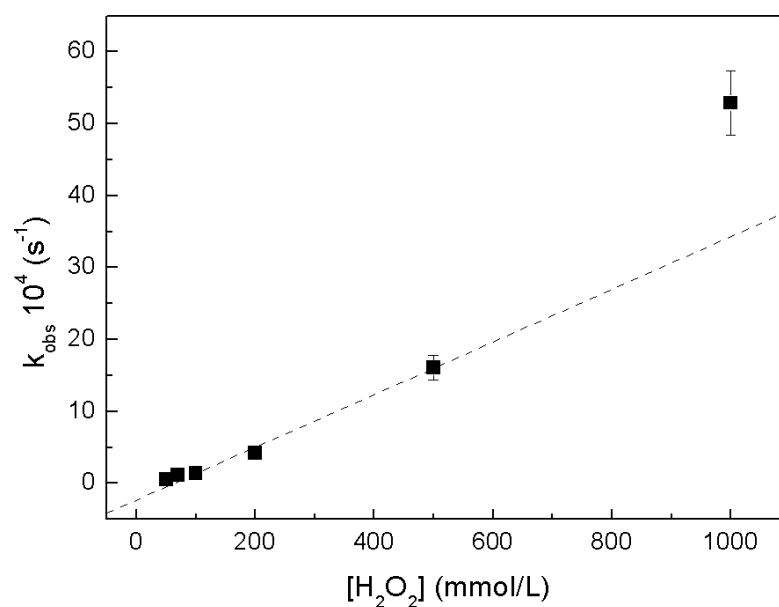


Figura 54: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(4-metilfenila) (**39c**) com a concentração de peróxido de hidrogênio. [DPA] = 1 mmol/L, [Lut] = 100 mmol/L, [**39c**] = 0,1 mmol/L.

Para a dependência da constante de velocidade $k_{\text{obs}1}$ com $[\text{H}_2\text{O}_2]$, na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**) (Tabela 36), uma constante de velocidade bimolecular $k_1 = 0,46 \pm 0,03 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ foi obtida nos experimentos de emissão; nos experimentos de absorção esta constante corresponde a $k_1 = 0,63 \pm 0,01 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 55). Para $[\text{H}_2\text{O}_2] < 100 \text{ mmol/L}$ também foi observada uma constante de subida $k_{\text{obs}2}$, que não mostra variação significativa com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (Tabela 36), com valor médio $k_{\text{obs}2} = 0,39 \text{ s}^{-1}$, que indica que, no passo correspondente a esta constante, o peróxido de hidrogênio não participa. O rendimento quântico ϕ_s não mostrou dependência com $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (Figura 56).

Tabela 36: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ e constante de subida $k_{\text{obs}2}$ da intensidade de emissão, o rendimento quântico singlete (ϕ_s) e a constante de formação de fenol observada por absorção ($\lambda = 328 \text{ nm}$) na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**).

$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mol/L)}$	$k_{\text{obs}1} \times 10^1 \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{\text{obs}2} \times 10^1 \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{\text{obs}1} \times 10^1 \text{ (s}^{-1}\text{)}^b$	$\phi_s \times 10^6 \text{ (E/mol)}^a$
1000	4,3±0,3	c	6,8±0,9	6±1
500	2,9±0,2	c	3,7±0,3	7±1
200	1,66±0,05	4,3±0,4	2,02±0,09	7,7±0,8
100	1,2±0,2	2,6±0,6	1,13±0,09	6,0±0,3
50	0,61±0,02	4±1	0,6±0,1	6,04±0,07
20	0,283±0,007	4±1	0,5±0,1	6,0±0,4
10	0,16±0,02	4±1	---	5,2±0,9

^a Emissão: $[\text{DPA}] = 1 \text{ mmol/L}$, $[\text{Lut}] = 100 \text{ mmol/L}$, $[\text{39a}] = 0,1 \text{ mmol/L}$, ^b Absorção: $[\text{Lut}] = 100 \text{ mmol/L}$, $[\text{39a}] = 0,1 \text{ mmol/L}$, ^c Não foi observada curva de subida.

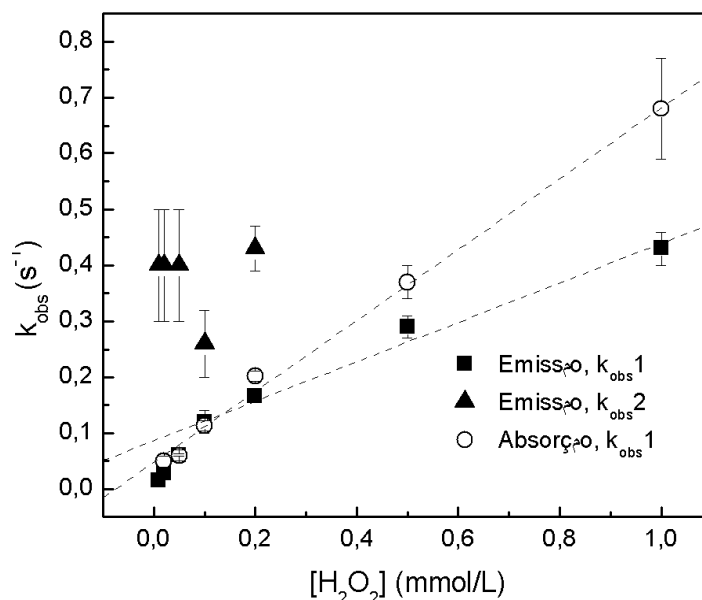


Figura 55: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) e de subida (k_{obs2}) da intensidade de emissão e a constante de formação de fenol observada por absorção ($\lambda = 328$ nm) na reação do oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**), com a concentração peróxido de hidrogênio. Emissão: [DPA] = 1 mM, [Lut] = 100 mmol/L, [**39a**] = 0,1 mmol/L,^b Absorção: [Lut] = 100 mmol/L, [**39a**] = 0,1 mmol/L.

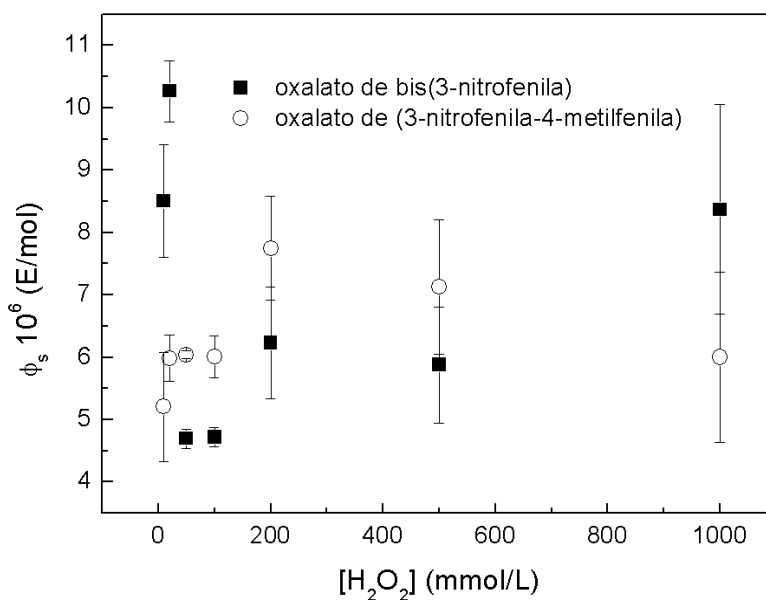


Figura 56: Dependência do rendimento quântico (ϕ_s) da intensidade de emissão na reação do oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) e oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (**39a**) com a concentração de peróxido de hidrogênio. [DPA] = 1 mmol/L, [Lut] = 100 mol/L, [**39a**] = 0,1 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L, [Lut] = 100 mmol/L, [**39b**] = 0,1 mmol/L.

3.4.3.8 Estudo das propriedades de quimiluminescência dos éster **42** na presença de lutidina: Dependência com peróxido de hidrogênio

Nos estudos cinéticos com o oxalato de 2,4-diclorofenila-3-nitrofenila (**42**), variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio, determinaram-se as constantes de velocidade observadas ($k_{\text{obs}1a}$ e $k_{\text{obs}1b}$) a partir de medidas de variação da absorbância (293 e 323 nm, respectivamente), e dos perfis da intensidade de emissão foram obtidos os valores de $k_{\text{obs}1a}$ (Tabela 37). As constantes de velocidade $k_{\text{obs}1a}$ e $k_{\text{obs}1b}$, obtidas em absorção apresentaram dependência linear com a concentração de peróxido de hidrogênio. A partir destas correlações obtiveram-se as constantes de velocidade $k_{1a} = 0,28 \pm 0,03 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{1b} = 0,54 \pm 0,06 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Da correlação linear entre a concentração de peróxido de hidrogênio e os valores de $k_{\text{obs}1}$, obtidos por medidas de emissão, calculou-se o valor da constante bimolecular de $k_1 = 0,64 \pm 0,006 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Figura 57). O rendimento quântico apresentou um aumento com a concentração de peróxido de hidrogênio (Figura 58).

Tabela 37: Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a constante de decaimento $k_{\text{obs}1}$ da intensidade de emissão, e as constantes de formação dos fenois observada por absorção na reação do oxalato de (2,4-diclorofenila-3-nitrofenila) (**42**).

[H ₂ O ₂] (mM)	$k_{\text{obs}1a} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{\text{obs}1b} \text{ (s}^{-1}\text{)}^a$	$k_{\text{obs}1} \text{ (s}^{-1}\text{)}^b$	$\phi_s 10^{-7} \text{ (E mol}^{-1}\text{)}^b$
10	--	--	$0,016 \pm 0,002$	$0,13 \pm 0,01$
20	$0,012 \pm 0,002$	$0,0089 \pm 0,0001$	--	--
50	$0,037 \pm 0,007$	$0,040 \pm 0,007$	$0,033 \pm 0,003$	$0,53 \pm 0,04$
75	$0,054 \pm 0,001$	$0,07 \pm 0,01$	--	--
100	--	$0,10 \pm 0,03$	$0,068 \pm 0,005$	$0,62 \pm 0,03$
250	$0,09 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,05$	--	--
500	--	--	$0,32 \pm 0,03$	$2,6 \pm 0,1$

^a Absorção: [Lut] = 100 mmol/L; [**42**] = 0,1 mmol/L; ^b Emissão: [Lut] = 100 mmol/L; [**42**] = 0,1 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

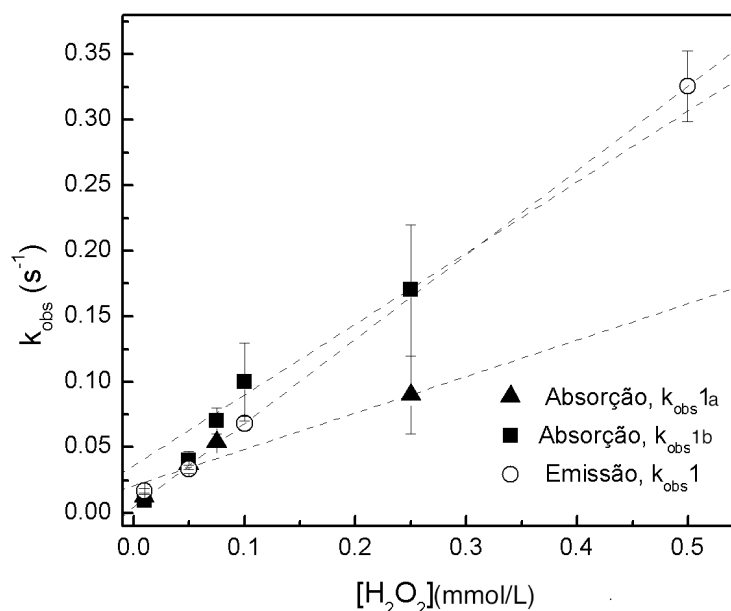


Figura 57: Dependência da constante de decaimento ($k_{\text{obs}1}$) da intensidade de emissão e as constantes de formação dos fenóis observada por absorção na reação do oxalato de 2,4-diclorofenila-3-nitrofenila (**42**), com a concentração de peróxido de hidrogênio. Absorção: [Lut] = 100 mmol/L; [**42**] = 0,1 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L; Emissão: [Lut] = 100 mmol/L; [**42**] = 0,1 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

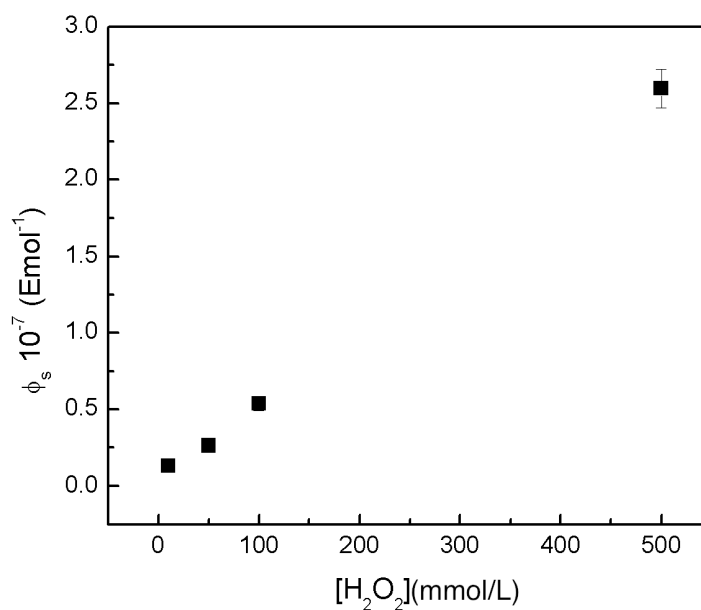


Figura 58: Dependência do rendimento quântico (ϕ_s) da intensidade de emissão na reação do oxalato de (2,4-diclorofenila-3-nitrofenila) (**42**), com a concentração de peróxido de hidrogênio. [Lut] = 100 mmol/L; [**42**] = 0,1 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L.

3.4.3.9 *Estudo das propriedades de quimiluminescência do oxalato de bis (2,4,6-triclorofenila): Dependência com a concentração do ativador*

O rendimento quântico de formação de estados excitados singlete na concentração infinita de ativador (ϕ_s) pode ser obtido a partir de uma relação duplo-recíproco $1/\phi_s$ vs. $1/[ACT]$, onde este parâmetro é o intercepto da correlação linear. Tal concentração infinita é uma condição hipotética, onde se assume que toda e qualquer molécula presente de 1,2-dioxetanona irá interagir com uma molécula de ACT, levando à decomposição do peróxido cíclico pelo mecanismo CIEEL. A partir das correlações lineares foram determinados os valores de $1/\phi_s^\infty = 5888 \pm 1644$ mol/E e $k_D/k_{CAT}\phi_s^\infty = 17,3 \pm 0,3$ mol/E (Tabela 38 e Figura 59).

Tabela 38: Efeito da concentração de 9,10-difenilantraceno sobre a constante de decaimento $k_{obs}1$ da intensidade de emissão e $1/\phi_s$ na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila).

[DPA] (mM)	$k_{obs}1$ (s^{-1})	$1/\phi_s$ (mol/E)
10	$0,040 \pm 0,004$	5495 ± 1691
5	$0,0430 \pm 0,0007$	6757 ± 726
1	$0,0458 \pm 0,0007$	25707 ± 166
0,5	$0,0446 \pm 0,0008$	43478 ± 3176
0,1	$0,037 \pm 0,003$	178253 ± 27866

[Lut] = 100 mmol/L; [H₂O₂] = 100 mmol/L; [TCPO] = 0,1 mmol/L.

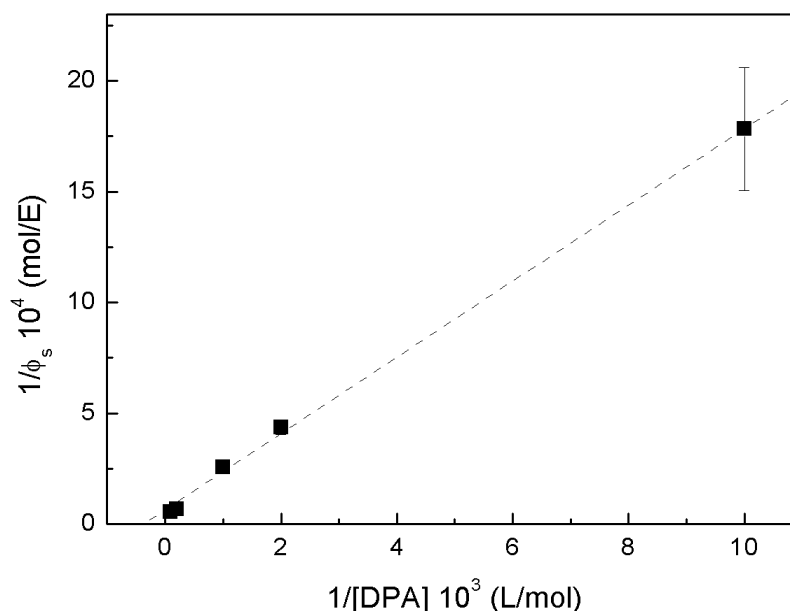
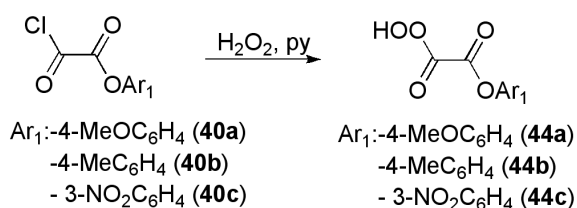


Figura 59: Duplo-recíproco do rendimento quântico ϕ_s em função da concentração dos ativadores ($1/\phi_s$ vs. $1/[DPA]$), na reação do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila). [Lut] = 100 mmol/L; $[H_2O_2]$ = 100 mmol/L; [TCPO] = 0,1 mmol/L.

3.4.4 Síntese e estudo dos derivados de O,O-hidrogênio monoperioxalato de arila

3.4.4.1 Síntese e caracterização

Para a síntese dos peroxiácidos, o monocloreto correspondente foi tratado com solução de peróxido de hidrogênio em éter e piridina, a -25°C (Equação 12) e o produto obtido foi conservado em solução de acetato de etila a -80°C . Os perácidos foram utilizados sem prévia purificação, tendo sua concentração determinada por ensaio iodométrico (Tabela 39).



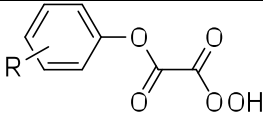
Equação 12

O derivado **44a** foi extensamente estudado por Silva¹³⁴ e não foi identificado por RMN de ^1H e ^{13}C . Apenas a caracterização por R_f foi feita.

Os derivados perácidos foram caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C e as atribuições efetuadas conforme resultados obtidos anteriormente no nosso grupo.^{132,134,146,163} Os espectros de RMN de ^1H de **44b** apresentaram o singlete em 2,22 ppm correspondente ao grupo metil e os dubletos em 7,15 ppm ($J = 8,5$ Hz) e 7,05 ppm ($J = 8,5$ Hz) correspondentes aos prótons aromáticos. O espectro de RMN de ^{13}C forneceu os sinais em 20,8 ppm correspondente ao grupo metila e 148,6 ppm, 136,8 ppm, 130,7 ppm, correspondentes ao anel aromático e 155,8 ppm e 157,7 ppm correspondentes aos carbonos carbonílicos.

O espectro de RMN de H de **44c** apresentou os multipletos em 7,20-7,21 ppm, 7,36-7,39 ppm, 7,71-7,72 ppm e 8,13-8,15 ppm, correspondentes aos prótons aromáticos. No deslocamento químico de 7,60 -7,62 ppm aparece outro multiplete, correspondente a uma impureza não identificada. O sinal largo que aparece em 6,72 ppm deve corresponder ao hidrogênio do peróxi-ácido (-OO-H). O espectro de RMN de ^{13}C forneceu os sinais em 152,3 ppm, 151,5 ppm, 130,7 ppm, 132,4 ppm, 129,2 ppm, 123,2 ppm e 116,7 ppm correspondentes ao anel aromático e 155,2 ppm e 157,8 ppm correspondentes às carbonilas.

Tabela 39: Preparação dos perácidos **44a-c**, rendimentos e caracterização obtida.

	Rendimento (%)	Solução obtida (mM)	Caracterização (Parte experimental)
4-OCH ₃ (44a)	26	14	6.9.32
4-CH ₃ (44b)	8	96	6.9.33
3-NO ₂ (44c)	1,5	46	6.9.34

3.4.4.2 Estudo das propriedades de quimiluminescência dos derivados de O,O-hidrogênio monoperóxoxalato de arila: Dependência com a concentração da lutidina

As propriedades quimiluminescentes de cada perácido foram estudadas pela reação desses compostos, catalisada por lutidina, na presença de DPA em acetato de etila anidro. Obtiveram-se curvas de decaimento de primeira ordem, cuja intensidade variou de acordo com a natureza do substituinte no anel aromático. O aumento da concentração de lutidina resultou em um aumento da constante de

velocidade de decaimento (Figura 60). O decaimento da intensidade de emissão de tais perfis temporais foi ajustado segundo uma equação mono-exponencial.

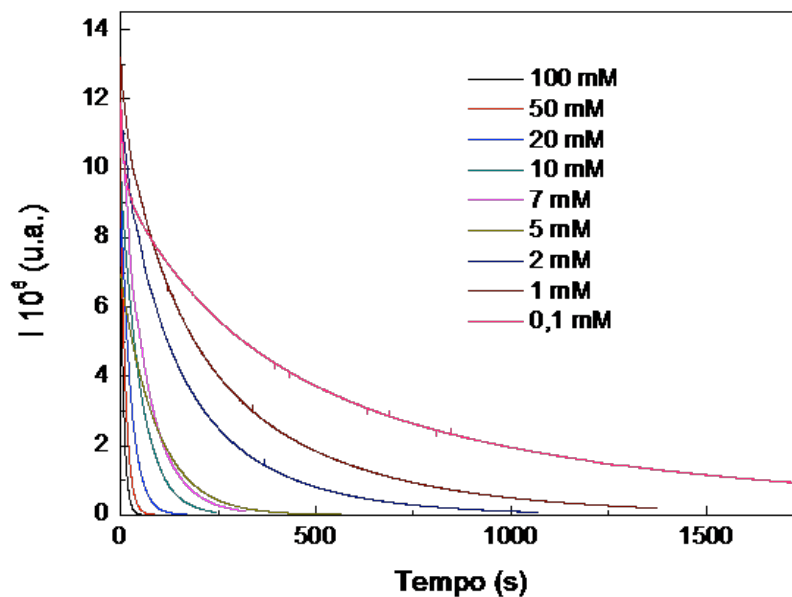


Figura 60: Emissão de luz proveniente da reação de *O,O*-hidrogênio monoperóxido de 4-metoxifenila (**44b**) com lutidina, na presença de DPA (10 mmol/L).

O aumento da constante de decaimento da intensidade de emissão com a concentração de lutidina pode ser observada para todos os perácidos sintetizados (Tabela 40), obtendo-se uma dependência linear para $[Lut] < 20$ mmol/L, com constante bimolecular $k_1 = 1,87 \pm 0,5$ L mol⁻¹s⁻¹ para **44a**, $k_1 = 2,13 \pm 0,09$ L mol⁻¹s⁻¹ para **44b** e $k_1 = 4,4 \pm 0,2$ L mol⁻¹s⁻¹ para **44c**. Em concentrações maiores de lutidina foi observada uma aparente curva de saturação (Figura 61).

Tabela 40: Efeito da concentração de lutidina sobre a constante de decaimento k_{obs1} da intensidade de emissão na reação de O,O-hidrogênio monoperioxalato de 4-metoxifenila (**44a**), O,O-hidrogênio monoperioxalato de 4-metifenila (**44b**) e O,O-hidrogênio monoperioxalato de 3-nitrofenila (**44c**).

[Lut] (mol/L)	$k_{obs1} 10^1 (s^{-1})^a$	$k_{obs1} \times 10^1 (s^{-1})^b$	$k_{obs1} \times 10^1 (s^{-1})^c$
100	1,1 ± 0,2	1,41±0,04	1,6±0,9
50	0,77 ± 0,05	0,92±0,02	1,86±0,05
20	0,386 ± 0,004	0,45±0,01	1,1±0,1
10	0,22 ± 0,02	0,27±0,01	0,71±0,01
7	0,15 ± 0,02	--	--
5	0,12 ± 0,01	0,14±0,02	0,50±0,07
2	0,05 ± 0,01	0,062±0,003	0,37±0,05
1	0,037 ± 0,008	0,043±0,003	0,27±0,08
0,5	--	0,030±0,003	0,2±0,1
0,4	0,019 ± 0,003	--	--

^a[DPA] = 0,1 mmol/L, [**44a**] = 0,1 mmol/L; ^b[DPA] = 0,1 mmol/L, [**44b**] = 0,1 mmol/L; ^c[DPA] = 1 mmol/L, [**44c**] = 0,1 mmol/L.

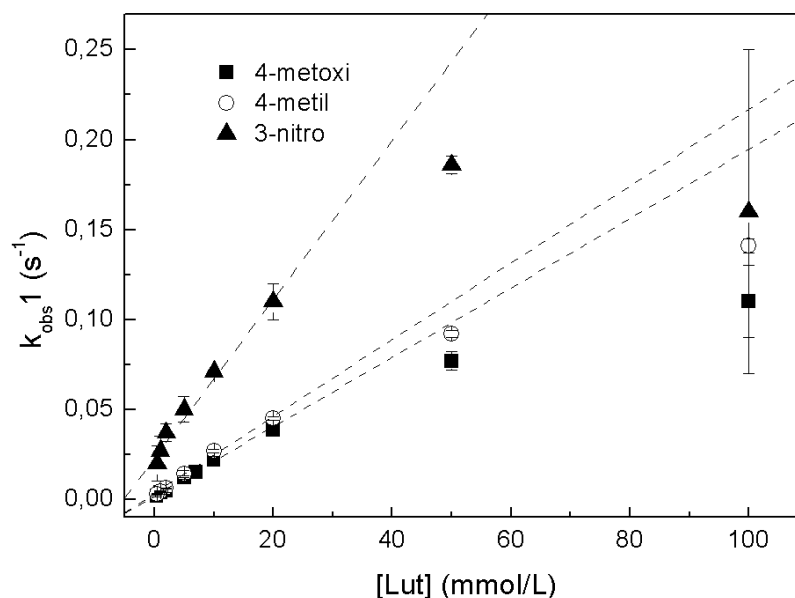


Figura 61: Dependência da constante de decaimento (k_{obs1}) da intensidade de emissão na reação do *O,O*-hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metóxfenila (**44a**), *O,O*-hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metilfenila (**44b**) e *O,O*-hidrogênio monoperoxioxalato de 3-nitrofenila (**44c**), com a concentração de peróxido de hidrogênio. [DPA] = 0,1 mmol/L, [**44a**] = 0,1 mmol/L; [DPA] = 0,1 mmol/L, [**44b**] = 0,1 mmol/L; [DPA] = 1 mmol/L, [**44c**] = 0,1 mmol/L.

Foram também realizados testes para verificar se há reação direta entre o perácido **44a** e o ativador. Observa-se uma emissão de luz, podendo indicar que o perácido está de alguma forma interagindo com o ativador. Entretanto, quando a concentração do ativador foi variada, não se pode observar nenhuma mudança na constante de velocidade de decaimento (Figura 62).

A fim de verificar se a reação observada está relacionada com o potencial de oxidação do ativador, foram realizados com um ativador com um menor potencial de oxidação, o rubreno; contudo, as constantes de velocidade observadas não mostraram variação, indicando que a reação observada não deve envolver transferência de elétrons.

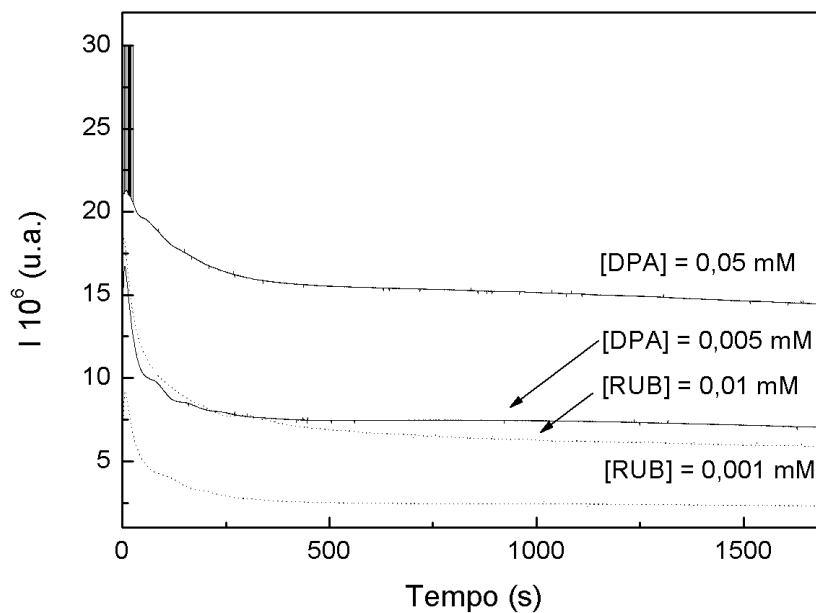


Figura 62: Emissão de luz proveniente da reação de *O,O*-hidrogênio monoperioxalato de 4-metoxifenila (**44a**) com lutidina e na presença de diferentes ativadores. Condições: [**44a**] = 0,1 mmol/L, [Lut] = 100 mmol/L.

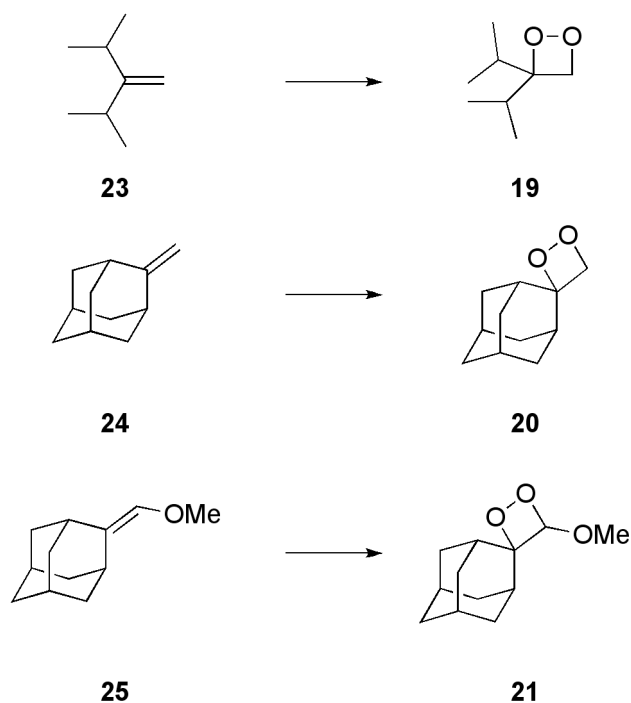
“ずっと一人だと諦めていた
孤独という檻で俯いていた
挫折の雨に濡れる度
いつだって
君が癒してくれた
痛みの無い世界は無いよ
だから強さを知れた”

“Sempre, desisti do meu eu, com a cabeça baixa
por vergonha em uma jaula de solidão
Os momentos em que eu toquei a chuva em revés,
todas as vezes eu fui confortado por você
Não há mundo sem dor
Por isso eu sei que há força”
Stargazer: - Alice Nine

4 Discussão

4.1 Síntese dos 1,2-dioxetanos

Os 1,2-dioxetanos diisopropil-substituídos apresentam, assim como os adamantil-substituídos apresentam grande estabilidade em comparação com outros dioxetanos já sintetizados. Estudos teóricos mostram que o grupo diisopropil, quando presente no 1,2-dioxetano, aumenta sua energia de ativação consideravelmente comparando-se com outros compostos 3,3'-disubstituídos.²⁰ A explicação para este comportamento poderia levar a uma elucidação sobre o mecanismo envolvido no processo de decomposição dos 1,2-dioxetanos. Tendo em vista isso, optou-se por sintetizar os compostos **19**, **20** e **21** e suas respectivas olefinas precursoras (Esquema 33).



Esquema 33: 1,2-Dioxetanos propostos e olefinas precursoras.

Inicialmente objetivou-se a obtenção do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (**23**) o qual contém o grupo estabilizador *iso*-propila que confere grande estabilidade ao composto peroxídico. A síntese da olefina **23** pela reação de Wittig não apresentou o produto esperado quando se analisados os espectros de RMN de ^1H , podendo

indicar uma possível reação lateral como polimerização de olefina, justificando o produto ser insolúvel em diversos solventes testados. Modificações nos procedimentos tendo em vista impedir a formação de polímeros, como a ausência de refluxo, o uso de quantidades estequiométricas de *n*-BuLi ou aumento do tempo de reação resultou sempre no desaparecimento do reagente de partida, entretanto não foi observada a formação do produto esperado.

O baixo ponto de ebulição da olefina **23** (106,6 °C) limitou o uso de solventes e o uso da solução de *n*-BuLi em hexanos. Mesmo em sínteses em pequena escala, a base, por ser em uma concentração baixa (1,6 M), necessita de um volume expressivo de hexano frente a quantidade de produto esperado, o que torna difícil a purificação do produto. Soluções de *n*-BuLi em éter poderiam amenizar esse problema, entretanto sua disponibilidade é limitada.

Optou-se então pela preparação da olefina **23** pela reação de McMurry em éter, o que aumentando a diferença entre os pontos de ebulição. Contudo, o tetracloreto de titânio é de difícil manuseio e armazenamento, pois reage com oxigênio. Se indevidamente armazenado, lentamente se transforma em óxido de titânio. A dificuldade de manuseio e alta periculosidade prejudicam a purificação do tetracloreto de titânio (destilação com perigo de explosão).¹⁶⁴

A geração das espécies de baixa valência de titânio para a síntese de McMurry apresenta inúmeras dificuldades. Estudos na literatura não chegaram ainda a uma conclusão definitiva sobre a estrutura destes compostos e influência do meio reacional neles.^{165,166} A purificação dos agentes redutores, o zinco para a síntese da olefina **23**, é um dos passos importantes, pois inúmeras contaminações podem diminuir a eficiência do cloreto de titânio (IV), gerando menos espécies de baixa valência. O mecanismo da reação ainda é desconhecido, o que dificulta achar a proporção do gerador de espécies de baixa valência e o agente redutor. Estudos sobre o mecanismo dessa reação indicam diferentes condições levam aos mais diversos rendimentos¹⁶⁵, entretanto o desconhecimento sobre a estrutura da espécie de baixa valência de titânio torna difícil prever condições ideais ao experimento.

Apesar de tentativas de purificação de todos os reagentes envolvidos (zinco, TiCl₄ e a diisopropilcetona) não foi possível obter a olefina **23**. A dificuldade de

manuseio, condições de armazenamento e purificação dos reagentes são as possíveis causas do insucesso da síntese.

Devido às dificuldades em sintetizar a olefina **24** pelas reações de Wittig e McMurry, optou-se pela olefina **26**, contendo em sua estrutura o grupo diisopropil que estabiliza o 1,2-dioxetano, onde a síntese seria pela eliminação de alcoóis, um método mais simples e com reagentes com menores dificuldades de manuseio e purificação. O álcool precursor, quando sofresse eliminação em qualquer posição, conduziria ao mesmo produto, o que facilitaria sua purificação. O uso de cloreto de cério foi essencial¹⁶⁷ na síntese do álcool triisopropil **27**. Estudos relatam a baixa reatividade da diisopropil cetona frente a diversos compostos de Grignard.¹⁶⁸ Como reação lateral à reação de Grignard, foi descrita a formação do produto de redução da diisopropilcetona, o álcool secundário. Esse subproduto pode ser observado nas tentativas de síntese do álcool **27** e, apesar de inúmeras tentativas de destilação, a proximidade dos pontos de ebulição entre o álcool **27** e **28** limitou a separação dos produtos à apenas o enriquecimento em um dos dois componentes em cada fração. Frente à impossibilidade de purificar o álcool **27** foi feita a eliminação da mistura de **27** e **28**. A reação conduziu à formação de duas olefinas e estas apresentavam pequenas diferenças no valor de R_f , tornando difícil a separação por cromatografia por coluna. Tentativas de destilação fracionada da mistura das olefinas **26** e **30**, devido à proximidade dos pontos de ebulição, resultaram em misturas mais concentradas na olefina **26**. O rendimento baixo da preparação do álcool e a dificuldade de separação das olefinas **24** e **30** tornaram esta rota sintética inviável em grande escala. O uso dessa mistura de olefinas para a síntese do 1,2-dioxetano levaria a uma mistura de produtos de difícil purificação, devido aos diversos subprodutos que poderiam ser formados em reações laterais na síntese do bromohidroperóxido.

Com as dificuldades enfrentadas com a síntese das olefinas **24** e **26** optou-se por uma nova rota sintética, na qual o grupo diisopropil garantiria a estabilidade do 1,2-dioxetano. Assim, seria utilizada, na síntese da olefina pela reação de Wittig, uma base que não possibilitasse problemas futuros na purificação do produto. A olefina **31** seria sintetizada pela reação com brometo de metóximetiltripenil fosfônio e NaH ou DMSO/NaH como base. A preparação da ílida de fósforo metoxilada foi

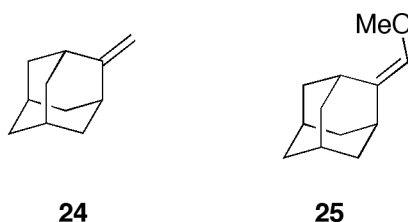
feita utilizando NaH como base.¹⁵⁹ Sínteses envolvendo NaH, entretanto, apresentam inúmeros problemas. Isso se deve porque o mesmo é vendido em solução de óleo mineral, além da alta reatividade do hidreto que, quando conservado de modo inadequado, pode perder a eficiência. Utilizando NaH e NaH/DMSO, a formação da ilida de fósforo não pode ser observada, tendo em vista que a mistura reacional não apresentou a coloração característica dessa classe de compostos. Optou-se então pelo uso de BuLi como base e assim a mistura reacional apresentou a coloração vermelha descrita por Ciscato, indicando a presença da ilida de fósforo.¹⁵⁹ Entretanto, quando foi feita a separação dos produtos da reação da diisopropilcetona com a ilida por cromatografia em coluna (SiO₂, pentano), nenhum dos compostos isolados apresentava os sinais correspondentes à olefina **31**.

Como uma alternativa às tentativas de síntese das olefinas propostas anteriormente, escolheu-se a olefina **32**, mantendo o grupo diisopropila. A síntese deste composto foi feita pela reação de Barton Kellogg, uma via muito utilizada para olefinas tetrassubstituídas e com grupos volumosos com alto impedimento estérico.¹⁵⁹ Para a obtenção de **32** foi necessário o preparo de seus precursores, a tiocetona **33** e o diazo composto **35**. O uso de reagente de Lawesson para a síntese de tiocetonas foi extensamente investigada e a conversão ocorre com rendimentos quantitativos.¹⁵⁹ Para a tiocetona **33**, contrariamente ao esperado, foram observados diversos subprodutos e um baixo rendimento, que pode ser explicado pela pouca reatividade da diisopropilcetona. A diisopropiltiocetona **33** não foi isolada devido a sua baixa estabilidade, com possibilidade de formação de dímeros. O produto foi então armazenado em solução de xileno e hexano, a baixa temperatura.

A hidrazona **34** foi obtida da reação da benzofenona com hidrato de hidrazina em alto rendimento. O acompanhamento da reação por CCD apresentou apenas um produto formado e o desaparecimento do material de partida, sendo então a diisopropilhidrazona **34** utilizada sem prévia purificação. A oxidação de **34** composto com óxido de prata, na presença de sulfato de magnésio, conduziu à formação do diazo composto **35**, o qual possuía a coloração violeta característica dessa classe de compostos. O difenildiazometano **35** não foi isolado devido à alta instabilidade de diazo compostos. O produto **35** foi preparado no mesmo dia em que

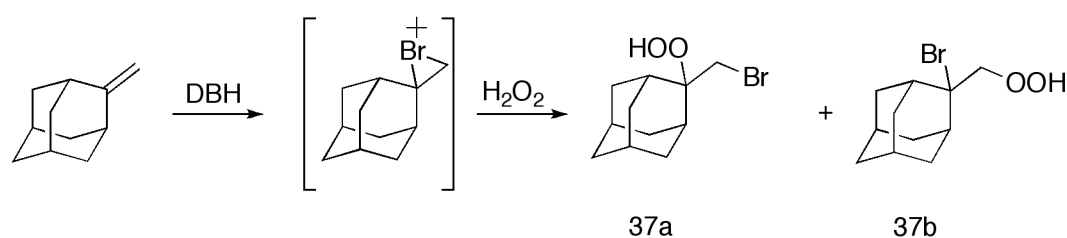
a reação de Barton Kellogg foi realizada e guardado em solução etérea, a baixa temperatura. Esta solução contendo o composto **35** foi adicionada lentamente à solução da tiocetona **33**, anteriormente preparada, e a mistura reacional foi mantida em refluxo por alguns dias. Nenhuma mudança de cor, surgimento de produtos ou desaparecimento de reagentes no acompanhamento da reação por CCD puderam ser observadas. O solvente da mistura reacional foi rotoevaporado e o produto analisado por CG-MS; entretanto nenhum intermediário ou a olefina **32** puderam ser identificados como produtos da reação, tal fato podendo ser explicado pelas impurezas contidas na tiocetona ou por sua baixa reatividade. A síntese de Barton-Kellogg é conhecida pela sua eficiência em compostos altamente impedidos¹⁶⁹, como olefinas com resíduos fenchil, entretanto, para o resíduo diisoprílico, a reação não conduz a formação da olefina desejada.

As dificuldades enfrentadas em todas as sínteses de olefinas contendo o grupo diisopropila confirmam a baixa reatividade de compostos que apresentam esse substituinte. O grupo adamantila também garante a estabilidade dos 1,2-dioxetanos, como foi mostrado por Adam.²⁵ Para prosseguir o estudo de 1,2-dioxetanos estáveis, optou-se por sintetizar as olefinas **24** e **25** contendo o grupo adamantil.



Apesar das muitas dificuldades experimentais encontradas na síntese dos alcenos precursores dos 1,2-dioxetanos, foi possível obter as olefinas **24** e **25** pela reação de Wittig com os sais de fosfônio adequados. Essas olefinas foram utilizadas como reagentes para a síntese dos 1,2-dioxetanos **20** e **21**. Para a obtenção do 1,2-dioxetano **20** utilizou-se o método de Kopecky, transformando inicialmente a olefina para o seu correspondente bromohidroperóxido **37**, pela reação com 1,3-dibromo-5,5-dimetilhidantoina (DBH) e peróxido de hidrogênio a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Esquema 34). O bromohidroperóxido **37** foi caracterizado por RMN de H e ^{13}C . O produto esperado neste caso teria o bromo na posição menos impedida. Contudo, a análise do

espectro de RMN de ^{13}C revelou que, diferentemente do esperado, o produto obtido continha o bromo próximo ao grupo adamantil (**37b**, Tabela 41). A obtenção deste produto pode ser entendida pelo Esquema 35, onde o ataque do OOH^- ao carbocation mais estabilizado é dificultado pelo impedimento estérico exercido pelo grupo adamantila. O íon bromônio assimétrico deve ter uma densidade de carga positiva maior no carbono do grupo adamantila, entretanto, o ataque do OOH^- deve ser comprometido pelo impedimento estérico exercido pelo grupo adamantil, levando ao produto com o grupo OOH ligado ao carbono menos impedido (Esquema 35).

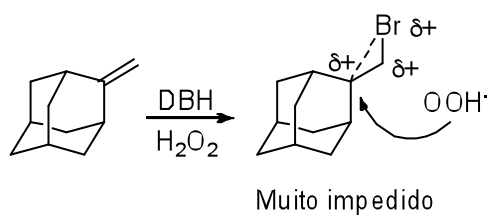


Esquema 34: Reação de formação do bromohidroperóxido **37**.

Tabela 41: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C experimentais (em ppm) para o produto **37** obtido e calculados para os bromohidroperóxidos **37a** e **37b**.

Composto	Deslocamento (em ppm)
 37a	32,2 (b) 94 (a)*
 37b	46,6 (a) 80,3 (b)*
Produto obtido	45,6 (a) 80,5 (b)

Deslocamentos químicos estimados pelo programa ChemBioDraw Ultra 11.0.



Esquema 35: Formação do bromohidroperóxido **37**.

A ciclização do bromohidroperóxido **37b**, para o spiro-adamantil-1,2-dioxetano (**20**) foi efetuada com KOH em um sistema de duas fases

mede a intensidade de luz emitida pela decomposição dos 1,2-dioxetanos em diversas temperaturas.

Pelo método das isotermas foi possível obter os gráficos de Arrhenius e Eyring (Figura 63 e Figura 64), calculando então os parâmetros de ativação da decomposição térmica do dioxetano **21**, sendo $E_a = 25 \pm 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$; $\Delta H^\ddagger = 24 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -3,45 \pm 5,58 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; ΔG^\ddagger a $25^\circ\text{C} = 25 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Os valores apresentam erros grandes, principalmente ΔS^\ddagger devido à grande dificuldade em realizar as medidas e a dificuldade no tratamento e reprodução dos dados.

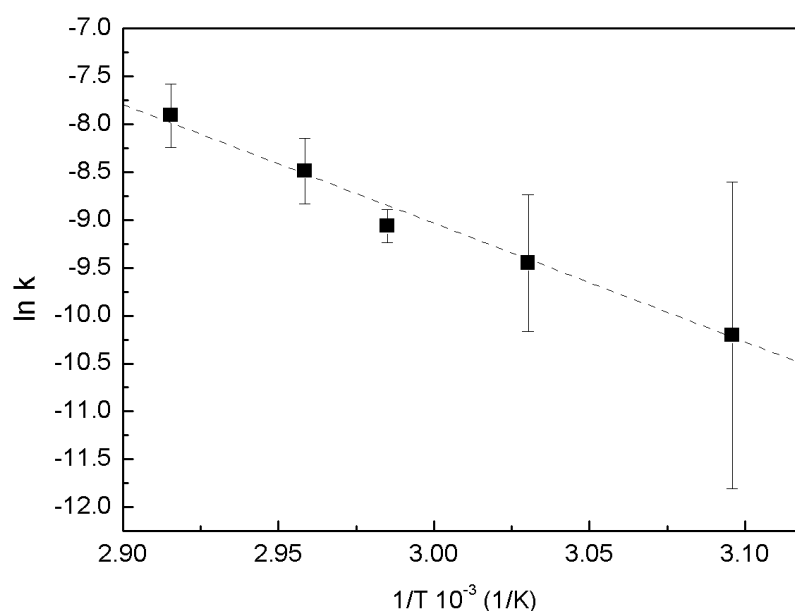


Figura 63: Gráfico de Arrhenius obtido para a decomposição térmica do 1,2-dioxetano **21**.

Tolueno, [DPA] = 10 mM, [**21**] = 1 mM, $\ln k = (28 \pm 3) + (-122629 \pm 941) 1/T$.

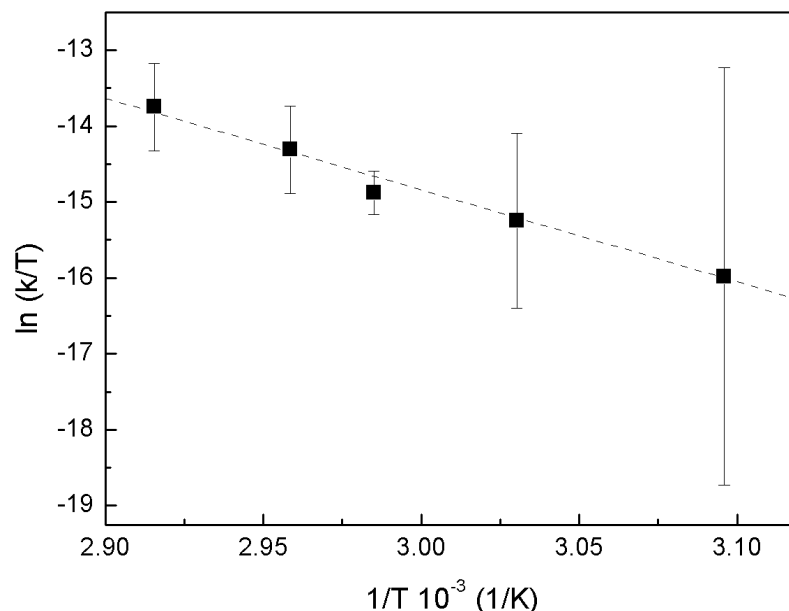


Figura 64: Gráfico de Eyring obtido para a decomposição térmica de 1,2-dioxetano **21**.

Tolueno, [DPA] = 10 mM, [**21**] = 1 mM, $\ln k/T = (22 \pm 3) + (-12297 \pm 940) 1/T$

No método *temperature jump*, a concentração do dioxetano se mantém constante durante todo o experimento, o que torna a emissão de luz é proporcional à constante de velocidade k_1 . Considerando que tanto ϕ_{fl} quanto ϕ_s^* não variam com a temperatura, pode se obter o gráfico de $\ln(I)$ vs. $1/T$, que, através do coeficiente angular, forneceu a energia de ativação ($E_{chl} = 24 \pm 2 \text{ kcal.mol}^{-1}$) para o dioxetano **21** (Figura 65).

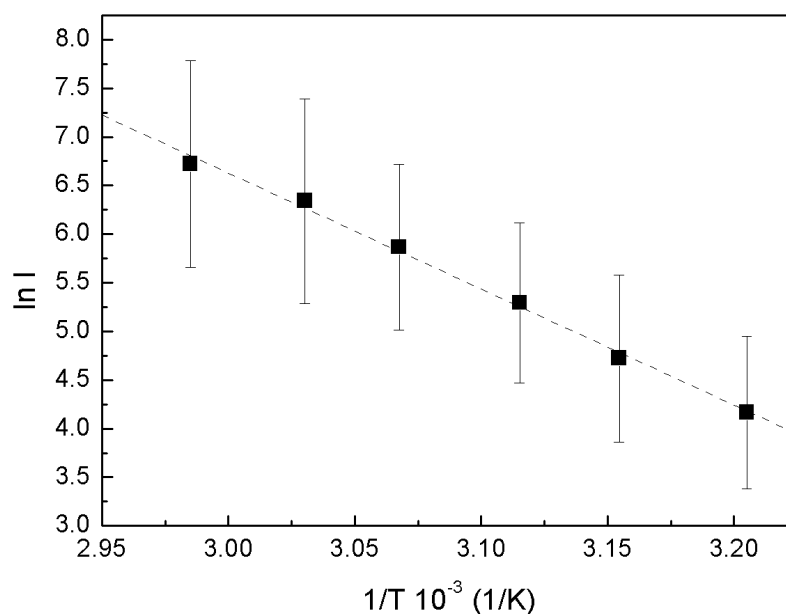


Figura 65: Correlação de $\ln(I)$, obtido na decomposição térmica do 1,2-dioxetano **21** com o inverso da temperatura ($1/T$)

Tolueno, [DPA] = 10 mM, [**21**] = 1 mM, $\ln I = (42 \pm 1) + (-11960 \pm 392) 1/T$.

Os valores para energia de ativação para o método das isotermas ($E_a = 25 \pm 3$ kcal mol⁻¹) e para o método do *temperature jump* ($E_{ChI} = 24 \pm 2$ kcal.mol⁻¹) foram bastante semelhantes. Este comportamento pode indicar que apenas há um caminho para a decomposição unimolecular do 1,2-dioxetano. O valor de E_{ChI} é ligeiramente menor que o de E_a , o que pode ser explicado por uma possível variação no rendimento quântico de quimiluminescência do ativador, o que influenciaria nos parâmetros obtidos, uma vez que considera-se que o rendimento quântico se mantém constante em todas as temperaturas estudadas.

Estudos da decomposição térmica de **22** apenas puderam ser realizados pelo método de *temperature jump*, devido à alta estabilidade e as dificuldades experimentais, onde era necessário operar o aparelho em altas temperaturas, o que dificultou a manutenção e estabilidade da temperatura na qual o experimento era realizado. Estes permitiram obter as intensidades de emissão em diversas temperaturas e através do gráfico de $\ln(I)$ vs. $1/T$ (Figura 66).

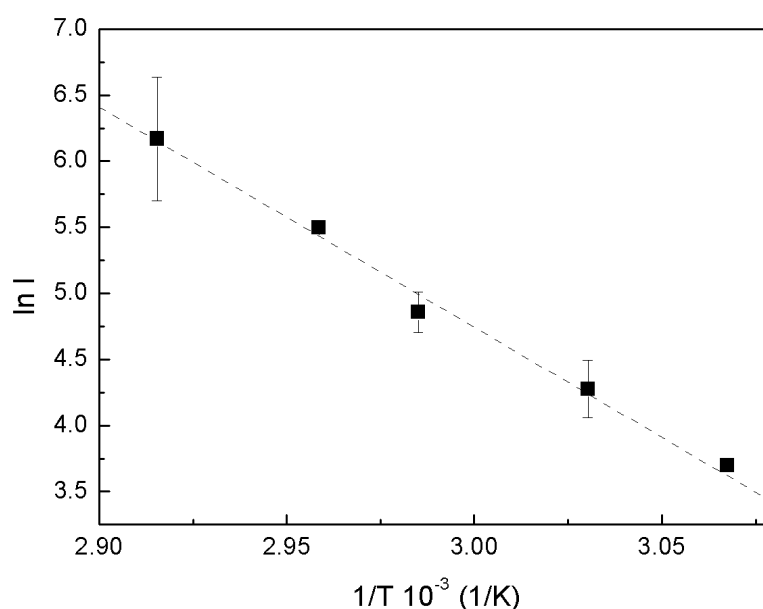
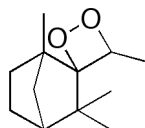


Figura 66: Correlação de $\ln(I)$, obtido na decomposição térmica do 1,2-dioxetano **22** com o inverso da temperatura ($1/T$).

Tolueno, [DPA] = 10 mM, [**22**] = 1 mM, $\ln(I) = (54 \pm 2) + (-16654 \pm 689)1/T$

A partir desses dados foi possível obter a $E_{ChI} = 33 \pm 1$ kcal.mol⁻¹. Esse valor é bem condizente com a estrutura, sendo mais estável que **45**, ($E_a = 27 \pm 2$ kcal.mol⁻¹

¹)¹⁵⁹, entretanto apresentando um valor comparável ao bis-adamantildioxetano ($E_a = 39,7 \pm 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$)⁹¹, o dioxetano mais estável conhecido.

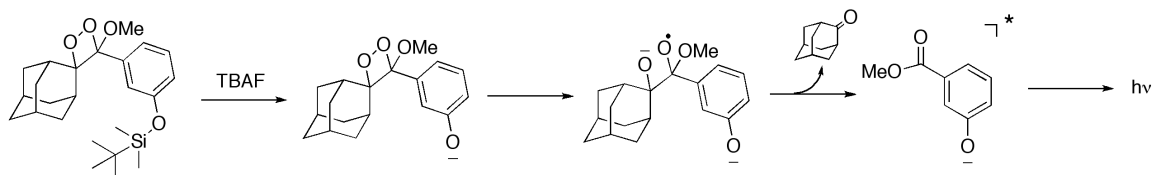


45

A partir dos estudos dos parâmetros de ativação dos 1,2-dioxetanos **21** e **22** foi possível observar que a estabilidade garantida pelo grupo adamantil é maior que a observada para o grupo fenchil. A dificuldade na síntese das olefinas precursoras impossibilitou o estudo mais aprofundado para verificar o mecanismo de decomposição dos 1,2-dioxetanos, entretanto para 1,2-dioxetano **21** pode-se concluir que apenas um caminho está envolvido em sua decomposição unimolecular. As dificuldades enfrentadas para trabalhar a altas temperaturas onde o 1,2-dioxetano **22** apresentaria decomposição, não permitiram o cálculo dos parâmetros de ativação pelo método das isotermas este composto.

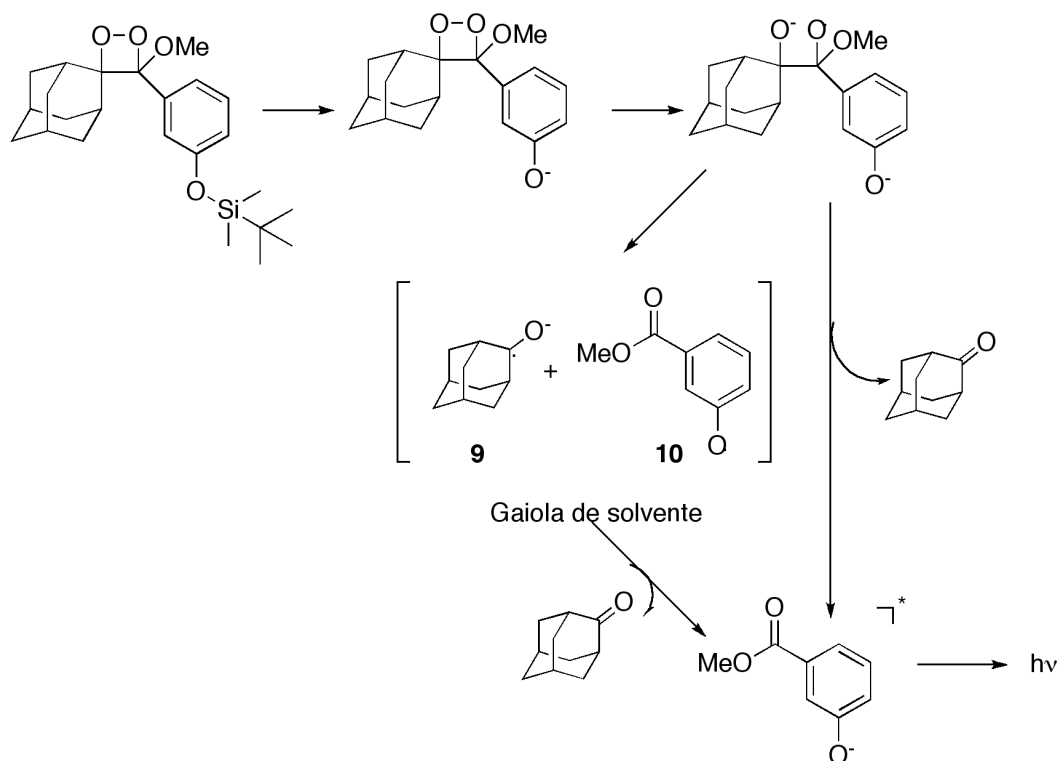
4.2.2 Determinação dos parâmetros de ativação da decomposição induzida dos 1,2-dioxetanos

A adição de fluoreto, sob a forma de solução anidra de fluoreto de tetrabutilamônio (TBAF) em THF, a uma solução de **22** em THF, produziu emissão de luz azul visível. Ao contrário do visto na decomposição unimolecular térmica, o relâmpago de luz é intenso e acaba em poucos minutos a 25 °C. Os gráficos de intensidade de emissão vs. tempo apresentam um decaimento monoexponencial. As constantes de velocidade observadas aumentam com a concentração de fluoreto até $[F^-] = 0,66 \text{ mM}$, tornando-se constante em maiores concentrações. Em baixas concentrações de fluoreto, a velocidade de decomposição do 1,2-dioxetano está relacionada com a reação de desproteção, ou seja, a reação bimolecular entre o 1,2-dioxetano e os íons fluoretos presentes no sistema. Em altas concentrações, a desproteção do grupo sililóxi deixa de ser o passo limitante e a constante de velocidade independe da concentração de íons fluoreto. Com isso, a constante de velocidade k_{obs} passa a corresponder à transferência do elétron do fenolato para o anel peróxido, passo lento do mecanismo CIEEL (Esquema 37).



Esquema 37: Reação de desproteção do grupo sililóxi na decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22**.

O mecanismo proposto envolve: a) a desproteção do grupo silil por fluoreto induz a formação de um fenolato, com uma constante de velocidade k_F ; b) a carga do íon fenolato é doada ao anel peroxídico (ET, electron transfer), iniciando o processo CIEEL, que após clivagem da ligação C-C e pelo processo de retrotransferência de elétron (BET, back electron transfer) resulta no fenolato de 3-hidroxibenzoato de metila no estado excitado singlete, que decai para o estado fundamental com emissão de fluorescência. (Esquema 38)



Esquema 38: Mecanismo para a decomposição induzida de 1,2-dioxetano adamantil substituído **22**.

Os parâmetros de ativação da decomposição induzida de **22** foram obtidos através da análise dos gráficos de Arrhenius e Eyring, conforme anteriormente descrito para a termólise de **22** na seção 4.2.1 (Figura 67 e Figura 68), e os valores obtidos foram: $E_a = 14,9 \pm 0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 14,4 \pm 0,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -16,2 \pm 1,3$

cal mol⁻¹ K⁻¹, ΔG^\ddagger a 25°C = 19,20 ± 0,01 kcal mol⁻¹ e $E_{\text{ChI}} = 14,1 \pm 0,4$ kcal mol⁻¹ (Figura 69). Os valores de E_a e E_{ChI} apresentaram-se semelhantes, indicando que só um caminho deve estar envolvido na decomposição unimolecular, como o observado anteriormente. Em alguns casos, a constante de velocidade medida pode conter uma contribuição de um processo chamado catálise escura. Este processo deve necessitar de menor energia de ativação, abaixando a E_a . As impurezas presentes no sistema poderiam causar essa catálise, decompondo o dioxetano em produtos que não estariam no estado excitado, com isso diminuindo a emissão de luz. Com isso, baixos valores de E_a estariam ligados à presença que impurezas no sistema, decompondo de modo não emissivo o 1,2-dioxetano. Neste caso, metais ou outras impurezas no TBAF e THF poderiam levar à essa catálise escura, o que explicaria o valor ligeiramente mais baixo de E_a frente a E_{ChI} .

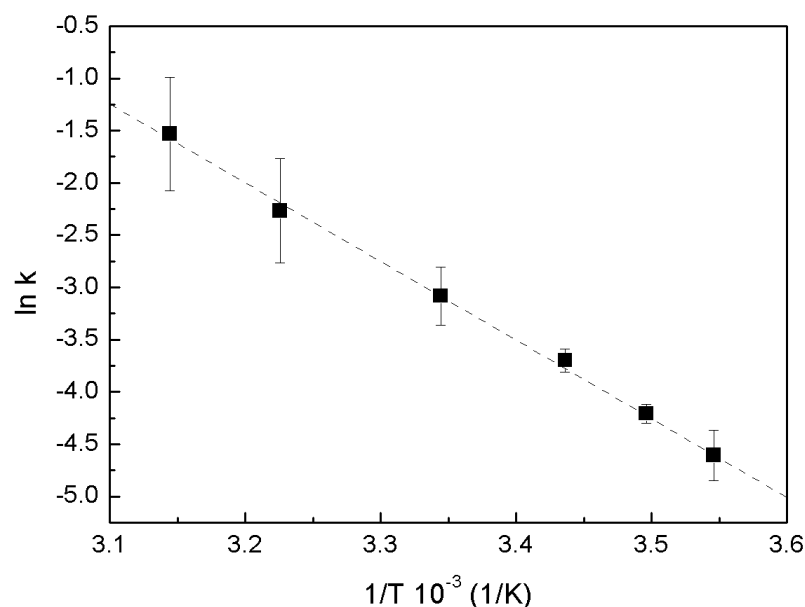


Figura 67: Gráfico de Arrhenius obtido para a decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22**.

THF, [DPA] = 10 mM, [**22**] = 6,75 10⁻² mM, [TBAF] = 0,99 mM, $\ln k = (22,1 \pm 0,6) + (-7529 \pm 184) 1/T$.

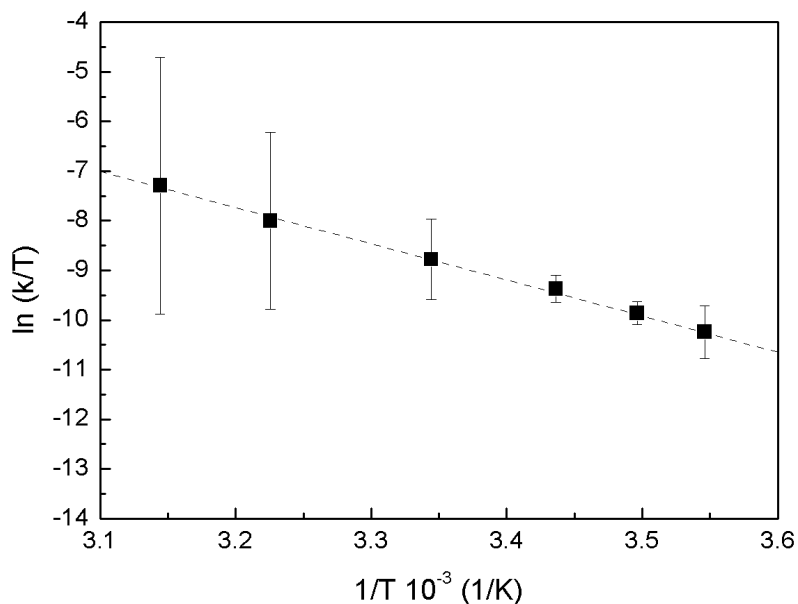


Figura 68: Gráfico de Eyring obtido para a decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22**.

THF, [DPA] = 10 mM, [**22**] = $6,75 \cdot 10^{-2}$ mM, [TBAF] = 0,99 mM, $\ln k/T = (15,5 \pm 0,6) + (-7280 \pm 204) 1/T$.

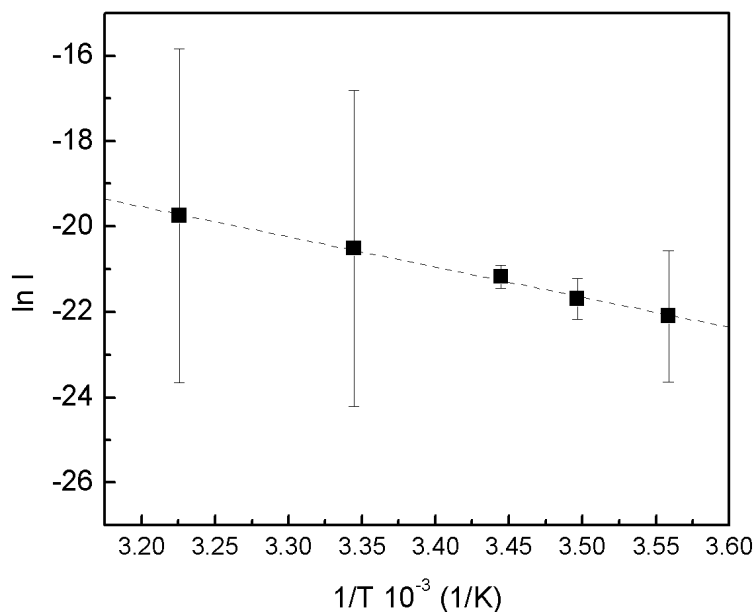


Figura 69: Correlação de $\ln(I)$, obtido na decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22** com o inverso da temperatura ($1/T$).

THF, [DPA] = 10 mM, [**22**] = 1 mM, [TBAF] = 0,99 mM; $\ln(I) = (3 \pm 9) + (-7071 \pm 2680) 1/T$.

Em estudos anteriores sobre a decomposição de 1,2-dioxetanos induzida pela adição de íons fluoreto em meios anidros, observaram-se grandes variações das constantes de velocidade dependendo da execução dos experimentos e a maneira de tratamento do solvente THF.^{135,159,170} Nestas ocasiões suspeitava-se que a variação observada poderia ser devido à presença de baixas quantidade de água as

quais poderiam variar, significativamente, dependendo da maneira de execução do experimento devido à natureza higroscópica do solvente. Mas esta suspeita nunca foi confirmada experimentalmente. Neste sentido, decidiu-se estudar o efeito da adição de pequenas quantidades de água ao solvente THF sobre os parâmetros de quimiluminescência na decomposição do 1,2-dioxetano **22**, induzida por fluoreto.

Nos estudos da decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22** com adição de água ao solvente anidro, a constante de velocidade observada k_{obs} nos sistemas contendo água é menor do que a observada em solventes secos. Estudos em reações S_N2 contendo fluoreto como nucleófilo, feitos por O'Hair et al¹⁷¹, mostram que a presença de água reduz em 2 ordens de grandeza a velocidade da reação, por solvatar o nucleófilo. Na decomposição induzida de **22**, as constantes de velocidade observadas no sistema seco são aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que no sistema com água, comprovando a solvatação do fluoreto.

Adam¹⁷² mostrou que em espectro de emissão do fenolato em solventes próticos há um deslocamento na banda de emissão. A diferença entre os espectros indica que o fenolato faz pontes de hidrogênio em solventes próticos. A formação dessas ligações impede que o fenolato excitado emita luz, o que reduz o rendimento quântico da reação. Esse comportamento pode ser observado nos experimentos com o aumento da concentração, onde ϕ_s reduz exponencialmente.

A formação de pontes de hidrogênio concorre com a emissão de luz. Com isso, dois processos consomem o fenolato formado, de modo que a constante de velocidade correspondente à reação posterior à desproteção, será a soma das duas constantes. Com a velocidade de consumo do fenolato aumentando em relação ao sistema anidro, a desproteção do 1,2-dioxetano **22** deixará de ser o passo limitante em uma concentração de fluoreto menor do que aquela em sistemas onde há adição de água. Esse comportamento pode ser observado no sistema estudado, pois em THF a saturação ocorre $[TBAF] = 0,66$ mM e nos sistemas contendo água em $[TBAF] = 0,16$ mM (Figura 70).

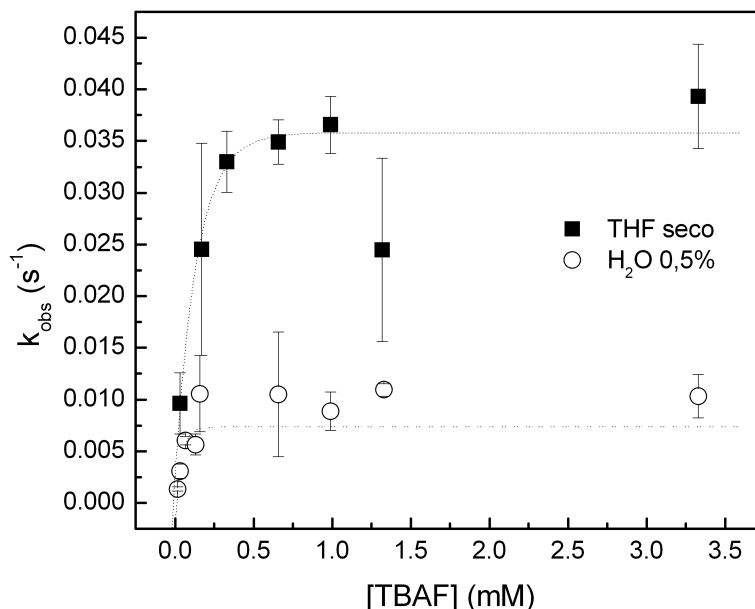


Figura 70: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) para a decomposição induzida por fluoreto de **22** com a concentração de TBAF. Condições: THF seco e H₂O/THF 0,5% (v/v), [**22**] = $6,75 \times 10^{-5}$ M, 25 °C.

Foram determinados os parâmetros de ativação para a decomposição induzida de **22** em THF seco e na presença de 0,5% v/v de água (Figura 71 e 72, Tabela 42). Embora a energia livre de ativação seja semelhante nas duas condições, a entalpia de ativação diminui com a adição de água ao sistema e a entropia de ativação se torna mais negativa. A adição de água ao sistema deve estabilizar o ânion fenolato e o estado de transição resultante do passo de transferência de elétron. A análise da variação no parâmetro $-T\Delta S^\ddagger$ ($\Delta S^\ddagger = -16$ cal/mol K (THF) e -60 cal/mol K) indica que em meio aquoso há uma maior organização do sistema, possivelmente provocada pelas ligações de hidrogênio formadas entre a água e o soluto no processo de solvatação. Conforme o mecanismo CIEEL, o passo de retrotransferência de elétron é o decisivo para a quimiexcitação. Por isso, a eventual restrição de certos graus de liberdade vibracionais e rotacionais devido à solvatação pela água podem aumentar a barreira potencial para a clivagem da ligação C-C, comprometendo a eficiência do processo de quimiexcitação, i.e., presença de água diminui o rendimento quântico singlete.

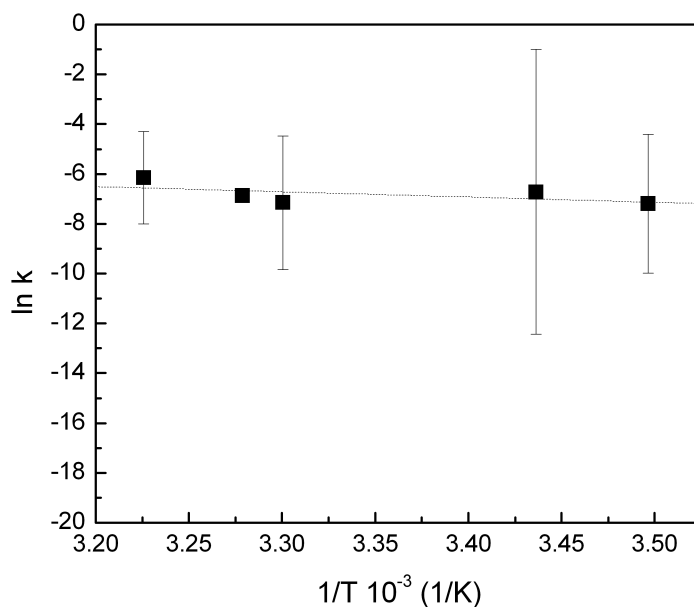


Figura 71: Gráfico de Arrhenius obtido para a decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22** na presença de água.

H₂O/THF 0,5% v/v, [DPA] = 10 mM, [**22**] = 6,75 10⁻² mM, [TBAF] = 0,99 mM, $\ln k = (0,87 \pm 9) + (-1756 \pm 2912) 1/T$

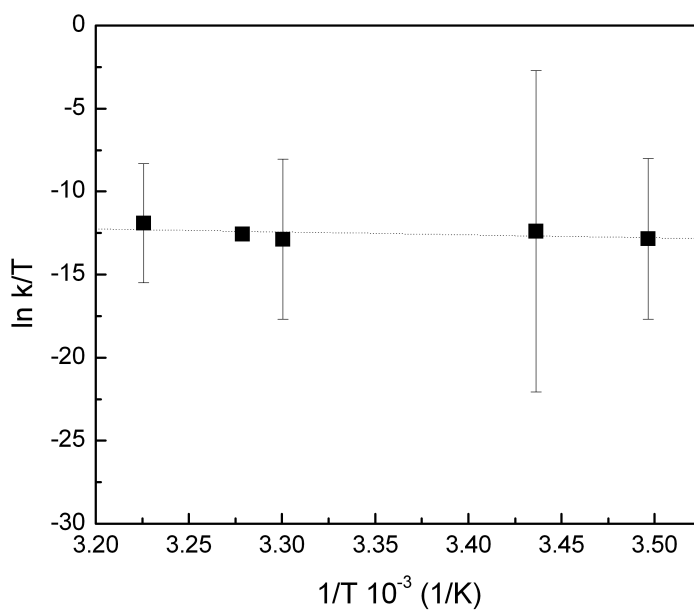


Figura 72: Gráfico de Eyring obtido para a decomposição térmica do 1,2-dioxetano **22** na presença de água.

H₂O/THF 0,5% v/v, [DPA] = 10 mM, [**22**] = 6,75 10⁻² mM, [TBAF] = 0,99 mM, $\ln k/T = (6 \pm 5) + (-1776 \pm 1753) 1/T$

Tabela 42: Parâmetros de ativação para a decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22** em THF anidro e com adições de água.

Decomposição	$\Delta H^{\ddagger a}$	$T\Delta S^{\ddagger b}$	$\Delta G^{\ddagger c}$	E_a^d
Induzida ^e	14,4 ± 0,4	-4,8 ± 0,4	19,20 ± 0,01	14,9 ± 0,4
Induzida na presença de H ₂ O ^f	3 ± 3	-17 ± 10	20 ± 13	3 ± 5

^a kcal/mol; ^b kcal/mol; ^c kcal/mol a 25°C; ^d kcal/mol; ^e THF, [22] = 6,75 10⁻² mM; ^f THF, 0,5% H₂O (v/v), [22] = 6,75 10⁻² mM.

A grande diferença encontrada nos valores dos parâmetros de ativação para sistemas em solvente anidro e sistemas contendo uma pequena quantidade de água mostra que o tratamento e qualidade do solvente são importantes na determinação dos parâmetros de ativação. A fim de aumentar a reprodutibilidade das medidas nesse sistema deve-se dispensar uma maior atenção a esses critérios de modo a minimizar os efeitos de contaminantes nos experimentos.

4.3 Estudos cinéticos do sistema peróxi-oxalato com diferentes ésteres oxálicos

4.3.1 Síntese dos ésteres oxálicos (38a-c, 39a-c, 42, 43)

Os ésteres oxálicos simétricos (**38b**, **38c**, **39b**, **39c**) foram sintetizados através das reações dos respectivos fenóis com cloreto de oxalila. Para a preparação desses compostos, utilizou-se trietilamina (TEA) como base e os produtos foram obtidos com bons rendimentos.

Na síntese dos ésteres oxálicos assimétricos (**38a**, **39a**, **41**, **42**), inicialmente foram preparados os cloretos monossubstituídos com o fenol menos reativo, a fim de evitar hidrólise na reação posterior. Esses cloretos de ácido (**40a-e**), na reação com fenol mais reativo em presença de TEA, conduziram aos ésteres assimétricos (**38a**, **39a**, **41**, **42**).

A purificação desses compostos foi por recristalização, sua caracterização foi feita RMN de ¹H e ¹³C e sua pureza comprovada por análise elementar e ponto de fusão.

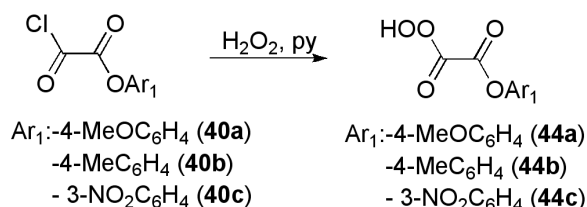
Os sinais de RMN foram interpretados de modo análogo aos compostos estudados anteriormente.¹⁷³

4.3.2 Síntese dos derivados do O,O-hidrogênio monoperoxioalato (44a-c)

Os derivados **44a** – **44c** foram preparados através da reação dos derivados **40a-c** com peróxido de hidrogênio na presença de piridina em éter anidro (Esquema 39). Para a preparação destes compostos foram necessários alguns cuidados para que não ocorresse a degradação do produto, visto que estes são instáveis à temperatura ambiente. O armazenamento foi feito a -80°C , devido a baixa estabilidade dos compostos.

A formação dos compostos foi acompanhada por CCD e a sua caracterização foi feita por RMN de ^1H e ^{13}C (Tabela 43).

Todos os derivados sintetizados apresentaram contaminação pelo fenol e ácido correspondentes, entretanto todos os sinais foram atribuídos em analogia aos estudos já realizados anteriormente.¹³⁴



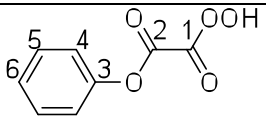
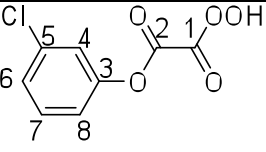
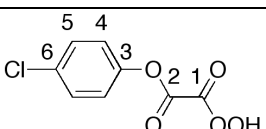
Esquema 39: Síntese dos derivados perácidos **44a-c**.

Tabela 43: Deslocamentos químicos da RMN de ^{13}C dos compostos **44b** e **44c**. Condições: Acetona d-6, -20°C .

	C	44b		C	44c
	1	155,8		1	155,2
	2	157,7		2	157,8
	3	148,2		3	152,3
	4	120,8		4	116,7
	5	130,7		5	151,5
	6	136,8		6	123,2
	7	20,7		7	131,7
	8	--		8	129,6

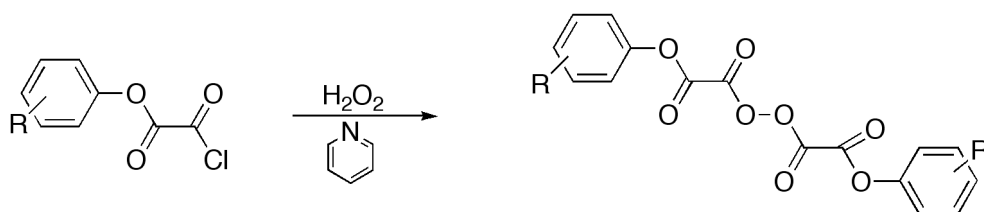
Os carbonos carbonílicos de **44b** (155,8 e 157,7 ppm) e **44c** (155,2 e 157,8 ppm) apresentam valores semelhantes aos observados anteriormente para o *O,O*-hidrogênio monoperóxido de fenila (154,8 e 156,1 ppm)¹³⁴, *O,O*-hidrogênio monoperóxido de 3-clorofenila (154,3 e 156,2 ppm)¹⁴⁶ e *O,O*-hidrogênio monoperóxido de 4-clorofenila (154,6 e 156,3 ppm)¹⁶³. Os carbonos nos anéis aromáticos também apresentam valores análogos aos compostos sintetizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa (Tabela 44).

Tabela 44: Deslocamentos químicos da RMN de ¹³C dos compostos perácidos anteriormente estudados. ^a

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
	154,8	156,1	150,6	121,9	130,5	127,5	--	--
	154,3	156,2	151,3	122,4	134,9	127,8	131,5	120,7
	154,6	156,3	149,3	123,8	130,4	132,4	--	--

^a Valores em ppm relativos ao tetrametilsilano (TMS), acetona d-6, -20°C.

A formação do peranidrido (**46**), que apresenta comportamento semelhante ao perácido (Esquema 40), pode ser impedida, segundo a literatura¹³³, pelo uso de excesso de peróxido de hidrogênio, sendo assim utilizado em proporção dez vezes maior que os outros reagentes.



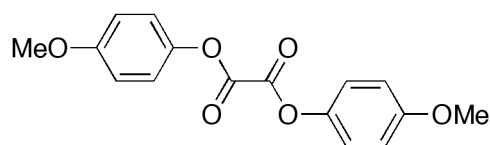
46

Esquema 40: Formação do peranidrido como produto lateral na síntese de perácidos.

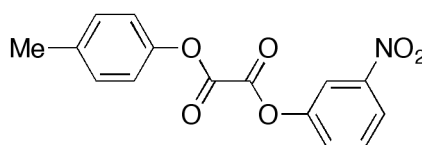
Estudos anteriores demonstraram que não há variações na intensidade de emissão de luz ou na cinética da reação em relação à concentração de fenol residual presente no meio. Stevani et al.¹³³ observou que o ácido *p*-clorofeniloxálico reagia cem vezes mais lentamente que o O,O-hidrogênio monoperioxalato de *p*-clorofenila. Portanto, admitiu-se que os ácidos correspondentes aos compostos sintetizados devem apresentar comportamento semelhante.

4.3.3 Estudos cinéticos com os ésteres oxálicos utilizando-se imidazol como catalizador

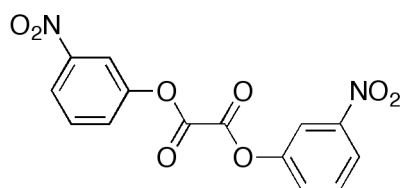
Todos os ésteres inéditos sintetizados para estudos com lutidina foram previamente estudados pela reação com imidazol. Os resultados obtidos nesses estudos cinéticos encontram-se de acordo com o mecanismo anteriormente proposto por Stevani *et al.* (Esquema 41).¹²⁶ As constantes de velocidade observadas em experimentos de absorção e emissão com a variação da concentração de imidazol apresentam valores semelhantes, o que indica que estas podem estar relacionadas ao processo de substituição dos grupos fenólicos por imidazol (Tabela 45). A substituição pode ser formulada em um único passo, pois a entrada de um imidazol, aparentemente, torna a espécie muito mais suscetível à substituição do outro grupo fenólico, num passo muito mais rápido do que o primeiro.¹²⁶



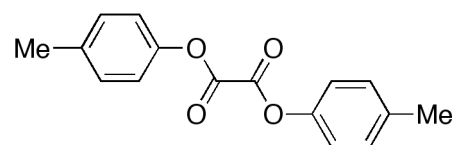
38c



39a



39b



39c

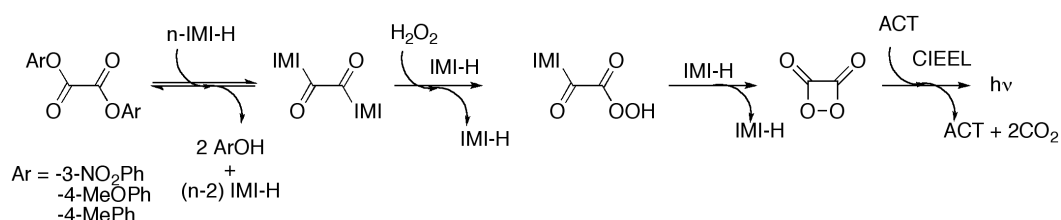
As constantes de velocidades observadas mostram que acima de uma certa concentração de imidazol há uma mudança de mecanismo. A curva pode ser ajustada por uma constante bimolecular e uma trimolecular, onde a constante

trimolecular pode indicar que o ataque nucleofílico do imidazol é catalisado por outra molécula de imidazol. Apenas o éster **38c** apresentou somente a região linear, com constante bimolecular $k_1 = 0,0010 \pm 0,0002 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Uma possível explicação desse comportamento é a que na faixa de concentração utilizada apenas um imidazol participa da reação. A dependência linear da constante $k_{\text{obs}2}$ tanto com a concentração de imidazol quanto a concentração de peróxido de hidrogênio mostram que o ataque nucleofílico de H_2O_2 à 1,1'-oxalildiimidazolida é catalisado por imidazol.

Tabela 45: Constantes trimoleculares de velocidade obtidas para os ésteres oxálicos estudados para a reação com imidazol e peróxido de hidrogênio.

	$k_{\text{obs}} = k_1 [\text{IMI}]^2$		$k_{\text{obs}} = k_2 [\text{IMI}]$
	$k_1 (\text{L}^{-2} \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1})^a$	$k_1 (\text{L}^{-2} \text{mol}^{-2}\text{s}^{-1})^b$	$k_2 (\text{L}^{-1} \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})^a$
38c	--	---	$0,13 \pm 0,01$
39c	$0,48 \pm 0,01$	---	$0,23 \pm 0,01$
39b	$5,4 \pm 0,6$	$5,5 \pm 0,3$	$11,8 \pm 0,8$
39a	$4,0 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,1$	$21,0 \pm 0,1$
	$k_{\text{obs}} = k [\text{H}_2\text{O}_2]$		
	$k_1 (\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1})^a$	$k_1 (\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1})^b$	$k_2 (\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1})^a$
38c	$0,23 \pm 0,01$	---	$0,60 \pm 0,03$
39c	$0,059 \pm 0,003$	---	$0,10 \pm 0,02$
39b	$1,08 \pm 0,06$	$0,55 \pm 0,01$	^c
39a	$0,71 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,04$	---

^a Emissão: [éster] = 0,1 mM; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 10 mM; [DPA] = 1 mM; ^b Absorção: [éster] = 0,1 mM; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 10 mM; ^c $k_{\text{obs}} = y_0 + k[\text{IMI} - \text{H}]$, ^c $k_{\text{obs}2} = 0,034 \text{ s}^{-1}$



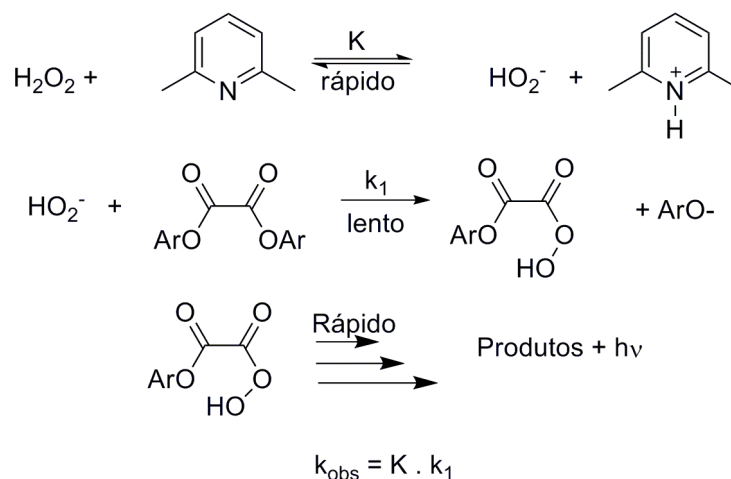
Esquema 41: Mecanismo simplificado do sistema peróxi-oxalato utilizando imidazol como base e peróxido de hidrogênio, na presença de um ativador (ACT).

Apesar das pequenas discrepâncias entre os dados de absorção e emissão devido a problemas experimentais nas medidas, os três sistemas estudados

apresentaram o mesmo comportamento anteriormente observado, uma indicação de que a reação destes ésteres oxálicos ocorre pelo mecanismo proposto por Stevani.¹³³ Conhecido o mecanismo da reação destes ésteres oxálicos, pode-se iniciar o estudo do mecanismo da reação com catalisadores não nucleofílicos.

4.3.4 Estudos cinéticos com os ésteres oxálicos utilizando-se lutidina como catalisador

No sistema peróxi-oxalato utilizando-se os ésteres sintetizados na presença de uma base não-nucleofílica, a dependência da constante de velocidade com a concentração de lutidina apresentou uma curva de saturação em todas as concentrações de peróxido utilizadas (Resultados, 3.4.3.1, pág. 90). A região de saturação pode ser explicada por uma catalise básica específica, conforme o mecanismo mostrado no Esquema 42, onde há um pré equilíbrio ácido-base rápido (pK_a (Lut) = 6,62;¹⁷⁴ pK_a (H₂O₂) = 11,6.¹⁷⁵), seguido de um ataque do anion hidroperóxi ao éster oxálico, num passo lento.

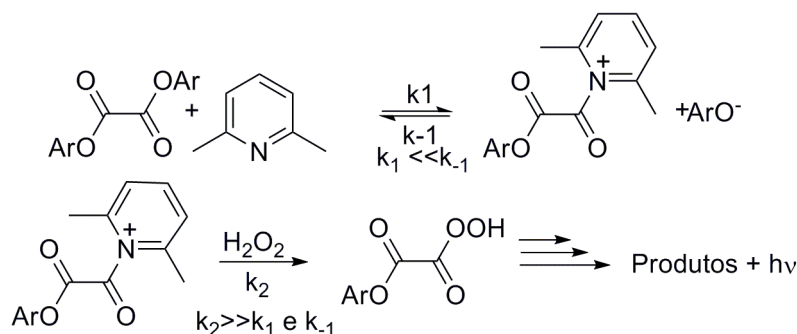


Esquema 42: Mecanismo simplificado da reação de ésteres oxálicos com peróxidos de hidrogênio catalisada por 2,6-lutidina, agindo com catalisador básico específico.

Esse mecanismo proposto sugere que a curva de saturação ocorra em uma concentração de lutidina onde todo peróxido tenha se tornado anion hidroperóxido, ou seja, onde a constante de velocidade não é mais influenciada pela concentração de lutidina.

A fim de verificar se há a catálise nucleofílica pela lutidina (Esquema 43), foi feito um experimento onde se acompanhou por uma hora a mistura de TCPO e lutidina (tempo de três meias vidas da reação na presença da menor concentração

de H_2O_2 e lutidina), na ausência de peróxido. O fato de não ter observada a liberação do fenol correspondente nestas condições (Figura 27, pág. 97) indicando que o processo de catálise nucleofílica, mesmo se ocorre, é de importância menor nas condições de reação utilizadas.



Esquema 43: Mecanismo da reação de ésteres oxálicos com peróxidos de hidrogênio catalisada 2,6-lutidina, agindo com catalisador nucleofílico.

As curvas de variação na absorvância obtidas na reação do TCPO com lutidina e peróxido de hidrogênio só puderam ser ajustadas por uma soma de duas funções exponenciais, indicando que dois processos distintos devem estar ocorrendo, os quais levam a uma variação na absorvância em 295 nm. A ausência de reação de TCPO com lutidina sem peróxido de hidrogênio exclui a catálise nucleofílica como uma reação concorrente. Ao analisar Abs_1 (soma dos coeficientes lineares dos ajustes das duas curvas cinéticas Abs_1 e Abs_0 , que corresponde à absorvância no instante do início do experimento) e Abs_2 (Figura 73 e Tabela 46), notou-se que a soma de $Abs_1 + Abs_2$ corresponde em todas as condições experimentais à absorção de dois resíduos fenólicos de TCP ($A_{296} = 0,67$; $\epsilon_{296} = 2870 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em AcOEt).¹²⁷ Em cada um dos dois processos correspondentes a k_{obs1} e k_{obs2} ocorre a formação de aproximadamente 1,2 equivalentes de fenol e 0,8 equivalentes, respectivamente, para $[Lut] > 50 \text{ mmol/L}$. A proporção de fenol formado nos dois processos não tem grandes variações até 35 mmol/L. O primeiro processo é acompanhado pela emissão de luz. Ao término da emissão, a formação do fenol continua, indicando que há um segundo processo não emissivo, relacionado a formação de um produto lateral com liberação fenol. Pode-se notar que a lutidina mostra baixa absorvância em 295 nm, correspondente à região do TCP, não causando interferência na observação de liberação do fenol no meio, ao menos em concentrações baixas e intermediárias (10-100 mmol/L).

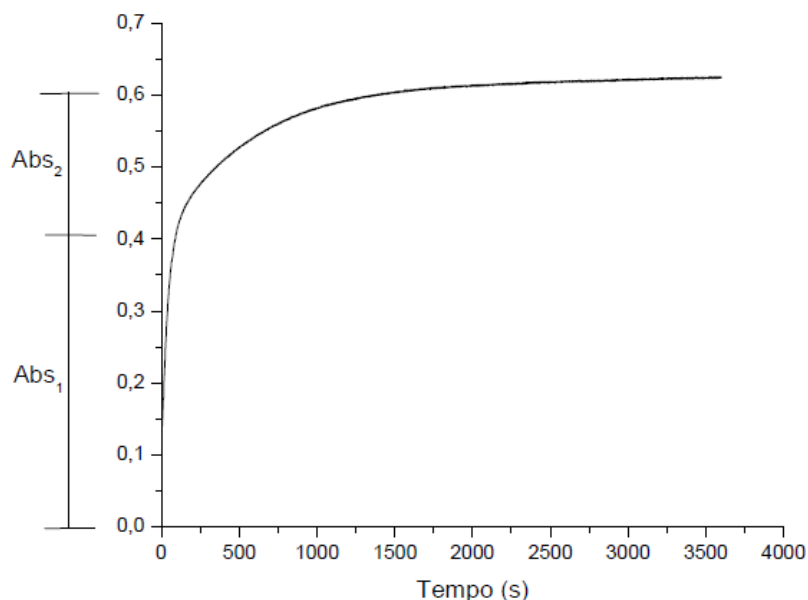


Figura 73: Aumento de absorvância em função do tempo para a reação de TCPO com lutidina. [TCPO] = 0,1 mM; [H₂O₂] = 25 mM, [Lut] = 100 mM; [DPA] = 1 mM.

Tabela 46: Coeficientes lineares Abs₀, Abs₁ e Abs₂, obtidos para os ajustes das curvas de acompanhamento da formação de fenol na reação do TCPO com lutidina.

[H ₂ O ₂] (mM)	Abs ₀	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₀ + Abs ₁ + Abs ₂	Abs ₀ + Abs ₁	% Abs ₀ + Abs ₁	% Abs ₂
500	0,25 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,22 ± 0,06	0,64	0,42	66	34
200	0,13 ± 0,02	0,32 ± 0,01	0,242 ± 0,008	0,69	0,45	65	35
100	0,106 ± 0,006	0,35 ± 0,01	0,277 ± 0,005	0,72	0,456	63	37
75	0,080 ± 0,006	0,354 ± 0,004	0,260 ± 0,005	0,69	0,434	63	37
50	0,065 ± 0,003	0,354 ± 0,004	0,268 ± 0,001	0,68	0,419	62	38
35	0,050 ± 0,003	0,32 ± 0,01	0,315 ± 0,009	0,68	0,37	54	46
20	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,04	0,55 ± 0,02	0,63	0,08	13	87
[Lut] (mM)	Abs ₀	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₀ + Abs ₁ + Abs ₂	Abs ₀ + Abs ₁	% Abs ₀ + Abs ₁	% Abs ₂
1000	0,15 ± 0,02	0,24 ± 0,02	0,160 ± 0,003	0,55	0,39	71	29
500	0,13 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,226 ± 0,006	0,65	0,43	66	34
200	0,07 ± 0,02	0,34 ± 0,03	0,24 ± 0,01	0,65	0,41	63	37
100	0,07 ± 0,02	0,35 ± 0,02	0,259 ± 0,007	0,679	0,42	62	38
75	0,05 ± 0,01	0,361 ± 0,005	0,251 ± 0,006	0,662	0,411	62	38
50	0,048 ± 0,007	0,35 ± 0,02	0,29 ± 0,04	0,648	0,398	61	39
35	0,044 ± 0,003	0,344 ± 0,002	0,268 ± 0,003	0,656	0,388	59	41
20	0,037 ± 0,004	0,29 ± 0,02	0,36 ± 0,03	0,687	0,327	48	52
10	0,0234 ± 0,0001	0,198 ± 0,004	0,415 ± 0,005	0,636	0,2214	35	65

Uma reação lateral possível nesse caso aconteceria entre o 2,4,6-triclorofenol e peróxido de hidrogênio. Se algum produto fosse formado, o espectro de absorção do fenol sofreria alterações, como aparecimento ou desaparecimento de bandas.

Foram feitos os espectros em diversas condições de apenas lutidina e apenas peróxido de hidrogênio; entretanto, a banda de absorção não apresentou nenhuma variação significativa. Também não foram observadas mudanças no espectro de absorção do 2,4,6-triclorofenol em um intervalo de tempo equivalente ao tempo de três meias vidas pelo qual a reação de TCPO foi acompanhada, mostrando que nenhum produto estava sendo formado ou o 2,4,6-triclorofenol estava sendo consumido.

A formação de N-óxido de lutidina poderia explicar essa reação lateral observada nos experimentos de absorção. Essa reação não levaria a emissão de luz e poderia ocorrer de duas formas: 1) reação da lutidina com peróxido de hidrogênio; 2) reação do perácido formado a partir da substituição nucleofílica na 1,1'-oxalildiimidazolidina. Foram feitos espectros da mistura reacional de TCPO, Lut e H₂O₂ em diversos tempos a partir do início da reação, de modo a poder identificar algum produto lateral sendo formado. Contudo os espectros de absorção não mostraram nenhuma modificação além do aumento da absorbância em $\lambda = 295$ nm, correspondente à formação do 2,4,6-triclorofenol. Isto indica que, caso algum produto lateral esteja sendo formado, este não apresenta bandas de absorção nos comprimentos de onda acompanhados durante o experimento. Da reação de TCPO com lutidina e peróxido de hidrogênio, em diversas condições, foram feitas análises em CG-MS (dados não mostrados), de modo a identificar compostos que pudessem estar sendo formados em reações laterais. Entretanto nenhum composto pode ser observado nesses espectros, registrados em diversos tempos após o início da reação, indicando que o N-óxido lutidina não estava sendo formado, portanto a reação de sua formação não corresponde à reação lateral observada nos experimentos acompanhando a formação do 2,4,6-triclorofenol.

O valor observado para a constante k_{obs2} é muito pequeno e, somado ao fato de ser duas ordens de grandeza menor do que a constante de velocidade k_{obs1} e não ser correspondente a nenhuma das reações laterais propostas, pode-se concluir que esta constante deve ser um artifício matemático sem sentido físico, apenas necessário para obter uma melhor ajuste nas curvas de variação de absorção no acompanhamento de formação do 2,4,6-triclorofenol.

Após a caracterização do sistema com TCPO e lutidina, foram feitos os estudos com o éster oxalato de 4-metóxfenila-4-nitrofenila (**38a**) e seus dois correspondentes derivados simétricos, o oxalato de bis-4-metóxfenila (**38c**) e o oxalato de bis-4-nitrofenila (**38b**). Duas constantes de velocidade puderam ser observadas no decaimento da intensidade de emissão da reação de éster **38a**. Estas mostram dependência linear com a concentração de peróxido de hidrogênio até $[H_2O_2] = 1,0\text{ M}$; a dependência linear com a $[Lut]$ é obtida para ambas as constantes até $[Lut] = 200\text{ mM}$, seguida por uma aparente curva de saturação. A partir das regiões lineares das correlações podem-se obter as constantes bimoleculares para ambos os casos (Tabela 47).

De modo a verificar se k_{obs1} e k_{obs1}' obtidas os estudos com o éster assimétrico **38a** corresponderiam à formação do 4-nitrofenol, seguida da formação do 4-metóxfenol, foram feitos estudos cinéticos com o oxalato de bis(4-nitrofenila). Nos estudos da reação do éster **38b**, a constante de velocidade de decaimento k_{obs1} depende linearmente da $[Lut]$ em baixas concentrações apresentando novamente uma aparente região de saturação em altas concentrações de Lut. A constante bimolecular k_1 apresenta-se similar à k_{obs1}' obtida para o éster assimétrico **38a** (Tabela 47). Com isso, pode-se afirmar preliminarmente que os passos observados pela constante k_{obs1} devem ser os mesmos nos dois ésteres **38b** e **38a**, ou seja, a constante k_{obs1} deveria corresponder ao ataque nucleofílico de HO_2^- à carboxila contendo o substituinte 4-nitrofenol e deve ocorrer a saída deste resíduo fenólico (Esquema 44, passo 2a). A constante de subida k_{obs2} é linearmente dependente da $[Lut]$ para o éster **38b**, porém não mostra dependência com a $[H_2O_2]$, indicando que este reagente não participa no passo observado nesta constante de velocidade. Com base nisso supõe-se que o passo observado com esta constante de velocidade, no caso do éster **38b**, deve ser o passo de ciclização do perácido intermediário (Esquema 44). A constante de velocidade k_{obs1} observada com o éster assimétrico **38a** depende da concentração de peróxido de hidrogênio e o H_2O_2 não participa da reação de ciclização, então essa constante não deve corresponder passo de ciclização. A constante bimolecular k_1 poderia ser correlacionada ao ataque nucleofílico de HO_2^- à carboxila contendo o substituinte 4-metóxfenila (Esquema 44, passo 2b), que, por ser um grupo de partida pior que o 4-nitrofenol, apresentaria

constante de velocidade baixa para esse passo. A subida das curvas cinéticas poderia corresponder à ciclização do pércido formado na reação de **38a**, contudo devido à intensidade aumentar rapidamente, a curva continha poucos pontos, o que impossibilitou o seu ajuste.

Comparando-se as constantes de velocidade obtidas nos experimentos onde formação do 3-nitrofenol a reação do éster **38b** com as constantes obtidas nos experimentos onde se mede a intensidade de emissão de luz, nota-se que os valores da constante de velocidade k_1 são semelhantes (Tabela 47), a saída do 3-nitrofenol ocorra no mesmo passo observado na emissão de luz.

Tabela 47: Constantes de velocidade bimoleculares da reação de **38a** e **38b** com H_2O_2 na presença de Lut.

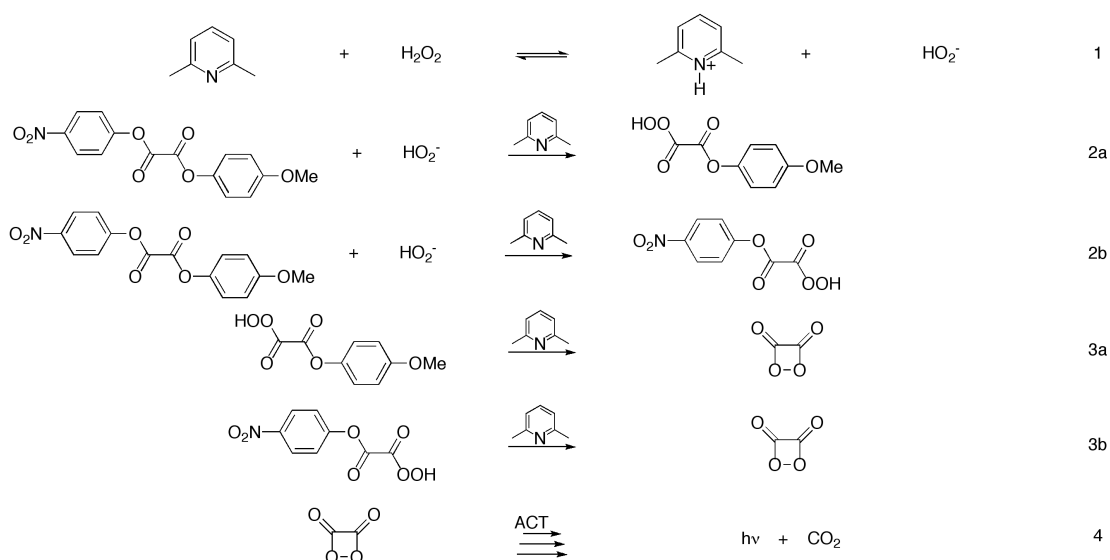
Éster	Emissão			Absorção
		$k_{obs} = k [Lut]$		$k_{obs} = k [Lut]$
	$k_1 (M^{-1}s^{-1})$	$k_1' (M^{-1}s^{-1})$	$k_2 (Ms^{-1})$	$k_1 (M^{-1}s^{-1})$
38a	$0,150 \pm 0,006$	$1,34 \pm 0,03$	---	$0,077 \pm 0,002$
38b	---	$1,54 \pm 0,02$	$5,3 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,1$
	$k_{obs} = k [H_2O_2]$			$k_{obs} = k [H_2O_2]$
38a	$0,223 \pm 0,006$	$1,03 \pm 0,06$	---	$0,090 \pm 0,005$
38b	----	$0,56 \pm 0,01$	*	$1,18 \pm 0,09$

*Média das constantes de velocidades obtidas $0,48s^{-1}$

As constantes k_1 obtidas em absorção para a reação do éster **38a** apresentaram valores similares à constante k_1 observada em emissão. Entretanto a constante k_1 obtida nos experimentos em absorção deveria corresponder à formação do 4-nitrofenol e apresentar valor semelhante à constante k_1' observada em emissão seria atribuída à reação. Apesar de inúmeras tentativas de ajustes nas curvas de emissão não foi possível encontrar uma explicação para esse comportamento.

A dependência linear de $k_{obs}1$ tanto com a concentração de peróxido quanto da base sugere que ambos os reagentes participam do passo limitante da reação. A

observação de uma curva de saturação para altas concentrações de lutidina poderia indicar a existência de um pré-equilíbrio rápido entre a base e o peróxido de hidrogênio. Além disso, no caso de **38a**, a observação de duas constantes de velocidade de decaimento poderia indicar a ocorrência de dois passos nesta transformação com velocidades na mesma ordem de grandeza (Esquema 44). Com base nisso se pode formular, como hipótese de trabalho, uma seqüência de reação que é iniciada pelo pré-equilíbrio mencionado acima, seguida por dois passos relativamente lentos que poderiam ser observados cineticamente.



Esquema 44: Mecanismo da reação de **38a** com peróxido de hidrogênio, catalisada por 2,6-lutidina na presença de um ativador (ACT).

A reação do éster **38c** com peróxido de hidrogênio e lutidina não apresentou variação significativa da absorvância no comprimento de onda onde o fenol absorve. Este comportamento indica que a emissão de luz observada não pode ser atribuída ao consumo do éster. Dúvidas quanto a identidade do éster foram sanadas com a caracterização por análise elementar e estudos utilizando imidazol como base mostraram que o éster **38c** apresenta o mesmo comportamento dos outros ésteres anteriormente estudados (Tabela 40). Experimentos em absorção feitos com o éster **38c** mostram que não ocorre consumo do éster ou formação do 4-metóxfenol na reação com lutidina e peróxido de hidrogênio em duas horas de experimento, contudo não foi possível identificar a reação que dá origem a emissão de luz.

A baixa reatividade do éster **38c**, que não apresentou reação para o sistema com lutidina e peróxido de hidrogênio, indicaria que a saída do grupo 4-metóxfenol na reação do éster **38a** poderia não ocorrer e conduzir à um intermediário de alta energia contendo um resíduo fenólico. Optou-se então por sintetizar o perácido **44a**, de modo a verificar se a saída do 4-nitrofenol conduzia à formação do O,O'-hidrogênio monoperóxido de 4-metilfenila e haveria a saída do 4-metóxfenol num passo posterior, formando a 1,2-dioxetanodiona como intermediário de alta energia.

A constante de velocidade obtida k_{obs1} nos estudos cinéticos com o perácido **44a** apresentaram o mesmo comportamento observado nos ésteres estudados, para a dependência de k_{obs} com a concentração de lutidina, apresentando uma região linear e, em altas concentrações de base, uma aparente curva de saturação. Esse comportamento mostra que na reação do perácido **44a** também ocorre um pré-equilíbrio, desta vez entre o perácido e a lutidina e, num passo posterior, acontece a ciclização e saída do 4-metóxfenol. Com isso, pode-se propor que no éster **38a** o intermediário **44a** é formado na reação e o intermediário de alta energia deve ser a 1,2-dioxetanodiona.

Entretanto foi observada também a emissão de luz na ausência de base, uma indicação de uma possível interação direta entre perácido e ativador. Entretanto, testes com um ativador com um menor potencial de oxidação, o rubreno, mostraram que não havia nenhuma mudança nas constantes de velocidade, o que seria esperado ocorresse reação direta entre o perácido e o ativador, envolvendo supostamente transferência de elétrons. Sendo assim, se pode concluir desta parte que a reação quimiluminescente do perácido **44a** necessita de catálise básica e deve ocorrer um passo de ciclização antes da interação do produto formado com o ativador, conforme verificado anteriormente no grupo com imidazol como catalisador.¹³²

Tendo em vista não ter sido possível observar a reação do éster simétrico **38c** por este ser pouco reativo e não ser possível obter a constante de velocidade de subida k_{obs2} para o éster assimétrico **38a** (que seria comparada com a constante de velocidade k_{obs1} obtida no estudo do perácido **44a**), propuseram-se três novos ésteres para serem estudados. Tendo em vista que o 4-metilfenol é um melhor grupo

de partida que o 4-metoxifenol, esse composto seria mais suscetível à saída do fenol frente ao ataque nucleofílico com anion hidroperóxido.

Estudos cinéticos da reação dos ésteres **39a**, **39b** e **39c** com lutidina e peróxido de hidrogênio mostraram uma região de saturação na dependência da constante de decaimento observada (k_{obs1}) com a concentração de base, o que pode indicar a catálise básica específica, com um pré equilíbrio ácido-base rápido, seguido pelo ataque nucleofílico do anion hidroperóxido, conforme sugerido anteriormente. O éster **39a** apresenta constante de velocidade bimolecular k_1 similar à obtida para o éster **39b** nos experimentos acompanhando a emissão de luz e formação do 3-nitrofenol (Tabela 48). Esse fato pode indicar a liberação do 3-nitrofenol está sendo observada nos experimentos de emissão de luz para os dois ésteres. Com isso, propõem-se que na reação do éster **39a** a saída do 3-nitrofenol deve ocorrer antes da saída do 4-metilfenol, conduzindo ao perácido O,O'-hidrogênio monoperioxalato de 4-metilfenila. Para o éster **39c**, a constante de velocidade k_{obs1} apresentou o mesmo comportamento observado para os ésteres anteriormente estudados. A constante de velocidade k_{obs1} apresentou a curva de saturação com a concentração de lutidina, indicando a presença do pré-equilíbrio e dependência linear em toda a faixa de concentração de H₂O₂ estudada. O éster **39c** mostra uma baixa constante de velocidade bimolecular k_1 , tanto para a dependência com a concentração de lutidina quanto para a concentração de peróxido de hidrogênio. Este comportamento era esperado pois o passo lento da reação, a saída do fenol, é o acompanhado pela emissão de luz e o éster **39c** contem um grupo de saída ruim quando comparado ao éster **39b**. Não foram possíveis os experimentos em absorção para o éster **39c** devido à sobreposição de bandas de absorção do éster **39c** e do correspondente fenol.

O passo seguinte a saída do primeiro grupo de partida e formação do perácido deve corresponder a ciclização intramolecular do perácido. Esse passo deve ser mais rápido do que o primeiro, devido à maior reatividade deste composto. A constante de velocidade de subida (k_{obs2}) deve corresponder a este passo. A ciclização intramolecular é apenas catalisada pela lutidina e não tem a participação do peróxido de hidrogênio. Com isso, a constante de velocidade k_{obs2} correspondente à esse passo não deve depender da concentração de peróxido de

hidrogênio. No estudo os ésteres **39a** e **39b**, as constantes de velocidade k_{obs2} apresentaram dependência linear com a concentração de lutidina, indicando que a base participa do passo observado cineticamente, entretanto as constantes apresentaram-se independentes da concentração de peróxido de hidrogênio em toda faixa estudada. Este comportamento está de acordo com o esperado para a ciclização. No caso do éster **39a**, como a saída do 3-nitrofenol ocorre em primeiro conforme mostrado anteriormente, o perácido formado é O,O-hidrogênio monoperóxido de 4-metilfenila (Esquema 45).

Os perácidos intermediários **44b** e **44c** foram sintetizados e estudos da reação destes compostos com lutidina mostraram também uma dependência linear das constantes de velocidade k_1 a uma concentração mais baixa de base em $Lut > 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e em concentrações mais altas, a curva de saturação foi observada. Esse comportamento indica que a reação deve acontecer por uma catálise básica específica, com um pré equilíbrio entre a lutidina e os perácidos. É esperado que esses compostos tenham valores de pK_a menores que o peróxido de hidrogênio e este equilíbrio esteja deslocado para o anion hidroperóxido. Devido a dificuldade experimentais em determinar pK_a em solventes orgânicos, os valores de pK_a ainda não foram medidos.

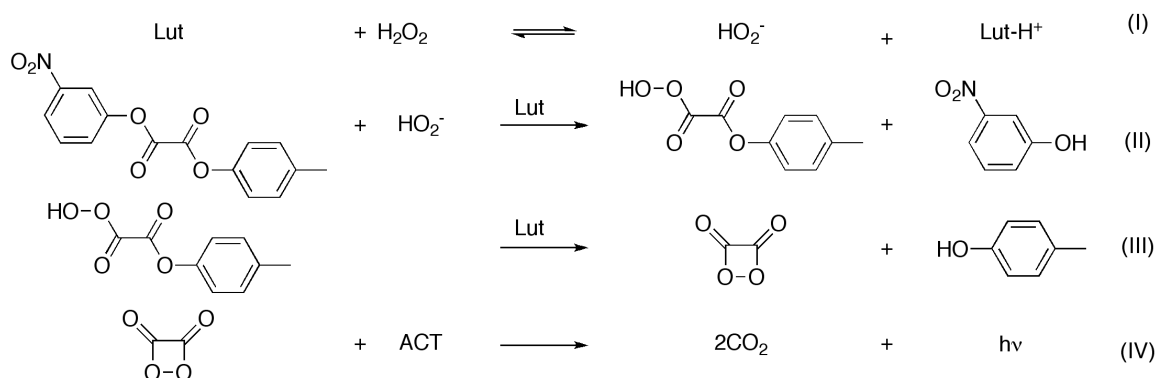
O anion hidroperóxido ataca o carbono carbonílico, e num passo posterior ocorre a ciclização intramolecular concomitante com liberação do fenol, levando à formação do intermediário de alta energia, neste caso, proposto como sendo a 1,2-dioxetanodiona (Esquema 45). A constante de velocidade k_1 obtida para o perácido **44c** apresenta valores semelhantes aos observados para constante de velocidade de subida k_2 do éster **39b**, indicando o O,O'-hidrogênio monoperóxido de 3-nitrofenila deve ser o intermediário formado na reação de **39b** e que essas constantes devem corresponder à ciclização deste perácido. Para o éster **39a**, a constante de velocidade k_2 tem um valor semelhante a constante bimolecular k_1 obtida para o perácido **44b** (Tabela 48). Essa correspondência está de acordo com os resultados anteriormente obtidos. O O,O'-hidrogênio monoperóxido de 4-metilfenila foi proposto como intermediário da reação de **39a**, pela saída do 3-nitrofenol. A semelhança entre os valores das constantes indica que o passo de ciclização deve ser o mesmo observado para a reação de **39a** e **44b**.

A constante de velocidade de subida da reação com o éster **39c** deve corresponder à constante de velocidade k_1 para o perácido **44b**, mas, devido a problemas encontrados para medir a constante de subida no luminômetro, não foi possível obtê-la.

Tabela 48: Constantes de velocidade bimoleculares da reação de **39a-c** e **40b-c** com H_2O_2 na presença de Lut.

Composto	[Lut]		
	k_1 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^a	k_1 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^b	k_2 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^a
39b	$0,65 \pm 0,06$	$0,71 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,05$
39c	$0,0011 \pm 0,0001$	----	-----
39a	$0,66 \pm 0,04$	$0,7 \pm 0,2$	$1,1 \pm 0,4$
44c	$4,4 \pm 0,2$	----	-----
44b	$2,13 \pm 0,09$	----	-----
	[H_2O_2]		
	k_1 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^c	k_1 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^d	k_2 ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^c
39b	$0,40 \pm 0,01$	$0,80 \pm 0,01$	^e
39c	$0,0036 \pm 0,0004$	----	-----
39a	$0,46 \pm 0,03$	$0,63 \pm 0,01$	^f

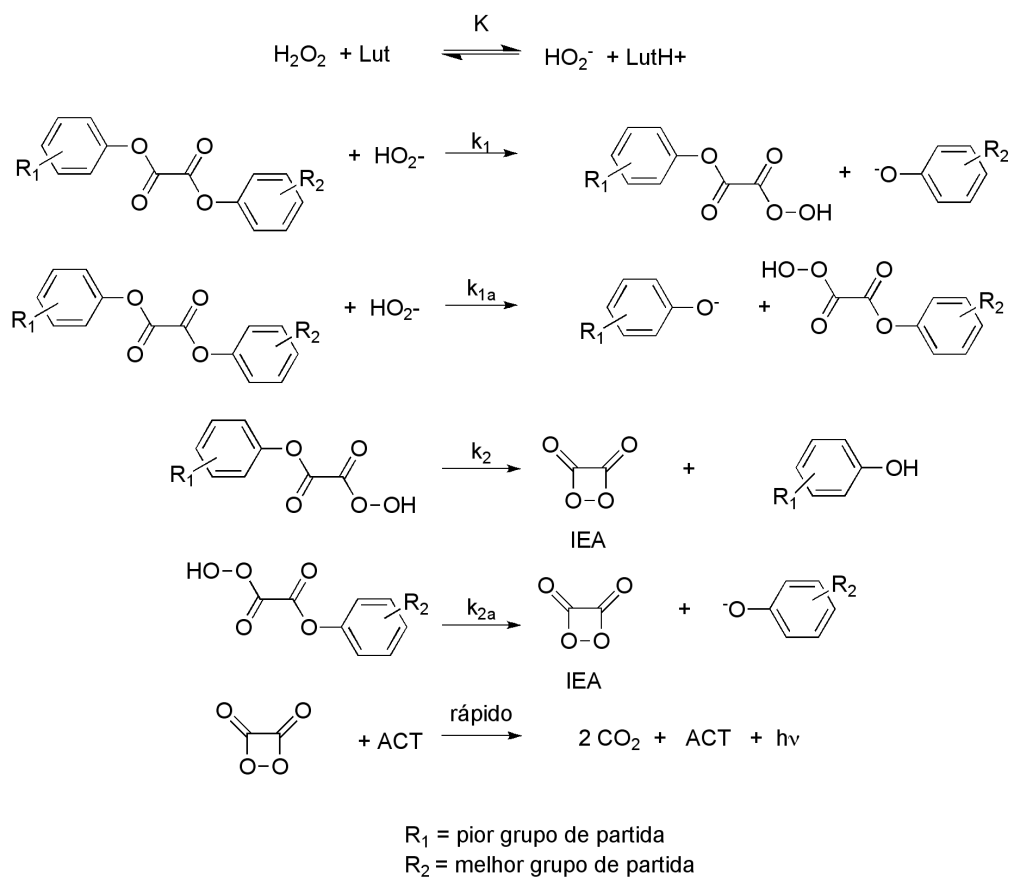
^a Emissão: $[\text{DPA}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{éster}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. ^d Absorção: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{éster}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. ^c Emissão: $[\text{DPA}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Lut}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{éster}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. ^d Absorção: $[\text{Lut}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{éster}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. ^e Valor médio das constantes de velocidade observadas: $k_{\text{obs}} = 0,35 \text{ s}^{-1}$. ^f Valor médio das constantes de velocidade observadas: $k_{\text{obs}} = 0,39 \text{ s}^{-1}$.



Esquema 45: Mecanismo da reação do éster oxálico **39a**, com lutidina e peróxido de hidrogênio, na presença de um ativador (ACT).

Em todos os casos, o rendimento quântico diminui substancialmente com o aumento da concentração de lutidina, o mesmo comportamento observado no sistema peróxi-oxalato com TCPO e imidazol como base nucleofílica.¹²⁶ Isso pode ser uma indicativa de que a base está interagindo com o intermediário de alta energia numa reação lateral que não conduz à emissão de luz, podendo haver uma competição entre o DPA e a lutidina com o intermediário reativo.¹²⁶ Na presença de lutidina, o rendimento quântico diminui cerca de uma ordem de grandeza na faixa de concentração de lutidina de 0,005 mol L⁻¹ até 1 mol L⁻¹. Entretanto, o rendimento quântico ϕ_s não mostrou dependência com [H₂O₂], um comportamento diferente do verificado anteriormente, onde ϕ_s em altas concentrações de peróxido de hidrogênio.

Os estudos com os ésteres oxálicos **38a-c** e **39a-c** permitiram formular um mecanismo geral para a reação com lutidina (Esquema 46). Entretanto, o estudo da saída independente dos fenóis por acompanhamento em experimentos de absorção não havia sido possível ainda a sobreposição das bandas de absorção dos fenóis que eram considerados piores grupos de partida e os ésteres oxálicos estudados. A fim de acompanhar separadamente a formação de cada fenol na reação do éster oxálico com lutidina, é necessário o éster assimétrico contenha grupos de partida com reatividades diferentes e a faixa onde esses compostos absorvem deve ser em comprimento de onda diferente, com o propósito de evitar a sobreposição de bandas. Com isso, foi reunido um conjunto de fenóis cujos espectros de absorção foram feitos a fim de determinar o melhor par de fenóis para a síntese do éster assimétrico.



Esquema 46: Mecanismo geral para a reação dos ésteres oxálicos com lutidina e peróxido de hidrogênio.

Analisando o espectro de absorção obtido, optou-se pela síntese do oxalato de 2,4,6-triclorofenila-3-nitrofenila. O 2,4,6-triclorofenol apresenta o máximo de absorção em 295nm enquanto o 3-nitrofenol tem o máximo em torno de 320 nm e a sobreposição das bandas é mínima. Tentativas de síntese foram feitas, entretanto, os dois fenóis são bons grupos de partida, o que torna o éster facilmente hidrolisado mesmo em condições brandas. Os espectros do produto obtido para a síntese de **41** apenas continham as bandas do 3-nitrofenol e do 2,4,6-triclorofenol, indicando que o éster não havia sido obtido. A dificuldade enfrentada na síntese do éster **41** pode ser decorrente da hidrólise do monoclóreto de 2,4,6-triclorofenol, na reação com a trietilamina e o 3-nitrofenol.

Diante da impossibilidade de sintetizar o éster **41**, optou-se pelo uso de 2,4-diclorofenol em substituição ao 2,4,6-triclorofenol. Este fenol apresenta o máximo de absorção em 295 nm e a sobreposição com a banda de absorção do 3-nitrofenol é mínima, o que caracteriza o éster assimétrico **42** como um bom candidato ao estudo

da saída independente dos fenóis. Apesar da boa qualidade de ambos os grupos de partida, o éster **42** pode ser obtido com boa pureza e o espectro de absorção apresentava apenas uma pequena contaminação pelo 2,4-diclorofenol. Estudos cinéticos com o éster **42** foram feitos variando a concentração de lutidina e peróxido de hidrogênio e a dependência linear com a concentração de H_2O_2 e em baixas concentrações de base pode ser observada (Tabela 49). Em maiores concentrações de lutidina, a curva de saturação, indicando o pré-equilíbrio entre Lut e H_2O_2 foi observado.

Para o éster **42**, um mecanismo análogo aos anteriormente propostos pode ser elaborado. Em concentrações mais altas de lutidina pode ser observada uma curva da saturação, indicando o pré-equilíbrio rápido entre peróxido de hidrogênio e lutidina. (passo I, Esquema 46). Caso apenas uma reação de saída do fenol fosse observada, a constante de velocidade k_1 observada no comprimento de onda correspondente ao 2,4-diclorofenol, deveria corresponder à saída deste fenol. Nesse passo é esperado que o peróxido de hidrogênio não participe desse passo. Contudo a reação do éster **42** mostra que a constante observada k_1 apresenta dependência linear com a concentração de H_2O_2 , indicando que essa espécie participa do passo que está sendo observado, o que contraria o mecanismo geral proposto. Devido aos dois fenóis serem considerados bons grupos de partida, pode-se propor uma concorrência entre as duas reações poderia ser esperada (passo IIa e IIb, Esquema 46). Como a constante de velocidade de emissão de luz sempre é correspondente ao passo lento da reação, se houver uma concorrência entre os dois passos, é esperado que a constante de velocidade k_{obs} corresponda à soma das duas constantes de velocidades relativas aos passos IIa e IIb, mostrados no Esquema 47. Esse comportamento foi observado para a reação do éster **42** com lutidina e peróxido de hidrogênio. As duas constantes de velocidade obtidas apresentaram dependência linear seguida de uma aparente curva de saturação na dependência com a concentração de lutidina. A soma das constantes bimoleculares da formação dos respectivos fenóis apresenta valor semelhante à constante bimolecular k_1 observada na emissão de luz. Esse fato indica que as reações para a saída do 3-nitrofenol e 2,4-diclorofenol no primeiro passo devem estar ocorrendo

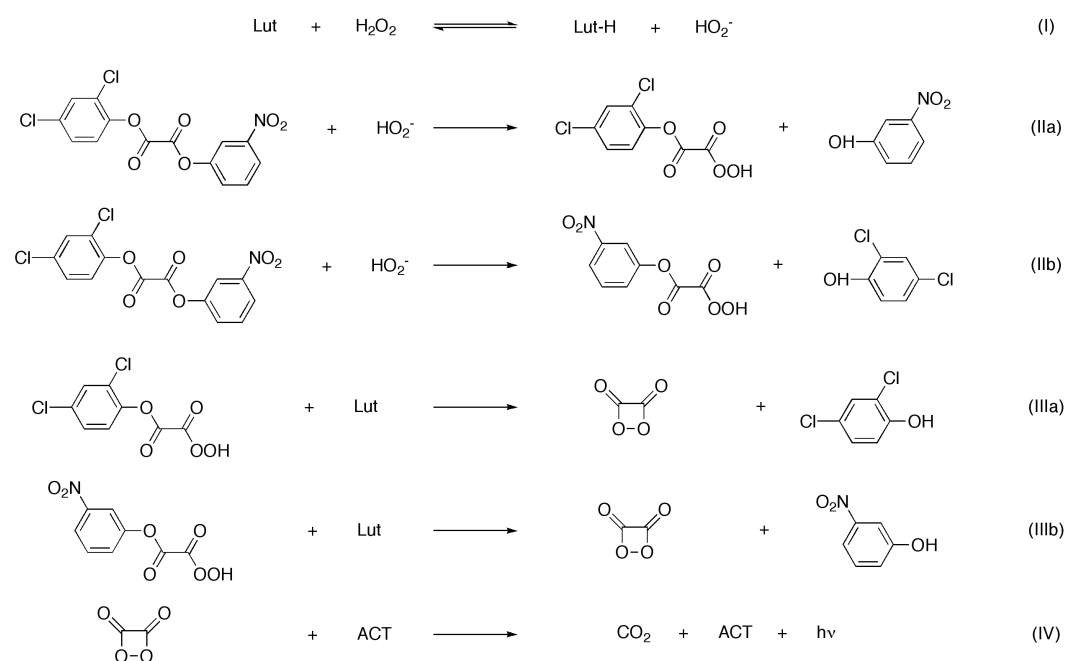
concorrentemente como passo lento da reação e os próximos passos rápidos não podem ser medidos.

Tabela 49: Constantes de velocidade (k_1 e k_2) da reação do éster oxálico **42** com peróxido de hidrogênio, catalisada por lutidina, obtidos em experimentos de emissão e absorção.

	Emissão		Absorção	
	k_1 ($L\ mol^{-1}s^{-1}$)	k_1 ($L\ mol^{-1}s^{-1}$)	k_2 ($L\ mol^{-1}s^{-1}$)	
Variando [Lut] ^a	$1,7 \pm 0,2$	$0,74 \pm 0,23$	$1,33 \pm 0,15$	
Variando [H ₂ O ₂] ^b	$0,64 \pm 0,006$	$0,28 \pm 0,03$	$0,54 \pm 0,06$	

^a Emissão: [DPA] = 0,001 mol L⁻¹, [H₂O₂] = 0,1 mol L⁻¹, [42] = 0,1 mmol L⁻¹; Absorção: [H₂O₂] = 0,1 mol L⁻¹, [42] = 0,1 mmol L⁻¹;

^b Emissão: [DPA] = 0,001 mol L⁻¹, [Lut] = 0,1 mol L⁻¹, [42] = 0,1 mmol L⁻¹; Absorção: [Lut] = 0,1 mol L⁻¹, [42] = 0,1 mmol L⁻¹.



Esquema 47: Mecanismo simplificado para a reação do éster oxálico **42** com peróxido de hidrogênio, catalisada por lutidina, na presença de um ativador (ACT).

Para todos os ésteres estudados, os passos seguintes à ciclização devem ser mais rápidos e não mensuráveis cineticamente.

Em conclusão, o Esquema 46 resume a proposta mecanística para a reação de ésteres oxálicos na presença de um catalisador não-nucleofílico, a lutidina. Conforme o proposto, a lutidina age como um catalisador básico geral e o pré-

equilíbrio entre lutidina e peróxido de hidrogênio é o ponto comum a todos os compostos. A saída do melhor grupo de partida ocorre com o ataque do anion hidroperóxido formado no pré-equilíbrio. A etapa posterior corresponde à ciclização concomitante com a saída do segundo fenol, conduzindo à 1,2-dioxetanodiona (**5**). Os estudos cinéticos com os perácidos sintetizados reiteram o mecanismo formulado. Com base em todos os estudos feitos, a 1,2-dioxetanodiona (**5**) é proposta como o intermediário de alta energia do sistema peróxi-oxalato catalisado por base não-nucleofílica, ratificando o observado nos estudos anteriores do grupo.^{126,127,176,177}

“「わすれないで」と願った
あの日と同じ6月初めの雨上がりの空
二度目の別れを告げた太陽
そして全てが夢だと僕を笑った
果敢ない夢だと”

“"Não se esqueça" eu desejei
Que nem aquele dia, no começo de junho, quando a chuva terminou
O sol que transmitiu o nosso segundo adeus
E assim achei que tudo era um sonho e eu sorri
Então era um bom sonho...”

Baretta – the Gazette

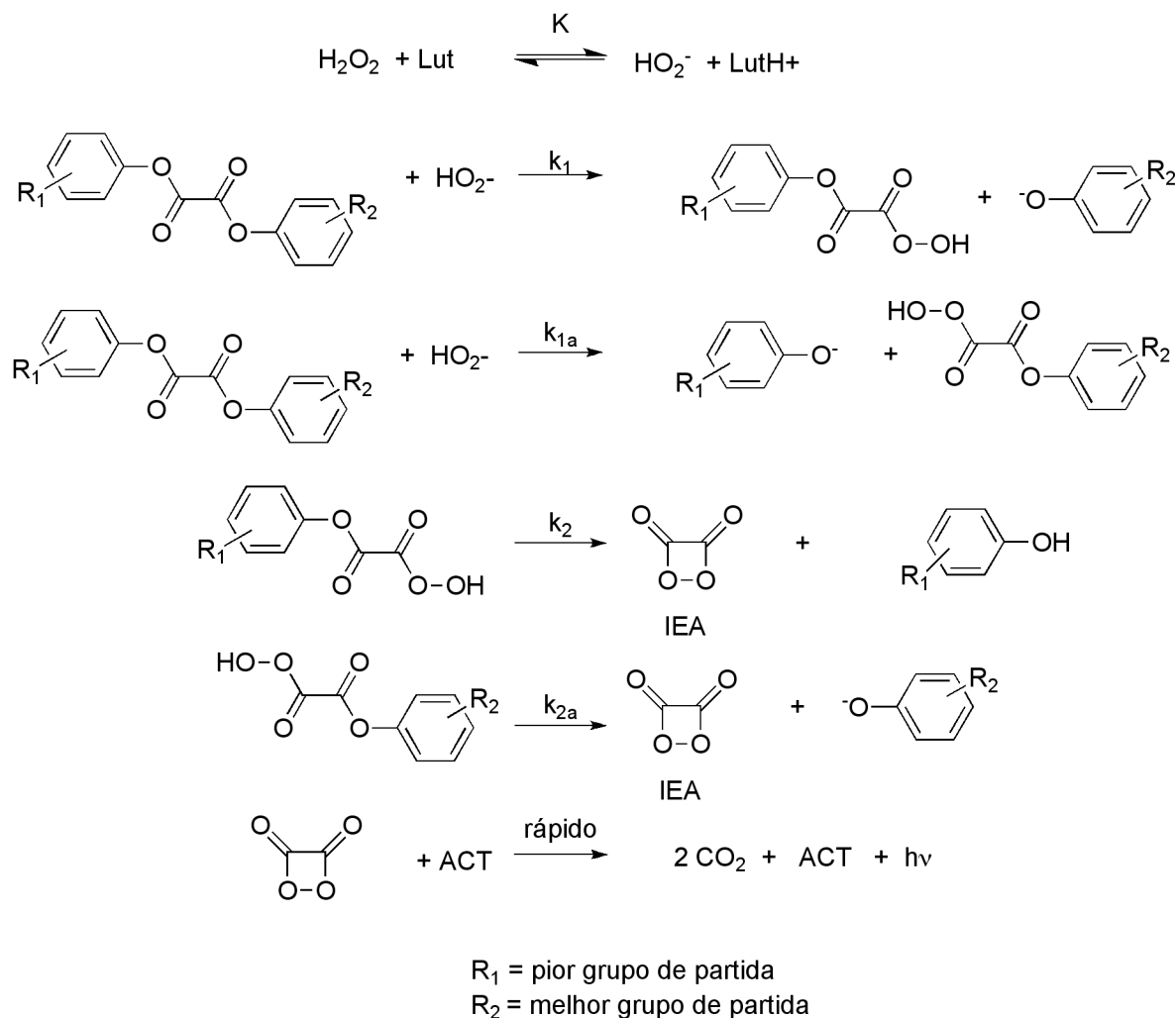
5 Conclusões

A síntese dos 1,2-dioxetanos propostos e suas olefinas precursoras apresentaram muitas dificuldades. Muitas rotas sintéticas foram testadas e o 1,2-dioxetano **21** foi sintetizado por fotooxigenação de sua olefina precursora.

Dois 1,2-dioxetanos (**21** e **22**) foram estudados e seus parâmetros de ativação pela decomposição térmica foram determinados e, apesar das inúmeras dificuldades experimentais, os valores obtidos apresentaram erros compatíveis com a metodologia escolhida. Os valores de E_{ChI} e E_a são semelhantes, indicando que apenas um caminho deve estar envolvido na decomposição unimolecular. Na decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22**, foram obtidos os parâmetros de ativação. Estudos com o acréscimo de água no sistema mostram que a determinação dos parâmetros de ativação sofre a influência pela formação de pontes de hidrogênio e estabilização do estado de transição. Pode se concluir com isso que a variação observada anteriormente nas constantes de velocidade para decomposição induzida de 1,2-dioxetanos pela adição de íons fluoreto em meios anidros pode ser devido à presença de baixas quantidade de água no sistema.

No sistema peroxi-oxalato utilizando-se lutidina como catalisador básico, em um sistema contendo diferentes ésteres oxálicos, H_2O_2 e DPA, observou-se o processo de decomposição do éster por emissão e absorção de luz, sendo que as constantes de velocidade observadas $k_{\text{obs}1}$ dependem igualmente da $[\text{Lut}]$ e da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, o que implica que as duas espécies estão envolvidas na mesma etapa de reação. Em altas concentrações de lutidina, uma aparente curva de saturação pode ser observada, indicando que pode estar presente uma catálise básica geral. Foi possível propor um mecanismo, onde o primeiro passo é um pré-equilíbrio rápido entre Lut e H_2O_2 (que pode explicar a curva de saturação na variação de $[\text{Lut}]$ (Esquema 48). O segundo passo consiste do ataque nucleofílico do peróxi ânion ao éster que deve ocorrer com a formação de um fenol. Havendo dois bons grupos de partida no éster oxálico, propõe-se a ocorrência de duas reações competitivas dependendo do carbono carbonílico atacado pelo HO_2^- (Esquema 48). A formação do fenol correspondente ao pior grupo de partida deve ocorrer com uma velocidade

menor, por se tratar do pior grupo de partida; a este processo se pode atribuir a constante de velocidade menor. A constante de velocidade k_{obs2} em todos os casos é independente da concentração de H_2O_2 , mostrando que esta espécie não participa deste passo da reação, correspondendo à ciclização e saída do segundo fenol.



Esquema 48: Esquema simplificado da sequência mecânica para a reação peróxi-oxalato.

Estudos cinéticos com perácidos intermediários apresentaram uma curva de saturação com a concentração de lutidina e as constantes bimoleculares obtidas tem valores semelhantes aos observados ao k_2 para o ésteres oxálicos, indicando que os perácidos devem ser intermediários nessas reações.

Assim, pode se concluir que a lutidina atua como um catalisador básico geral. O mecanismo geral para reação do sistema peróxi oxalato com lutidina pode ser proposto, a partir do estudo dos diversos ésteres e perácidos sintetizados.

“Have your own way

君は君のまま, 少年のまま, 信じたもの信じればいいさ
何が正しくて, 間違ってるのかなんて, 大人でさえわかっちゃいない時代に
惑わされないで, 自分殺さないで, 見失う前にツバ吐ってやりやいい
やるだけやっちまって, 失敗こいちまっても, いつの日かも笑い話にしてやるんだ”

“Tenha o seu próprio caminho

Você no caminho que está, jovem como você é, está tudo bem acreditar no que quiser
Em uma geração onde somente os adultos parecem saber o que é certo e o que é errado
Não saia de sua pista, não se mate, você consegue salivar antes de perder a vista disso
Faça somente o que você pode Mesmo que você cobre a realidade.

Um dia será uma história engraçada para você”

歌舞伎男子 – Miyavi

6 Parte Experimental

6.1 Aparelhagem

Medidas de emissão de luz foram efetuadas em um fluorímetro Varian Eclipse, com *cell holder* com espaço para uma cubeta, sem agitação magnética e operando com as celas termoestatizadas a variando de 35 a 75 ($\pm 0,5$ °C), por banho Fischer. Além disso, foi utilizado outro espectrofluorímetro da marca HITACHI U-2000 com uma cela termostastizada $25,0 \pm 0,5$ °C e com agitação magnética. A sensibilidade do aparelho foi regulada mudando-se os parâmetros de voltagem da fotomultiplicadora e tamanho da fenda.

Medidas cinéticas de baixa intensidade de emissão de luz foram realizadas em um Luminômetro de Tubo Berthold Modelo Sirius.

As medidas de espectrofotometria UV-Vísivel foram realizadas em um aparelho 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 aparelho Multispec 1501, marca Shimadzu, com cela termostastizada a $25,0 \pm 0,5$ °C.

Para destilações de pequenos volumes, foi utilizado um equipamento de destilação rotatória *Kugelrohr* (Büchi) modelo AT 801F. O equipamento é constituído de frascos adaptados a um rotor móvel operando com temperatura controlada automaticamente entre 30 e 210 °C ligado a uma bomba de vácuo.

Os espectros de RMN foram registrados em espectrômetro Bruker de 200 MHz e 500 MHz. Os deslocamentos químicos (δ) dos espectros obtidos estão relatados em partes por milhão (ppm) em relação ao sinal do tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno em todas as amostras (0,03% em massa).

Os ensaios de cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizados em placas de Silicagel 60 F₂₅₄ sobre alumínio (Merck) e placas de óxido de alumínio neutro sobre poliestireno (Aldrich). A revelação das placas foi feita sob luz ultravioleta, em câmara de iodo e solução de KI em tampão HAc/Ac 0,1 mol/L pH 3,8.

A purificação de substâncias através de cromatografia em coluna empregou sílica gel (SiO₂ 70-230 ou 230-400 mesh) ou alumina neutra (Al₂O₃, 150 mesh tipo

Brockmann de I a IV) como fase estacionária. Foram utilizadas colunas com comprimentos e diâmetros variados. Além desse método, foi usado um sistema Flash Gradiente Flexível e modular para separação em misturas binárias da Buchi (modelos C605 e 615).

Para a purificação de substâncias foi utilizada ainda cromatografia em camada delgada preparativa radial (Chromatotron) com placas de vidro redondas recobertas com 2 ou 4 mm de Silicagel 60 F₂₅₄ com 10% de gesso. A aplicação da amostra e a eluição radial das placas foi efetuada em um aparelho Chromatotron modelo 7924T da Harrison Research.

Análises de cromatografia a gás acoplada com espectrometria de massas (CG-EM) foram realizadas na Central Analítica do IQ-USP, em um equipamento Shimadzu modelo 14B/QP5050A tipo quadrupolo.

6.2 Reagentes

À 2,6-dimetilpiridina (lutidina) foi adicionado KOH até não haver mais dissolução e refluxou-se por um dia. O KOH foi filtrado e então a lutidina destilada na presença de CaH₂ (63 °C a 40 mmHg). Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO - Aldrich) foi recristalizado de uma mistura de hexano:clorofórmio 14:5 e seco em dessecador (p.f. 190,5 -192,2 °C; literatura: 190 °C).¹⁷⁸ 2,4,6-Triclorofenol (TCP - Aldrich) foi purificado em cromatografia de coluna em sílica, eluído com mistura de solventes hexano:acetato de etila 5:1 (p.f. 67-68°C). 4-metilfenol (Aldrich) foi destilado a 123 °C/40 mmHg. Cloreto de oxalila (Aldrich) foi destilado a 63°C. Piridina (Synth) foi refluxada por 4 horas sob NaOH e destilada. Trietilamina foi destilada de CaH₂. n-BuLi (cerca de 1 mol L⁻¹ em hexanos, - Aldrich) foi titulado com 1-butanol em THF, usando como indicador 1,10-fenantrolina. 9,10-difenilantraceno (DPA - Aldrich), imidazol (IMI-H- Aldrich, 99%), e 3-nitrofenol (Aldrich) usados sem prévia purificação. 4-metóxfenol (Aldrich) foi recristalizado de etanol. Uma solução 60% de peróxido de hidrogênio (H₂O₂, Solvay Peróxidos do Brasil Ltda) foi utilizada para o preparo das soluções estoques. Cloreto de Cério (CeCl₃) foi seco em um balão com agitação magnética e vácuo. Aqueceu-se até 135 °C em banho de óleo e assim foi mantido por duas horas, sendo então usado logo após o resfriamento a 0 °C sob atmosfera de argônio. O oxalato de oxalato de bis(4-nitrofenila) foi sintetizado por

alunos da disciplina de Orgânica Experimental e caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C . RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 7,60 (4H, d, $J = 9,5$ Hz); 8,41 (4H, d, $J = 9$ Hz) RMN ^{13}C (125 MHz): 122,6; 125,5; 145,5; 153,5; 154,7. Também foram encontrados sinais correspondentes ao fenol, com pouca intensidade. RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 6,95 (2H, d, $J = 9$ Hz); 8,11 (2H, d, $J = 9,5$ Hz) RMN ^{13}C (125 MHz): 115,6; 126,0; 163,8. O 4-metóxi-fenila-4-nitrofenila também foi sintetizado por alunos da disciplina de Orgânica Experimental e caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C . RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 3,84 (3H, s); 6,96 (2H, d, $J = 9,5$ Hz); 7,20 (2H, d, $J = 9,5$ Hz) 7,49 (2H, d, $J = 9,5$ Hz); 8,36 (2H, d, $J = 9$ Hz); RMN ^{13}C (125 MHz): 55,6; 114,8; 121,6; 122,0; 125,5; 143,3; 146,2; 154,2; 154,8; 155,1; 158,2.

6.3 Solventes

Éter etílico (Et_2O) foi aquecido em refluxo na presença de H_2SO_4 concentrado (100 mL/L) por 4 horas e, então, destilado. Ao destilado adicionaram-se fios de sódio e uma ponta de espátula de benzofenona. Antes do uso o solvente foi aquecido a refluxo até apresentar coloração azul e, em seguida, destilou-se a quantidade necessária. Tetrahidrofurano (THF) e dimetóxietano (DME) foram destilados (p.e., 66°C e $82\text{-}84^\circ\text{C}$, respectivamente) e, ao destilado, adicionaram-se fios de sódio e uma ponta de espátula de benzofenona. Antes do uso o solvente foi aquecido a refluxo até apresentar coloração azul e, em seguida, destilou-se a quantidade necessária diretamente para o balão de reação. Acetato de etila foi tratado primeiramente com CaCl_2 anidro por um dia, sendo então filtrado e agitado com 40g/L de NaOH a 0°C por 30 minutos, sendo então novamente filtrado e destilado em uma coluna vigreux de peneira molecular 4A. Tolueno foi agitado por uma noite com EDTA, filtrado e, em seguida, destilado de sódio (p.e. 110°C). Diclorometano (CH_2Cl_2) foi agitado por uma noite com EDTA e destilado de P_2O_5 . Xileno foi diretamente destilado de sódio (p.e. 40°C).

6.4 Soluções anidras de peróxido de hidrogênio

Para ensaios cinéticos, uma solução estoque de peróxido de hidrogênio anidro em acetato de etila foi preparada pela adição de 4,0 mL da solução aquosa de H_2O_2 (60%, Peróxidos do Brasil) a 16 mL acetato de etila e a solução resultante seca

com MgSO_4 anidro durante e noite a 4°C . Para síntese, uma solução anidra de peróxido de hidrogênio foi preparada pela extração de 20 mL da solução aquosa 60% com dietil éter (3 x 15 mL). A fase etérea foi seca com MgSO_4 anidro durante e noite a 4°C . As concentrações de peróxido resultante das soluções assim preparados foram determinadas utilizando-se um ensaio iodométrico.¹⁷⁹ Primeiramente, diluiu-se a solução estoque de peróxido 100 ou 500 vezes dependendo de sua concentração (próxima a 1 ou 5 mol/L, para ensaios cinéticos ou para síntese, 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 em tampão HAc/Ac 0,10 mol/L pH 3,8, adicionados 10 μL de uma solução em água de peroxidase de raiz forte (HRP-VI, 1,0 mg/mL) e então registrada a linha base da mistura. Adicionaram-se 10 μL da solução de H_2O_2 diluída 100 ou 500 vezes, agitou-se a mesma e mediu-se a absorbância em 353 nm ($\epsilon_{353} = 25.500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), até que o valor não mais se alterasse mediante sucessivas agitações da cubeta com a solução. Esse procedimento foi feito ao mínimo 5 vezes, sendo que da média das absorbâncias, utilizando-se a lei de Lambert-Beer e considerando-se o fator de diluição, foi obtida a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ final.

6.5 Calibração dos espectrofluorímetros

A calibração da sensibilidade das fotomultiplicadoras nos espectrofluorímetros Varian Eclipse e Hitachi U-2000 foi feita usando um procedimento modificado da literatura¹⁸⁰. Soluções estoque de luminol ($1,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ em solução de NaOH $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$), H_2O_2 (0,30 % (diluído 200 vezes em água deionizada a partir da solução 60%)) e hemina (duas soluções em NaOH aquosa 1mol/L, com absorbâncias de $A = 0,6$ e $0,2$ em 404 nm) foram preparadas. Uma cubeta contendo 3,00 mL da solução de luminol foi colocada no fluorímetro no escuro, com agitação magnética. A esta cubeta foram rapidamente adicionados 100 μL da solução de H_2O_2 , seguido de 50 μL da solução de hemina mais diluída ($A = 0,20$). A adição de hemina foi acompanhada de um pico de luz, que decaiu rapidamente. Quando a intensidade se aproximava da linha base, alíquotas de 50 μL da solução de hemina mais concentrada ($A = 0,60$) foram adicionadas até que a intensidade no momento da adição não fosse diferente da linha base. Após a

aquisição dos dados, a integral da curva de intensidade de luz vs. tempo foi calculada (Q_{lum}) para determinar a quantidade total de luz emitida pelo luminol, expresso em unidades arbitrárias. A partir dos valores de Q_{lum} determinados nas diferentes condições da fotomultiplicadora dos espectrofluorímetros obtém-se o fator de correção da sensibilidade da fotomultiplicadora para cada condição experimental (Tabela 1), considerando-se o número de moles de luminol utilizado no ensaio (n_{lum}) e o rendimento quântico de quimiluminescência da reação do luminol (ϕ_{lum}) nestas nas condições experimentais utilizados (Equação 13).

$$f_{lum} = \frac{\Phi_{lum} n_{lum}}{Q_{lum}} \quad \text{Equação 13}$$

f_{lum} : fator de correção do fluorímetro, ϕ_{lum} : rendimento quântico da reação do luminol com peróxido de hidrogênio nestas condições ($0,0114 \pm 0,0006 \text{ E mol}^{-1}$); n_{lum} : numero de mols de luminol; Q_{lum} : quantidade total de luz emitida pela reação do luminol, em unidades arbitrárias (u.e.).

Tabela 50: Fatores de calibração obtidos para os espectrofluorímetros

Condições (Voltagem, Fenda)	Fator de calibração (E u. a. ⁻¹)
Varian	
950 V, 5 nm	$2,1 \cdot 10^{-15}$
950 V, 10 nm	$6,1 \cdot 10^{-16}$
950 V, 20 nm	$2,8 \cdot 10^{-16}$
1000 V, 10 nm	$4,7 \cdot 10^{-16}$
1000 V, 20 nm	$1,7 \cdot 10^{-16}$
Hitachi	
400 V, 10 nm	$6,98 \cdot 10^{-15}$
400 V, 20 nm	$2,38 \cdot 10^{-15}$
700 V, 10 nm	$2,48 \cdot 10^{-15}$
700 V, 20 nm	$6,40 \cdot 10^{-15}$
950 V, 10 nm	$2,66 \cdot 10^{-16}$
950 V, 10 nm	$1,73 \cdot 10^{-16}$

6.6 Determinação das constantes de velocidade

A curva cinética da intensidade de emissão de quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato completo consiste em um rápido aumento da intensidade de emissão de luz, seguida por um lento decaimento. Para os ésteres **38b**, **39a** e **39b**, a curva pode ser ajustada pela combinação de duas funções exponenciais $\{ I(t) = I_{\max} [e^{-k_{\text{obs}1}t} - e^{-k_{\text{obs}2}t}] \}$, obtendo-se duas constantes de velocidade, $k_{\text{obs}1}$ and $k_{\text{obs}2}$. A constante menor $k_{\text{obs}1}$, corresponde ao lento decaimento, enquanto a maior constante $k_{\text{obs}2}$ contem o rápido aumento da curva. Para os perácidos **44a-c** e os ésteres **39c** e **42**, somente a curva de decaimento pode ser ajustada por uma função monoexponencial $\{ I(t) = I_{\max} e^{-k_{\text{obs}1}t} \}$, obtendo-se a constante de velocidade $k_{\text{obs}1}$. Para **38a**, somente a curva de decaimento pode ser ajustada por uma combinação de duas funções exponenciais $\{ I(t) = I e^{-k_{\text{obs}1}t} + I e^{-k_{\text{obs}1't} \}$, obtendo-se assim $k_{\text{obs}1}$ e $k_{\text{obs}1'}$.

A cinética da reação peróxi-oxalato pode ser observada também pela formação dos fenóis correspondentes por medidas de absorção no UV-Vis, apresentando curvas cinéticas que podem ser ajustadas pelas funções exponenciais $Abs = y_0 + Ae^{(1-kt)}$ ou $Abs = y_0 + A_1e^{(1-x/t1)} + A_2e^{(1-x/t2)}$, dependendo do composto estudado e das condições experimentais, conforme explicitado nos *Resultados*.

6.7 Determinação dos rendimentos quânticos singlete (Φ_s)

Os rendimentos quânticos singlete (ϕ_s) para a reação dos ésteres estudados com lutidina e peróxido de hidrogênio na presença de DPA foram determinados a partir do ajuste matemático destas curvas, obtendo-se os parâmetros de ajustes, a intensidade de emissão inicial (I_0) e as constantes de velocidade observadas (k_{obs}). Com estes parâmetros, as curvas de intensidade de emissão *versus* tempo foram simuladas e extrapoladas até intensidade de emissão zero e as áreas abaixo das curvas (Q_{ACT}) obtidas por integração numérica utilizando-se o programa *Origin 8.0*. Os valores das integrais Q_{ACT} , obtidos em unidades arbitrárias, foram convertida para valores em Einstein (E) usando-se os fatores de correção obtidos com o padrão luminol (Equação 13).^{180,129} Para o cálculo do rendimento quântico singlete há ainda a necessidade de se considerar o fator de sensibilidade da fotomultiplicadora com o

comprimento de onda de emissão (f_{photo} , obtidos pelo fornecedor do instrumento) e o rendimento quântico de fluorescência do ativador (Equação 14).

$$\Phi_s = \frac{Q_{ACT} \cdot f_{lum} \cdot f_{photo}}{n_r \cdot \Phi_{FL}} \quad \text{Equação 14}$$

ϕ_s : rendimento quântico singlete; Q_{ACT} : integral da intensidade de emissão (u.a.) obtida com o ativador; f_{lum} : fator de calibração do luminol; f_{photo} : fator de sensibilidade da fotomultiplicadora no comprimento de onda (para DPA, 0,95); n_r : número de moles do éster utilizado; ϕ_{FL} : rendimento quântico de fluorescência do ACT.

6.8 Ensaios cinéticos

6.8.1 Reações de derivados de ésteres oxálicos

Nos ensaios cinéticos onde se determina a absorbância do fenol formado foi utilizada uma cubeta de absorção de quartzo de 3 mL de capacidade e caminho óptico de 1 cm, a qual era preparada da seguinte maneira: em primeiro lugar adicionava-se o solvente na quantidade necessária com uma pipeta graduada de vidro e em seguida adicionavam-se soluções estoque de lutidina (ou lutidina pura) e peróxido de hidrogênio com microseringas (Tabela 51). Neste momento zerava-se a absorbância da cubeta e para disparar o experimento adicionava-se o éster oxálico com uma breve agitação (já que não havia agitação magnética) e iniciava-se a leitura da absorbância após a colocação da cubeta no instrumento (tempo médio entre adição do éster oxálico e início da leitura: 9 segundos). A escala de tempo das curvas cinéticas obtidas foi ajustada para tempo zero na adição do éster oxálico, ou seja, o início da reação. A formação dos fenóis correspondentes nos experimentos de absorção foi acompanhada nos seguintes comprimentos de onda: 295 nm para a observação de 2,4,6-triclorofenol na reação do TCPO, na reação dos ésteres **38a**, **38b**, **39a** e **39b** em 326 nm e na reação do éster **38c** em 293 nm, com lutidina e peróxido de hidrogênio.

Tabela 51: Composição das misturas reacionais nos experimentos cinéticos de emissão de luz e liberação de fenol para a reação dos ésteres oxálicos **38a-c** e **39a-c**.

Componente	Solução estoque (mmol/L)	Volume adicionado (μ L)	Concentração final (mmol/L)
Éster	1,2 ^a	250	0,1
	12 ^b	25	0,1
Lut	pura	70 - 350	200 - 1000
	750	40 - 400	10 - 100
DPA	10	300	1
	20	15 - 1500	0,1 - 10
	1020	30 - 300	10 - 100
H ₂ O ₂	6150	5 - 500	10 - 1000
	4640	66	100

^a para os ésteres [38c], [39c], [38a]; ^b para os ésteres [38b], [39b], [39a].

Para experimentos de absorção em condições de reação que mostraram cinéticas rápidas foi usado o instrumento de fluxo interrompido “SFA-20 MX Rapid Kinetics Stopped-Flow Accessory” que permite a injeção rápida de soluções em uma cubeta de fluxo interrompido. A reação foi iniciada ao se injetar, simultaneamente, a solução estoque do éster e a solução de lutidina e peróxido de hidrogênio, em volumes iguais, diluindo-se pela metade as concentrações (Tabela 52).

Tabela 52: Soluções utilizadas nos experimentos cinéticos de absorção de luz e liberação de fenol para o oxalato de 2,4-dicloro-3-nitrofenila (**42**).

Componente	Solução Estoque (mmol/L)	Volume adicionado (μ L)	Concentração Final (mmol/L)
oxalato de 2,4-diclorofenila-3-nitrofenila	0,2	----	0,1
Lutidina	Pura	14 - 175*	20 - 1000
H ₂ O ₂	5210	6 - 290*	10 - 500

*completado com solvente para 3 mL.

Nos ensaios cinéticos dos ésteres onde se utilizou a intensidade de emissão de luz como parâmetro, foram usadas cubetas de fluorescência de quartzo com capacidade de 3 mL e caminho óptico de 1 cm, sendo o experimento feito de maneira análoga ao experimento de absorção, porém adicionando-se um peixinho para agitação magnética e solução de DPA (Tabela 51). Iniciou-se a reação do mesmo modo. A fotomultiplicadora trabalha em modo a captar luz com comprimentos de onda de todo espectro visível.

6.8.2 Ensaios cinéticos com derivados de perácidos

Nos experimentos de emissão de luz com os perácidos, a reação foi iniciada pela adição rápida da solução estoque de perácido a uma solução de lutidina e DPA (Tabela 53), que foram completados com solvente para obter o volume final de 3,0 mL, e posterior observação da intensidade de emissão de luz.

Tabela 53: Composição das misturas reacionais nos experimentos cinéticos de emissão de luz e liberação de fenol da reação dos perácidos **44a-c**.

Componente	Solução estoque (mM)	Volume adicionado (μ L)	Concentração final (mmol/L)
Perácido	14 ^a	20	0,10
	9,6 ^b	30	
	46 ^c	6,0	
Lutidina	750	2,0 - 400	0,50 - 100
DPA	10	300	1,0

^a[44a], ^b[44b], ^c[44c]

6.8.3 Obtenção dos espectros de absorção dos fenóis

Utilizando-se soluções de 3-clorofenol; 4-clorofenol; 2,4,6-triclorofenila; 3,4-diclorofenol; 2,4-diclorofenol, todas com concentração de 12 mM em acetato de etila, adicionaram-se 25 μ L à 3 mL de acetato de etila, medindo-se então o espectro de absorbância, entre 270 e 400 nm, em uma cubeta de quartzo de absorção (de volume máximo 3mL e caminho óptico de 1,0 cm). Também realizaram-se medidas do espectro de misturas dos fenóis desejados, a fim de verificar a sobreposição das bandas de absorção.

6.8.4 Decomposição térmica de 1,2-dioxetanos

Em uma cubeta para fluorescência de quartzo Suprasil, marca Hellma, capacidade 3,0 mL, caminho óptico 1 cm, foram adicionados 2,0 mL de tolueno seco ou 2,0 mL de uma solução 0,025 M de 9,10-difenilantraceno (DPA). Esta cubeta foi colocada dentro do fluorímetro e deixou-se atingir a temperatura desejada. A reação foi iniciada pela injeção de 10 a 30 μL de solução estoque do 1,2-dioxetano em tolueno, e o decaimento da intensidade de emissão acompanhado por no mínimo 2 tempos de meia-vida.

6.8.5 Decomposição induzida de 1,2-dioxetanos

Em uma cubeta para fluorescência de quartzo Suprasil, marca Hellma, capacidade 3,0 mL, caminho óptico 1 cm, foi adicionado THF seco de maneira a se obter um volume final de 3,0 mL, e esta cubeta foi deixada termostatar dentro do aparelho. Injetaram-se 10 μL de uma solução estoque do 1,2-dioxetano em THF, seguido pela injeção de 5,0 a 100 μL de solução estoque de fluoreto de tetrabutílamônio (TBAF) em THF para iniciar a reação. O decaimento da intensidade de emissão foi acompanhado por no mínimo 3 tempos de meia-vida.

Tabela 54: Composição das misturas reacionais nos experimentos cinéticos de emissão de luz da decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22**.

Componente	Solução estoque (mmol/L)	Volume adicionado (μL)	Concentração final (mmol/L)
Dioxetano	46	10	$6,75 \cdot 10^{-2}$
TBAF	100	5 - 100	0,17 – 3,3

6.8.6 Decomposição induzida de 1,2-dioxetanos na presença de água

Em uma cubeta para fluorescência de quartzo Suprasil, marca Hellma, capacidade 3,0 mL, caminho óptico 1 cm, foram adicionados THF e água de maneira a se obter um volume final de 3,0 mL, e esta cubeta foi deixada termostatar dentro do aparelho. Injetaram-se 10 μL de uma solução do 1,2-dioxetano em estudo em THF seguido pela injeção de 10 a 300 μL de solução estoque de fluoreto de

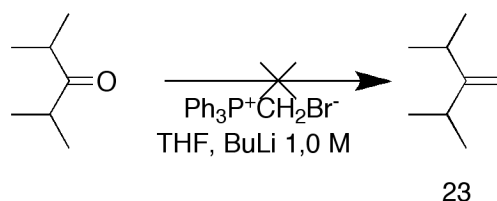
tetrabutylamônio (TBAF) em THF para iniciar a reação. O decaimento da intensidade de emissão foi acompanhado por no mínimo 3 tempos de meia-vida.

Tabela 55: Composição das misturas reacionais nos experimentos cinéticos de emissão de luz da decomposição induzida do 1,2-dioxetano **22**, na presença de água.

Componente	Solução estoque (mmol/L)	Volume adicionado (μ L)	Concentração final (mmol/L)
H ₂ O	pura	1,0 - 30	18 – 277
Dioxetano	46	10	$6,75 \cdot 10^{-2}$
TBAF	100	5 - 100	0,17 – 3,3

6.9 Sínteses

6.9.1 Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (**23**) (Wittig)¹³⁵



Em um balão de 3 bocas munido de um condensador e um funil de adição, flambado e sob argônio foram colocados 5,5 g (15 mmol) de brometo de metiltrifenil fosfônio e 100 mL de THF. A solução foi resfriada em banho de gelo seco e etanol e então se adicionaram lentamente 24 mL (25 mmol) de *n*-BuLi 1,0 mol/L. Ao término da adição, o banho de gelo foi retirado e esperou-se a mistura reacional voltar à temperatura ambiente. Um novo banho, agora de água e gelo foi colocado e adicionou-se lentamente 1,7 g (15 mmol) de diisopropilcetona (2,4-dimetil-3-pentanona) em 25 mL de THF. A mistura foi levada a refluxo e mantida assim até que a cromatografia em camada delgada (CCD) apontasse a ausência do reagente (aproximadamente 1h30).

Adicionaram-se então 400 mL de água, extraiu-se com éter e lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NaCl e secou-se posteriormente com MgSO₄. O éter foi rotoevaporado, obtendo um líquido viscoso amarelo contendo um sólido.

Tentou-se recristalização com hexano ou heptano, mas estas tentativas não foram bem sucedidas. Em seguida foi efetuada uma cromatografia em camada

delgada usando como eluente uma mistura de solventes hexano:acetato de etila 5:1, mas o produto majoritário não apresentava os sinais de RMN de ^1H da olefina desejada.

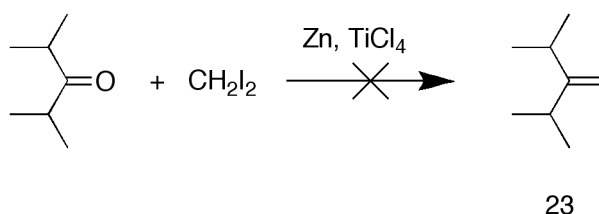
6.9.2 Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (23) (Wittig)¹⁵³

Em um balão de 3 bocas munido de um condensador e um funil de adição, flambado e sob argônio foram colocados 5,4 g (15 mmol) de brometo de metiltrifenil fosfônio e 100 mL de éter. A solução foi resfriada em banho de gelo seco e etanol e então adicionou-se lentamente 16 mL (16 mmol) de BuLi 1,0 mol/L.

Ao término da adição a mistura reacional foi mantida no banho por 10 minutos, então o banho foi retirado e a temperatura foi elevada lentamente até a ambiente. Adicionou-se lentamente uma solução de 1,7 g (15 mmol) de diisopropilcetona em 25 mL de éter. A reação foi mantida a temperatura ambiente por 3 horas.

Após esse período a reação foi lavada com solução 5% de HCl e solução 10% de NaHCO_3 e a fase etérea foi seca com MgSO_4 . O éter foi destilado com coluna de vigreux e o produto majoritário destilou a $60\text{ }^\circ\text{C}$, este não apresentou os sinais esperados no ^1H RMN e o ponto de ebulição estimado para a olefina desejada é $106,6^\circ\text{C}^1$.

6.9.3 Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (23) (McMurry)¹⁵⁴



Em um balão de três bocas previamente flambado e sob atmosfera de argônio foram colocados 2,4 g (36 mmol) de Zn metálico tratado e 40 mL de THF. Foram adicionados 1,6 mL (20 mmol) de CH_2I_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Preparou-se uma solução de

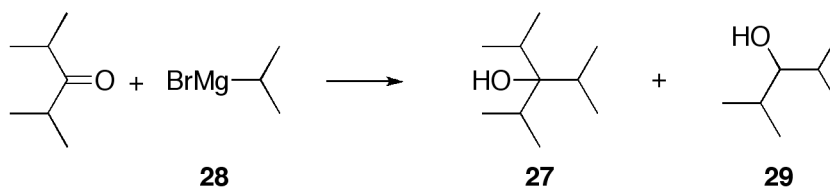
¹ Calculado usando Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V9.04 for Solaris (1994-2008 ACD/Labs)

TiCl₄ (0,4 mL, 4mmol em 10 mL de THF) que foi adicionada a mistura reacional lentamente a 0°C. Após a adição agitou-se por 30 minutos a temperatura ambiente, observando-se uma tonalidade marrom. Ao término deste tempo, adicionou-se uma solução de diisopropil cetona (0,5 g, 4mmol em 8 mL de THF). A reação foi acompanhada por CCD e ao verificar o desaparecimento do reagente, diluiu-se em éter a mistura reacional, seguido de uma lavagem com HCl 1 M e solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi seca sob MgSO₄ e o solvente evaporado. Foi feita uma cromatografia em coluna em SiO₂, eluída com mistura de Hex:AcOEt, 5:1. Foram obtidas duas frações e os espectros de RMN de ¹H não apresentavam os sinais correspondentes a olefina.

6.9.4 Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (23) (McMurry)¹⁵⁴

Um procedimento semelhante ao descrito no item 6.9.3 foi feito, apenas utilizando ao invés de THF, o éter como solvente. O isolamento do produto consistiu em uma lavagem com solução 1 mol/L de HCl e solução saturada de NaCl. O solvente foi destilado em coluna vigreux. O restante foi destilado em *Kugelrohr*, obtendo frações (Fr₁: 80-90°C; Fr₂: 100-110°C, Fr₃: 150-170°C) que não apresentavam os sinais de RMN de ¹H da olefina correspondente.

6.9.5 Síntese do 3-isopropil-2,4-dimetilpentan-3-ol (27)¹⁶⁷

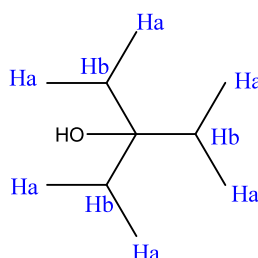


Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo e funil de adição, em atmosfera de argônio, foram colocados 0,38 g (16 mmol) de Mg em raspas e 50 mL de THF. Em seguida foram adicionados lentamente 1,9 g (16 mmol) de brometo de isopropila em 10 mL de THF. A mistura reacional adquiriu a coloração cinza e foi mantida em agitação por 1 hora. À solução de cloreto de cério seco (10 mmol obtido a partir de 3,85 g CeCl₃.7H₂O em 10 mL de THF, agitada durante 2

horas) foi adicionada a solução anteriormente preparada de brometo de isopropilmagnésio a 0°C e mantida sob agitação por 1,5 h. Em seguida, acrescentou-se uma solução da cetona (0,9 g, 8 mmol em 5 mL de THF) e a mistura de reação foi mantida por mais 3 horas a temperatura ambiente.

Ao término desse período, uma solução de ácido acético (1 mL em 25 mL de H₂O) foi adicionada à mistura reacional e extraiu-se com éter. A fase orgânica foi lavada com solução saturada de NaCl e solução saturada de NaHCO₃, sendo seca com MgSO₄ em seguida. O solvente foi rotoevaporado e uma destilação em *Kugelrohr* foi feita. A fração obtida (60-80°C) continha o álcool terciário, porém ainda contaminado com o álcool secundário.

Rendimento: 0,34 g/ 40%

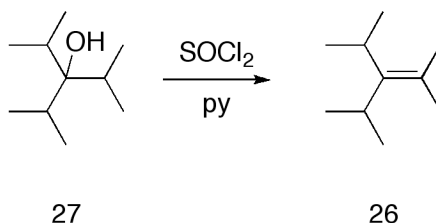


RMN ¹H (200MHz, CDCl₃, δ em ppm): 1,08 (d, J= 7,1 Hz, 18Ha) 2,71-2,85 (m, 3Hb).

RMN ¹³C (50MHz, CDCl₃, δ em ppm): 18,55; 38,86; 67,80.

CG-MS: 43; 55; 71; 97; 115 (álcool terciário sem uma isopropila).

6.9.6 Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1-buteno (26)¹⁶⁸

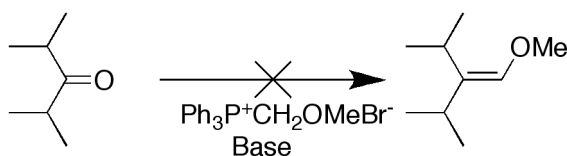


Em uma balão de três bocas munido de funil de adição e tubo secante, foram adicionados 8 mL de piridina seca e 0,3 g (2 mmol) do álcool terciário. Em seguida, a mistura foi resfriada a -5 °C em banho de gelo e sal. Acrescentou-se 0,2mL (3 mmol) de SOCl₂ destilado, observando-se a formação de um sólido.

Agitou-se por 4 horas a -5 °C. Então foi adicionado gelo à mistura reacional e após a destruição de todo excesso de SOCl₂, extraiu-se com éter e lavou-se a fase

orgânica com solução 1M de HCl e solução saturada de NaCl. A fase orgânica foi seca com MgSO_4 e o solvente rotoevaporado, resultando em um líquido viscoso que não era solúvel em clorofórmio deuterado. Por esta razão não foram feitas tentativas de elucidar a identidade do produto obtido.

6.9.7 Tentativa de síntese do 3-(metoximetileno)-2,4-dimetilpentano (31)



29

6.9.7.1 Tentativas de formação da ilida de fósforo¹⁵⁹

- Base: NaH; Solvente: DME

Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo, flambado e sob atmosfera de argônio foram colocados 2,0 g (6 mmol) de brometo de metóximetiltrifenil fosfônio e 10 mL de DME. Adicionou-se então 0,5 g (6 mmol) da dispersão de NaH em óleo mineral a 60%. Mesmo deixando a mistura de reação em refluxo por algumas horas, não foi observada alteração na coloração para vermelho, que poderia indicar a presença da ilida.

- Base: DMSO/NaH

Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo e atmosfera de argônio foram colocados 0,13 g (1,5 mmol) de dispersão de NaH em óleo mineral a 60%. Adicionou-se pentano, agitando por 2 minutos e logo em seguida o solvente foi retirado com auxílio de pipeta de vidro. Esse procedimento foi repetido três vezes e o sólido foi seco com gás.

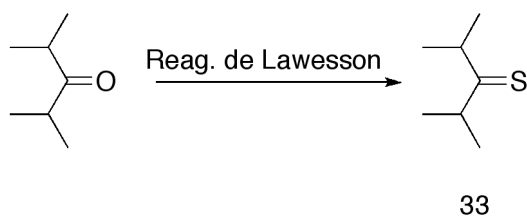
Após isso, foram adicionados 4,5 mL de DMSO a 30 °C e observou-se o desprendimento de gás. A mistura foi agitada por 20 minutos a temperatura ambiente e depois por mais três horas a 80 °C. Em seguida, foram adicionados 0,5 g (1,5 mmol) de brometo de metóximetil trifenil fosfônio. Não pode ser observada a mudança de cor, indicando que a ilida de fósforo não havia sido formada.

6.9.7.2 Tentativa de síntese do 3-(metoximetileno)-2,4-dimetilpentano (31)

Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo, previamente flambado e sob atmosfera de argônio colocou-se 1,0 g (3 mmol) do sal de fosfônio brometo de metóximetiltrifenil fosfônio (98%, Aldrich) e 10 mL de DME. Em seguida, foram adicionados 2 mL de BuLi 1,6 M (3,3 mmol) em banho de gelo seco e álcool e a mistura reacional se tornou vermelha. A mistura de reação foi deixada atingir temperatura ambiente e logo depois foram adicionados 0,34 g (3 mmol) da diisopropilcetona e a reação refluxada por dois dias, desligando o refluxo a noite e retomando no dia seguinte.

O conteúdo do balão foi vertido em 35 mL de H₂O e extraiu-se com 3 porções de 20 mL de CH₂Cl₂. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e parte do solvente foi rotoevaporado. O DME restante foi destilado em coluna de vigreux e o restante foi submetido à cromatografia em coluna de SiO₂ a baixa temperatura, usando como eluente pentano. Porém, nenhuma das frações obtida apresentou os sinais de RMN ¹H correspondentes a olefina.

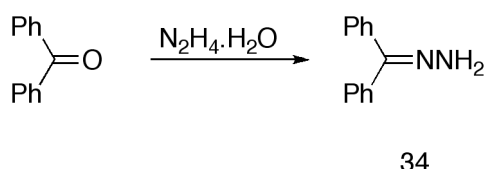
6.9.8 Síntese do 2,4-dimetilpentano-3-tiona (33)¹⁵⁹



Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo e tubo secante foi colocado 1 g (9 mmol) de diisopropilcetona, 7 g (17 mmol) de reagente de Lawesson e 15 mL de xileno. A mistura, inicialmente heterogênia, foi refluxada por dois dias, tonrando-se homogenia. Esta foi filtrada em coluna de SiO₂ e eluída com 50 mL de hexano. O filtrado foi guardado na geladeira e foi identificado por espectrometria de massas (apesar de conter impurezas).

CG-MS (m/z): 41; 55; 81; 97; 115; 130 (pico molecular)

6.9.9 Síntese do 2,4-dimetil-3-pentanona hidrazona (**34**)¹⁵⁸

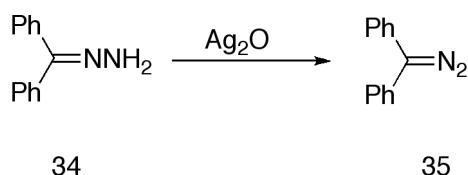


Em um balão de duas bocas foram colocados 25g (0,13 mol) de benzofenona e dissolvidos em 15 mL de etanol absoluto. Foram adicionados 12 mL (0,2 mol) de hidrato de hidrazina (66 %) e a mistura foi refluxada por 8 horas, e o acompanhamento foi feito por CCD.

A mistura quente foi vertida em 300 mL de H₂O, observando a formação de um sólido branco, que foi filtrado e, em seguida, recristalizado de etanol.

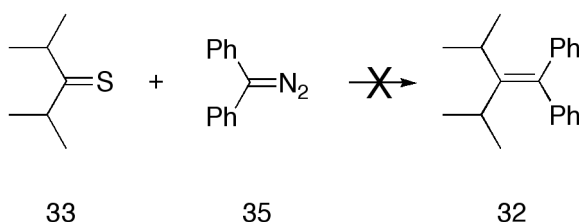
Rendimento: 17 g /99%

6.9.10 Síntese do difenildiazometano (**35**)¹⁵⁹



Em um balão de 1 boca foram colocados 1,7 g (9,0 mmol) da hidrazona **34** em 20 mL de éter. Um mistura de 2,0 g (9,0 mmol) de AgO e 0,93g de MgSO₄ foi adicionada à mistura. Quando ocorre o início da reação exotérmica, a fim de evitar evaporação do solvente, resfriou-se o sistema em banho de gelo. A solução se tornou violeta, indicando a formação do composto diazo **35**. Acompanhou-se a reação por CCD (SiO₂, eluído em 5:1 Hex: AcOEt) e o seu término foi determinado pelo aparecimento do produto de decomposição no CCD. Foi feita uma filtração e a solução reservada para o uso na síntese seguinte.

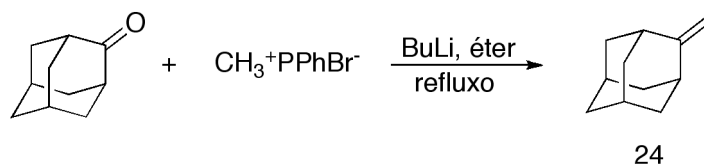
6.9.11 Tentativa de síntese do 2-isopropil-3-metil-1,1-difenilbut-1-eno (32)¹⁵⁹



Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo e tubo secante foram colocados 25 mL da solução de tiocetona (4,0 mmol). Adicionou-se lentamente a solução do composto diazo, porém não foi observada a mudança de cor, o que indicaria a ocorrência da reação pelo desaparecimento do composto diazo. O percurso da reação foi acompanhado por CDD (SiO₂, 9:1 Hex:AcOEt).

Após três dias de reação e mesmo sem ter observado mudança significativa de coloração da mistura, o solvente foi rotoevaporado, entretanto na análise por CG-MS não foi identificada a olefina ou qualquer intermediário da reação de Barton-Kellogg.

6.9.12 Síntese do 2-metileneadamantano (24)¹³⁵

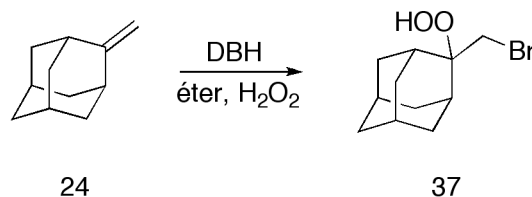


Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo, agitação magnética e funil de adição, sob atmosfera de argônio, foram colocados 13 g (37 mmol) do sal de fosfônio brometo de metiltrifenil fosfônio (98%, Aldrich) dissolvido em éter a -78 °C. Adicionou-se lentamente 31 mL (50 mmol) de BuLi 1,6 mol/L em hexanos. Deixou-se a temperatura lentamente atingir a ambiente e manteve-se a agitação por mais uma hora. Após esse período, foram adicionados 3,7 g (25 mmol) de 2-adamantanona em 25 mL de éter. A reação foi acompanhada por CCD (**23**: R_f = 0,9, SiO₂, hexano: AcOEt, 1:1). A mistura de reação foi decantada do sólido formado e foram adicionados 50 mL de água destilada. Extraiu-se com 2 x 50 mL de éter e a fase orgânica foi seca com MgSO₄. O solvente foi rotoevaporado e o produto destilado a pressão reduzida (155 °C/20 mm Hg), obtendo-se um sólido branco. Rendimento: 50% (1,9 g)

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ em ppm): 1,80 – 2,03 (14H, m); 4,50 (2H, s).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3 , δ em ppm): 28,1; 36,2; 39,1; 46,8; 100,4; 150.

6.9.13 Síntese do 2-(bromometil)-2-hidroperoxidadamantano (37)⁴

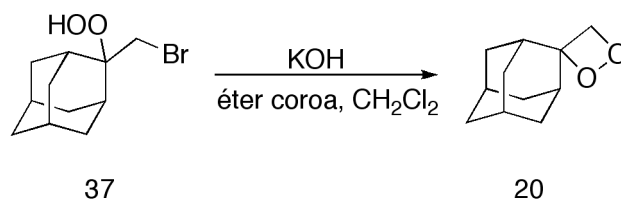


Em um balão de três bocas sob atmosfera inerte com boca central livre e munido de agitação magnética e condensador de refluxo, foram adicionados 12 mL (68 mmol) de solução de peróxido de hidrogênio 5,9 M. Resfriou-se a 0 °C, com banho de gelo seco e álcool, controlando a temperatura com termômetro de baixa temperatura. Adicionou-se 1,0 g (6,8 mmol) da olefina **23**. Abaixou-se a temperatura até -40 °C e adicionou-se 0,96 g (3,4 mmol) de DBH, espátula por espátula, sempre esperando a solução clarear antes da próxima adição. Ao término da adição agitou-se por mais uma hora a -5°C. Ao final desse período foram feitas as lavagens com 2 x 20 mL de solução saturada de Na_2CO_3 gelada, 2 x 20 mL de solução saturada de NaHCO_3 gelada e 2 x 20 mL de solução saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gelada. A fase etérea foi seca com MgSO_4 por 1 hora em geladeira. Após esse período, o solvente foi rotoevaporado com banho a 0 °C e pressão a 50 mbar. O sólido branco obtido foi recristalizado de uma mistura de pentano/ CH_2Cl_2 (1:1) entre 25 °C e -40 °C, obtendo-se cristais brancos em forma de agulha. Rendimento: 0,78 g (44%).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3 , δ em ppm): 1,76 – 2,06 (14 H, m); 2,34 (1H, b) 4,1 (1 H, s).

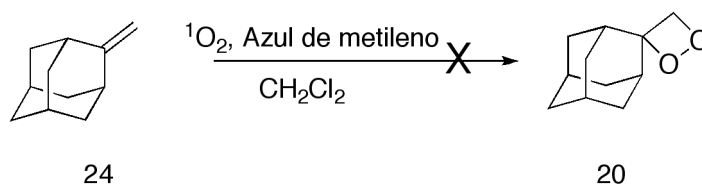
RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3 , δ em ppm): 26,7; 27,1; 32,6; 35,7; 38,9; 45,6; 80,5.

6.9.14 Síntese do spiro-adamantil-1,2-dioxetano pelo método de Kopecky (**20**)⁴



Em um balão de três bocas munido de agitação mecânica, condensador de refluxo e tubo secante, colocou-se 330 mg (1,3 mmol) do bromohidroperóxido **35** em 20 mL de CH₂Cl₂. A solução foi gelada até 0 °C em abrigo da luz. Adicionaram-se lentamente 10 mL de uma solução 2 M de KOH (1,0 g, 20 mmol) e quantidade catalítica de éter coroa-18. Agitou-se mistura de reação por 1 hora a 0 °C, acompanhando-se o percorrer da reação por CCD (**19**: R_f = 0,9 ,SiO₂, CH₂Cl₂:hex 2:1). Após esse período deixou-se aumentar a temperatura para 25 °C e manteve-se a agitação por mais 10 minutos. A mistura reacional foi lavada com 2 x 10 mL de solução saturada de NaCl gelada e 2 x 10 mL de água destilada gelada. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ a 0 °C por 10 minutos. O solvente foi rotoevaporado a 0°C e 50 mbar. Diversas tentativas de recristalização e separação cromatográfica do produto não conduziram ao isolamento adequado, levando apenas ao isolamento de produtos de decomposição ou subprodutos da reação.

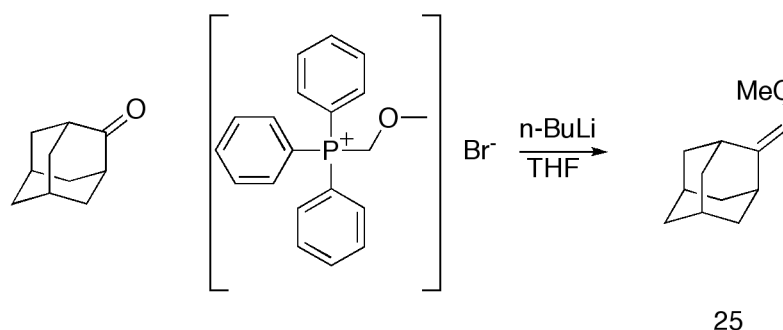
6.9.15 Tentativa de síntese do spiro-adamantil-1,2-dioxetano através da fotooxigenação (**20**)¹⁶¹



Em um frasco tipo Schlenk modificado (que consiste de um tubo de vidro com saída lateral com torneira, contendo esmeril macho, fechado com uma tampa fêmea contendo um tubo para borbulhamento com oliva) foram adicionados 100 mg da olefina **24** e 7 mL de CH₂Cl₂. Adicionou-se uma ponta de espátula de azul de metileno e borbulhou-se oxigênio. A temperatura foi baixada até -15 °C e acendeu-se a lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. A temperatura da mistura de reação

foi mantida entre -20°C e -10°C e o percurso da reação acompanhada por CCD (Hep:AcOEt 5:1). Entretanto, não foi observada a formação de produto peroxidico ou consumo do reagente.

6.9.16 2-(Metoximetileno)adamantano (**25**)¹³⁵

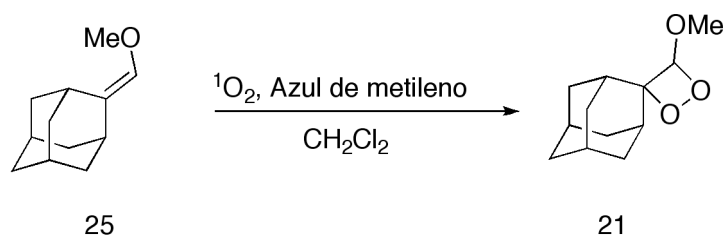


Em um balão de três bocas munido de condensador de refluxo, agitação magnética e funil de adição, sob atmosfera de argônio, foram colocados 5,6 g (14 mmol) de brometo de metoximetiltrifenilfosfônio dissolvidos em 150 mL de THF. A mistura foi resfriada a -60°C e adicionaram-se lentamente 9,6 mL (16 mmol) de BuLi 1,6 mol/L em hexanos. Deixou-se atingir temperatura ambiente e agitou-se a mistura de reação por mais 1 hora a esta temperatura. Após esse período, resfriou-se a 0°C e foram adicionados 1,7 g (12 mmol) de 2-adamantanona dissolvida em THF. A reação foi acompanhada por CCD (R_f : 0,8, **25**, SiO_2 , hexano: AcOEt, 1:1). Ao consumo total do reagente, lavou-se com 2 x 300 mL de água destilada, a parte orgânica foi seca com MgSO_4 e o solvente posteriormente rotoevaporado. O produto foi destilado a pressão reduzida ($119^{\circ}\text{C}/17\text{ mmHg}$). Rendimento: 0,89 g (41%).

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 1,64-1,94 (14H, m); 3,52 (1H, s); 5,75 (1H, s).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 28,7; 34,0; 40,5; 59,3; 116,14; 134,8.

6.9.17 3-Metóxi-4-spiro-adamantil-1,2-dioxetano (**21**)¹⁶¹



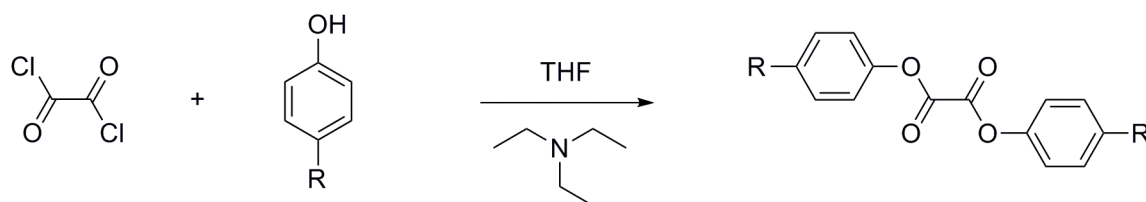
A um frasco tipo Schlenk foram adicionados 200 mg (1 mmol) da olefina **25** e 7 mL de CH_2Cl_2 . Adicionou-se uma ponta de espátula de azul de metileno e borbulhou-se oxigênio. A temperatura foi baixada até -15°C e acendeu-se a lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. A temperatura da mistura de reação foi mantida entre -20°C e -10°C e o percorrer da reação acompanhado por CCD (R_f : 0,7, **21**, hep:AcOEt 5:1) até o desaparecimento total do reagente. Ao término da reação, adicionou-se 1 g de carvão ativo à mistura de reação e filtrou-se do sólido. O solvente foi rotoevaporado a $0^\circ\text{C}/50$ mbar. Obteve-se um óleo amarelo, em rendimento quantitativo, que foi usado sem prévia purificação.

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3): 1,5 – 1,9 (14H, m); 3,48 (1H, s); 5,42 (1H, s).

RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 26,0; 26,4; 30,6; 31,4; 31,8; 33,5; 34,8; 35,4; 36,0; 55,8; 93,0; 110,5.

Também foram encontrados sinais correspondentes à olefina **25**. RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): 28,7; 34,4; 40,5; 116,1; 135,6. Outros sinais foram observados, podendo ser caracterizados como produtos de decomposição do dioxetano.

6.9.18 Procedimento geral para a síntese de ésteres oxálicos simétricos



Em um balão de três bocas, munido de condensador de refluxo e funil de adição, foram colocados 56 mmol de fenol dissolvido em THF. A solução foi resfriada a 0°C e adicionaram-se 7,7 mL (56 mmol) de trietilamina. Em seguida, ainda em banho de gelo, adicionaram-se durante aproximadamente 30 min, 3,9 mL (31 mmol) de cloreto de oxalila. A mistura foi agitada por 3 horas a temperatura ambiente

(cerca de 25 °C). Filtrou-se e o sólido obtido foi lavado com água (3 x 20 mL). As purificações são mostradas abaixo para os ésteres sintetizados.

6.9.19 Oxalato de bis(4-metóxfenila) (38c)

Oxalato de bis(4-metóxfenila) (**38c**) foi recristalizado de acetonitrila e obtido como um sólido branco (5,0 g, 16 mmol, 59 %).

p.f.: 155-156,8 °C

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃): 3,83 (6H, s); 6,94 (2H, d, J = 9,2 Hz); 7,18 (2H, d, J = 9,1 Hz).

Análise elementar: C₁₆H₁₄O₆ (302,28) Teórico: C 63,57%; H 4,67%. Obtido: C 63,89%; H 4,95%.

6.9.20 Oxalato de bis(4-metilfenila) (39c)

O sólido branco foi recristalizado de tolueno (0,89 g, 3,0 mmol, 30%).

p.f. 146,5-147,5 °C

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz): 2,37 (6H, s); 7,13 (4H, d, J = 8,5 Hz); 7,23 (4H, d, J = 9 Hz)

RMN ¹³C (125 MHz): 20,9; 120,6; 130,2; 136,7; 147,8; 156,0

Análise elementar: C₁₆H₁₄O₄ (270,28). Teórico: C 71,10%; H 5,22%. Obtido: C 71,36%; H 5,22%.

6.9.21 Oxalato de bis(3-nitrofenila) (39b)

Oxalato de bis(3-nitrofenila) (**39b**) foi recristalizado de acetonitrila e obtido como cristais amarelos. (0,98 g, 3,0 mmol, 27%).

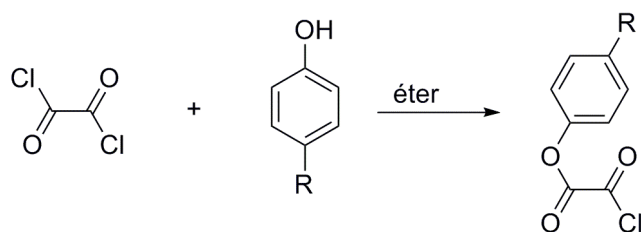
p.f. 221,3-223,0 °C

RMN ¹H (DMSO d₆, 500 MHz): 7,77-7,79 (m, 1H) 7,82-7,84 (m, 1H) 8,20-8,23 (m, 1H) 8,24-8,26 (m, 1H)

RMN ¹³C (125 MHz): 116,9; 121,7; 128,3; 131,4; 148,4; 150,3; 154,2

Análise Elementar C₁₄H₈N₂O₈ (332,22). Teórico: C 50,61%; H 2,43%; N 8,43%. Obtido: C 50,78%; H 2,57%; N 8,32%.

6.9.22 Procedimento geral para a síntese de monocloretos de oxalila aril ésteres



Em um balão de três bocas, munido de condensador de refluxo e funil de adição, cloreto de oxalila (8 mL, 92 mmol) em dietil éter foi adicionado lentamente a uma solução do fenol correspondente em dietil éter e agitado a temperatura ambiente por 3 dias. Após esse período, o solvente foi destilado.

6.9.23 Monocloreto de 4-metóxfenil oxalila (40a)

Monocloreto de 4-metóxfenil oxalila (**40a**) foi obtido como um sólido e destilado a pressão reduzida (145°C/1 mmHg, 60%).

RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 3,81 (3H, s) 6,93 (2H, d, $J = 9$ Hz) 7,14 (2H, d, $J = 9,5$ Hz)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz): 55,6; 114,7; 121,3; 143,4; 154,3; 158,2; 160,8.

MS (m/z): 214/216 (M^+); 186; 151; 124; 109; 81.

6.9.24 Monocloreto de 4-metilfenil oxalila (40b)

Monocloreto de 4-metilfenil oxalila (**40b**) foi obtido como um líquido amarelo e destilado a pressão reduzida (104 °C/2 mmHg; 38 mmol, 84%, 7,6 g).

RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 2,36 (s, 3H); 7,09 (d, 2H, $J = 8.5$ Hz); 7,22 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz): 20,9; 120,4; 130,5; 137,2; 147,8; 154,2; 160,8.

6.9.25 Monocloreto de 3-nitrofenil oxalila (40c)

Monocloreto de 3-nitrofenil oxalila (**40c**) foi obtido como cristais amarelos e mantido a -20 °C (20 mmol, 86%, 4,5 g).

RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 7,61-7,64 (1H, m); 7,80-7,82 (1H, m); 8,15-8,18 (1H, m); 8,23-8,25 (1H, m).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz): 116,6; 122,9; 127,2; 130,7; 150,0; 153,4; 156,2; 160,0.

Também foram observados os picos do 3-nitrofenol.

RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 7,17-7,19 (1H, m); 7,40 (1H, t, $J = 8\text{Hz}$); 7,66-7,69 (2H, m).

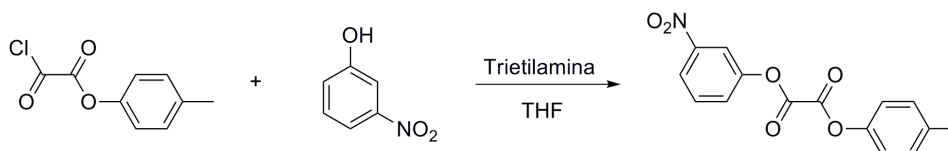
6.9.26 Monocloreto de 2,4,6-triclorofenil oxalila (40d)

Este intermediário da síntese foi obtido como um sólido branco e utilizado sem prévia purificação ou caracterização (61%).

6.9.27 Monocloreto de 2,4-diclorofenil oxalila (40e)

Este intermediário da síntese foi obtido como um sólido branco e utilizado sem prévia purificação ou caracterização (33%).

6.9.28 Oxalato de (3-nitrofenila-4-metilfenila) (39a)



Em um balão de três bocas, munido de condensador de refluxo e funil de adição, foi adicionado lentamente trietilamina (1,1 mL, 8,0 mmol) à solução de 3-nitrofenol (1,1 g, 8,0 mmol) dissolvido em THF, a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Então o monocloreto de 4-metilfenil oxalila (1,6 g, 8,0 mmol) foi adicionado lentamente durante 30 min. A mistura reacional foi agitada por mais 3 horas a temperatura ambiente. Após esse período, o sólido foi filtrado e o produto recristalizado de acetonitrila, obtendo um sólido branco (0,6 mmol, 8%, 0,2 g).

p.f.: 216,9-218,5 $^\circ\text{C}$;

RMN ^1H ($\text{DMSO } d_6$, 500 MHz): 2,34 (3H, s); 7,17-7,22 (2H, m); 7,28-7,32 (2H, m); 7,78 (2H, b) 8,26 (2H, b). Também foram observados os sinais correspondentes ao oxalato de bis(3-nitrofenila): 7,83- 7,86; 8,21-8,24.

RMN ^{13}C ($\text{DMSO } d_6$, 125 MHz): 20,3; 116,8; 121,6; 128,1; 130,5; 131,3; 135,8; 148,3; 150,1; 154,1. Também foram observados sinais correspondentes ao 3-nitrofenol: 109,4; 113,6; 122,3; 131,3; 149,0; 158,1.

6.9.29 Oxalato de (2,4,-triclorofenila-3-nitrofenila) (41)

A preparação foi feita como descrito acima, entretanto o sólido obtido apresentava altas concentrações de fenol, indicando que o éster havia sido hidrolisado.

6.9.30 Oxalato de (2,4-diclorofenila-3-nitrofenila) (42)

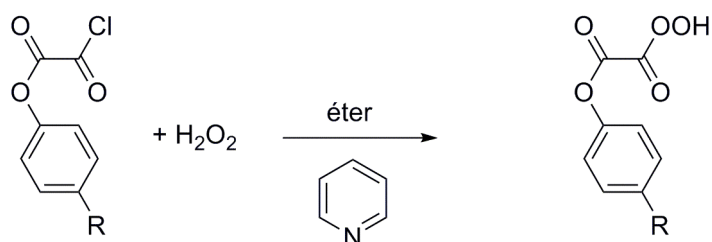
Foi sintetizado como o descrito acima e obtido como um sólido branco (0,3 g, 2,7%) e recristalizado de acetonitrila.

p.f. 205,0-206,3 °C

RMN¹H (CDCl₃, 500 MHz): 7,78-7,80 (2H, m); 7,83-7,86 (2H, m); 8,21-8,24 (1H, m); 8,25-8,26 (2H, m).

RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz): 116,7; 121,5; 122,2; 128,0; 130,4; 130,9; 131,1; 131,2; 148,2; 148,5; 150,1; 154,0; 158,0.

6.9.31 Procedimento geral para a síntese de O,O-hidrogênio monoperoxioxalatos de arila¹³³



Em um balão de três bocas, munido de condensador de refluxo e funil de adição, mantido a -15°C, uma solução do monocloreto de oxalila aril éster (3,0 mmol) em 10 mL de dietil éter foi adicionada lentamente durante 20 min a uma solução etérea de peróxido de hidrogênio (30 mmol) e piridina (0,24 mL, 3,0 mmol), sob argônio. Após 30 min de agitação a -15°C, a mistura foi lavada com solução saturada de cloreto de amônio gelada (3 x 15 mL) e a fase etérea foi seca com MgSO₄ por 10 min a 0°C. O percorrer da reação foi acompanhado por CCD [R_f = 0.6, SiO₂, CH₂Cl₂: acetato de etila 9,5:0,5]. Depois do isolamento a baixas temperaturas, o solvente foi removido a pressão reduzida e -40°C, obtendo-se um líquido amarelo viscoso. Adicionaram-se então 3 mL (ou 1,0 mL, vide abaixo) de acetato de etila anidro e a concentração de peróxido foi determinada pelo ensaio iodométrico.¹⁷⁹

Devido à baixa estabilidade dos compostos, estes foram utilizados sem prévia purificação.

6.9.32 O,O-Hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metoxifenila (**44a**)

O,O-Hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metoxifenila (**44a**) foi obtido em solução de 1 mL de acetato de etila, 283 mmol/L.

Rendimento: 0,78 mmol (26%). Determinado pelo ensaio peroxídico.

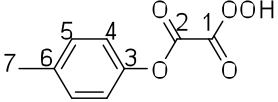
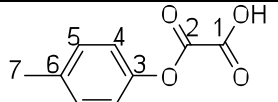
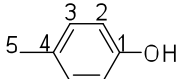
6.9.33 O,O-Hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metilfenila (**44b**)¹³⁴

O,O-Hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metilfenila (**44b**) foi obtido em 3,0 mL de solução de acetato de etila 96 mmol/L.

Rendimento: 0,28 mmol (9%). Determinado pelo ensaio peroxídico.

RMN ¹H (acetona d₆, 500 MHz): 2,22 (3H, s); 7,05-7,12 (2H, m); 7,15-7,21 (2H, m).

Tabela 56: Atribuição dos sinais de ¹³C-RMN (125 MHz) para o O,O-hidrogênio monoperoxioxalato de 4-metilfenila (**44b**), o monooxalato de 4-metilfenila e o 4-metilfenol correspondente.^a

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C7
	157,7	155,8	148,2	120,8	130,7	136,8	20,7
	158,2	158,2	148,5	121,4	130,8	137,2	20,7
	159,3	130,9	130,9	116,9	20,7		

^a Valores em ppm relativos ao tetrametilsilano (TMS), em acetona d-6 a -20°C.

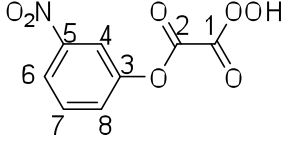
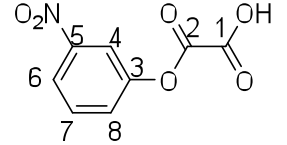
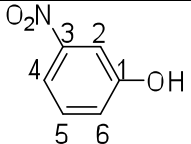
6.9.34 O,O-Hidrogênio monoperoxioxalato de 3-nitrofenila (**44c**)

O,O-hidrogênio monoperoxioxalato de 3-nitrofenila (**44c**) foi obtido em solução de 1,0 mL de acetato de etila 46 mmol/L.

Rendimento: 0,04 mmol (1,5%). Determinado pelo ensaio peroxídico.

RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz): 7,66-7,21 (1H, m); 7,37-7,39 (1H, m); 7,71-7,72 (1H, m); 8,13-8,15 (2H, m).

Tabela 57: Atribuição dos sinais de ^{13}C -RMN (125 MHz) para o O,O-hidrogênio monoperóxido de 3-nitrofenila (**44c**), o monóxido de 3-nitrofenila e o 3-nitrofenol correspondente.^a

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8
	155,2	157,8	152,3	116,7	151,5	123,2	132,4	129,2
	159,4	158,3	151,9	118,4	150,3	122,8	131,7	129,6
	159,7	111,2	149,9	115,5	132,2	123,6		

^a Valores em ppm relativos ao tetrametilsilano (TMS), em acetona d-6 a -20°C .

“君が捨てた言葉を拾い集めて
何度も耳にあてては顔いて見せた
君を探せぬ意味と灯るPinkのネオンに
叫びはやがてかき消され滑稽な自分に笑えた

“Juntei as palavras que você jogou

E quando as tocava em meus ouvidos, você apenas acenava com a cabeça inúmeras vezes

No neon rosa que brilha junto com o motivo pelo qual eu não te procuro

Os gritos, em breve, serão apagados e então poderei sorrir para o palhaço que sou”

Regret – the GazetteE

Súmula Curricular

Dados pessoais

Ana Paula Fileno dos Santos

Jundiaí - 27/10/1984

Email: anapaulaiqusp@gmail.com

Educação

Graduação:

Bacharel em Química/ **Universidade de São Paulo**. 2002/2005

Pós-Graduação – Quimiluminescência e fotoquímica orgânica – IQ-USP.
2006/2011

Ocupação:

Bolsista de iniciação científica/ FAPESP , 2004/2005

Publicação

BARTOLONI, F. H. ; BASTOS, E. L. ; CISCATO, L. F. M. L. ; PEIXOTO, M. M. M. ;
SANTOS, A. P. F. ; SANTOS, C. S. ; AUGUSTO, F. A. ; PAGANO, A. P. E. ; BAADER, W. J. .
Luz: um raro produto de reação. Química Nova (Impresso), 2011.

Participação em congresso

Nacional

- Gonçalves, C. S. ; Santos, A. P. F. ; Pardini, V. L. ; Viertler, H.;
“Desalogenação na redução eletroquímica de cinamatos cloro-
substituídos”, 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química,
2004, Salvador - BA, Período: : 30 de maio a 2 de junho de 2004.
- Santos, A. P. F. ; Pardini, V. L. ; Viertler, H.; “Estudo do
comportamento eletroquímico do 5-fenil-2,4-pentadienoato de
metila”, SIBEE, 2005, Londrina - PR. Período: 4 a 07 de dezembro
de 2005.

- Santos, A. P. F., Pardini, V. L., Viertler, H.; *“Redução eletroquímica do 5-fenil-2,4-pentadienoato de metila”*, 29^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Trabalho – QO 008, Águas de Lindóia, SP – Período: 16 a 21 de julho de 2006.
- Santos, A. P. F.; Marani, P. L.; Gruber, J., *“Síntese e caracterização de poli(2-metóxi-1,4-fluorenonileno vinileno)”*, 30^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Trabalho – QM 084, Águas de Lindóia, SP – Período: 31 de maio a 03 de junho de 2007.
- Santos, A. P. F.; Baader, W. J., *“Estudo cinético da reação peróxi-oxalato utilizando diferentes ésteres oxálicos”*, 33^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Trabalho – FOT 005, Águas de Lindóia, SP – Período: 28 de maio a 01 de junho de 2010.

Internacional

- Santos, A. P. F.; Augusto, F. A.; Bartoloni, F. H.; Baader, W. J., *“Kinetic Studies On the Peroxyoxalate Chemiluminescent Reaction: Mechanistic Investigation Using Different Esters and Solvent Mixtures”*, 61st Southeastern Regional Meeting of the American Chemical Society, San Juan, Porto Rico – Período: 21 a 24 de outubro.

Atividades de ensino

- QFL-2343 Química Orgânica Experimental – oferecida aos alunos do 3^o ano do curso de Química do IQ-USP (segundo semestre de 2006) com supervisão da Prof^a Dr^a Vera L. Pardini.
- QFL-2343 Química Orgânica Experimental – oferecida aos alunos do 3^o ano do curso de Química do IQ-USP (segundo semestre de 2008) com supervisão da Prof^a Dr^a Vera L. Pardini.

Referências

- (1) Adam, W. *Chem. Unserer Zeit* **1980**, *14*, 44.
- (2) Adam, W. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2591.
- (3) Baader, W. J.; Stevani, C. V.; Bastos, E. L. In *The Chemistry of Peroxides*; Rappoport, Z., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester: 2006; Vol. 16, p 1211.
- (4) Kopecky, K. R.; Mumford, C. *Canadian Journal of Chemistry* **1969**, *47*, 709.
- (5) Adam, W.; Liu, J.-C. *J Am Chem Soc* **1972**, *94*, 2894.
- (6) Adam, W.; Cilento, G.; Editors *Chemical and Biological Generation of Excited States*, 1982.
- (7) Adam, W.; Cilento, G. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 525.
- (8) Schuster, G. B.; Schmidt, S. P. *Advances in Physical Organic Chemistry* **1982**, *18*, 187.
- (9) Hastings, J. W.; Kricka, L. J.; Stanley, P. E. *Bioluminescence and Chemiluminescence: Molecular Reporting with Photons*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1997.
- (10) Faulkner, L. R. *Int. Rev. Sci. Phys. Chem., Ser. Two* **1976**, *9*, 213.
- (11) Faulkner, L. R.; Glass, R. S. *Electrochemiluminescence*; Academic Press: New York, 1982.
- (12) Chandross, E. A. *Tetrahedron Lett* **1963**, *1963*, 761.
- (13) Wilson, T. *Int. Rev. Sci. Phys. Chem., Ser. Two* **1976**, *9*, 265.
- (14) Adam, W.; Baader, W. J. *J Am Chem Soc* **1985**, *107*, 410.
- (15) Turro, N. J.; Lechtken, P.; Schuster, G.; Orell, J.; Steinmetzer, H. C.; Adam, W. *J Am Chem Soc* **1974**, *96*, 1627.
- (16) Adam, W.; Cilento, G.; Zinner, K. *Photochem Photobiol* **1980**, *32*, 87.
- (17) Adam, W.; Cancio, E. M.; Rodriguez, O. *Photochem Photobiol* **1978**, *27*, 617.
- (18) Richardson, W. H.; Lovett, M. B.; Price, M. E.; Anderegg, J. H. *J Am Chem Soc* **1979**, *101*, 4683.
- (19) Wilson, T.; Halpern, A. M. *J Phys Org Chem* **1995**, *8*, 359.
- (20) Bastos, E. L.; Baader, W. J. *Arkivoc* **2007**, 257.
- (21) Turro, N. J.; Devaquet, A. *J Am Chem Soc* **1975**, *97*, 3859.
- (22) Adam, W. *The Chemistry of Peroxides*; Wiley: Chichester, 1983.
- (23) Adam, W.; Baader, W. J. *Angew Chem Int Edit* **1984**, *23*, 166.
- (24) Baumstark, A. L.; Anderson, S. L.; Sapp, C. J.; Vasquez, P. C. *Heteroat. Chem.* **2001**, *12*, 459.
- (25) Adam, W.; Encarnacion, L. A. A.; Zinner, K. *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 839.
- (26) Baumstark, A. L.; Dunams, T.; Catalani, L. H.; Bechara, E. J. H. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3713.
- (27) Adam, W.; Duran, N.; Simpson, G. A. *J Am Chem Soc* **1975**, *97*, 5464.
- (28) Schaap, A. P.; Gagnon, S. D. *J. Org. Chem.* **1982**, *104*, 3504.
- (29) Schaap, A. P.; Handley, R. S.; Giri, B. P. *Tetrahedron Lett* **1987**, *28*, 935.
- (30) Schaap, A. P.; Chen, T. S.; Handley, R. S.; DeSilva, R.; Giri, P. P. *Tetrahedron Lett* **1987**, *28*, 1155.
- (31) Schaap, A. P.; Sandison, M. D.; Handley, R. S. *Tetrahedron Lett* **1987**, *28*, 1159.

- (32) Schaap, A. P. *Journal of bioluminescence and chemiluminescence* **1988**, *2*.
- (33) Schaap, A. P.; Akhavan, H.; Romano, L. J. *Clin Chem* **1989**, *35*, 1863.
- (34) Adam, W.; Reinhardt, D.; Saha-Moeller, C. R. *Analyst (Cambridge, United Kingdom)* **1996**, *121*, 1527.
- (35) Kopecky, K. R.; Lockwood, P. A.; Filby, J. E.; Reid, R. W. *Canadian Journal of Chemistry* **1973**, *51*, 468.
- (36) Kopecky, K. R.; Molina, J.; Rico, R. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1985**.
- (37) Adam, W.; Arias, L. A.; Ziner, K. In *15th Congress Latinioamerican de Quimica* San Juan, PR, 1982, p 270.
- (38) Baumstark, A. L. *Advances in Oxygenated Processes*; JAI Press, Inc.: JAI Press, Inc., 1988.
- (39) Jefford, C. W.; Kohmoto, S. *Heteroat. Chem.* **1982**, *65*, 133.
- (40) Chan, Y.; Zhu, C.; Leung, H. *J Am Chem Soc* **1985**, *107*, 5274.
- (41) Schaap, A. P.; Faler, G. R. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3061.
- (42) Schaap, A. P.; Zaklika, K. A.; Kaskar, B.; Gagnon, S. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1979**, *4*.
- (43) Schaap, A. P.; Thayer, A. L.; Zaklika, K. A.; Valenti, P. C. *J Am Chem Soc* **1979**, *101*, 4016.
- (44) Richardson, W. H.; Hodge, V. F. *J Am Chem Soc* **1971**, *93*, 3996.
- (45) Laue, T.; Plagens, A. *Namen- und Schlagwortreaktionen*; 4 ed ed.; B. G. TeubnerVerlag: Wiesbaden, 2004.
- (46) Maryanoff, B. E.; Reitz, A. B. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863.
- (47) Crisostomo, F. R. P.; Carrillo, R.; Martin, T.; Garcia-Tellado, F.; Martin, V. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10099.
- (48) Sykes, P. *Reaktionmechanismen der Organischen Chemie*; VCH: Weinheim, 1988.
- (49) McMurry, J. E. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- (50) Fuerstner, A.; Bogdanovic, B. *Angew Chem Int Edit* **1996**, *35*, 2443.
- (51) Fuerstner, A.; Hupperts, A. *J Am Chem Soc* **1995**, *117*, 4468.
- (52) Talukdar, S.; Nayak, S. K.; Banerji, A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4925.
- (53) Rele, S.; Talukdar, S.; Banerji, A.; Chattopadhyay, S. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2990.
- (54) Fuerstner, A.; Hupperts, A.; Ptock, A.; Janssen, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215.
- (55) Sabelle, S.; Hydrio, J.; Leclerc, E.; Mioskowski, C.; Renard, P.-Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3645.
- (56) Barton, D. H. R.; Willis, B. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 305.
- (57) Barton, D. H. R.; Guziec, F. S., Jr.; Shahak, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794.
- (58) Back, T. G.; Barton, D. H. R.; Britten-Kelly, M. R.; Guziec, F. S., Jr. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 2079.
- (59) Buter, J.; Wassenaar, S.; Kellogg, R. M. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4045.
- (60) Huisgen, R.; Mloston, G. *Tetrahedron Lett* **1985**, *26*, 1049.
- (61) Beiner, J. M.; Lecadet, D.; Paquer, D.; Thuillier, A.; Vialle, J. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 1979.

- (62) Mloston, G.; Romanski, J.; Linden, A.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1499.
- (63) Schoenberg, A.; Frese, E. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2810.
- (64) Latif, N.; Fathy, I. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1633.
- (65) Closs, G. L.; Moss, R. A. *J Am Chem Soc* **1964**, *86*, 4042.
- (66) Holsboer, D. H.; Kloosterziel, H. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1972**, *91*, 1371.
- (67) Engler, R.; Gattow, G. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *388*, 78.
- (68) Greidanus, J. W. *Canadian Journal of Chemistry* **1970**, *48*, 3530.
- (69) Latif, N.; Fathy, I. *Canadian Journal of Chemistry* **1966**, *44*, 1075.
- (70) Mloston, G.; Huisgen, R. *Tetrahedron Lett* **1989**, *30*, 7045.
- (71) Huisgen, R.; Mloston, G.; Langhals, E. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4085.
- (72) Kellogg, R. M.; Wassenaar, S. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1987.
- (73) Alcazar, V.; Tapia, I.; Moran, J. R. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1057.
- (74) Sankararaman, S. *Pericyclic reactions - a textbook*; 1 ed ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- (75) Kellogg, R. M. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2165.
- (76) Kellogg, R. M.; Noteboom, M.; Kaiser, J. K. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2573.
- (77) Dawid, M.; Mloston, G.; Warkentin, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2455.
- (78) Kirmse, W.; Hellwig, G.; Van Chiem, P. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1511.
- (79) Paquette, L. A.; Fristad, W. E.; Dime, D. S.; Bailey, T. R. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3017.
- (80) Javed, M. I.; Brewer, M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1789.
- (81) Lecher, H. Z.; Greenwood, R. A.; Whitehouse, K. C.; Chao, T. H. *J Am Chem Soc* **1956**, *78*, 5018.
- (82) Pedersen, B. S.; Scheibye, S.; Nilsson, N. H.; Lawesson, S. O. *B Soc Chim Belg* **1978**, *87*, 223.
- (83) Perregaard, J.; Scheibye, S.; Meyer, H. J.; Thomsen, I.; Lawesson, S. O. *B Soc Chim Belg* **1977**, *86*, 679.
- (84) Ozturk, T.; Ertas, E.; Mert, O. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5210.
- (85) Richardson, W. H.; Montgomery, F. C.; Yelvington, M. B.; O'Neal, H. E. *J Am Chem Soc* **1974**, *96*, 7525.
- (86) Adam, W.; Simpson, G. A.; Yany, F. J. *Phys. Chem. A* **1974**, *78*, 2559.
- (87) Bogan, D. J.; Sheinson, R. S.; Williams, F. W. *J Am Chem Soc* **1976**, *98*, 1034.
- (88) Turro, N. J.; Lechtken, P. *J Am Chem Soc* **1973**, *95*, 264.
- (89) Wilson, T.; Schaap, A. P. *J Am Chem Soc* **1971**, *93*, 4126.
- (90) Steinmetzer, H. C.; Yekta, A.; Turro, N. J. *J Am Chem Soc* **1974**, *96*, 282.
- (91) Schuster, G. B.; Turro, N. J.; Steinmetzer, H. C.; Schaap, A. P.; Faler, G.; Adam, W.; Liu, J. C. *J Am Chem Soc* **1975**, *97*, 7110.
- (92) Wilson, T.; Golan, D. E.; Harris, M. S.; Baumstark, A. L. *J Am Chem Soc* **1976**, *98*, 1086.
- (93) Bechara, E. J. H.; Baumstark, A. L.; Wilson, T. *J Am Chem Soc* **1976**, *98*, 4648.
- (94) Koo, J.-Y.; Schuster, G. B. *J Am Chem Soc* **1978**, *100*, 4496.

- (95) Adam, W.; Bronstein, I.; Trofimov, A. V. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5406.
- (96) Beck, S.; Koster, H. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2258.
- (97) Lee, C.; Singer, L. A. *J Am Chem Soc* **1980**, *102*, 3823.
- (98) Nakamura, H.; Goto, T. *Photochem Photobiol* **1979**, *30*, 27.
- (99) Zaklika, K. A.; Kissel, T.; Thayer, A. L.; Burns, P. A.; Schaap, A. P. *Photochem Photobiol* **1979**, *30*, 35.
- (100) Schaap, A. P.; Handley, R. S.; Chen, T. S. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1987**, *193*, 158.
- (101) Workentin, M. S.; Maran, F.; Wayner, D. D. M. *J Am Chem Soc* **1995**, *117*, 2120.
- (102) Adam, W.; Bronstein, I.; Trofimov, A. V.; Vasil'ev, R. F. *J Am Chem Soc* **1999**, *121*, 958.
- (103) Nery, A. L. P.; Baader, W. J. *Quim Nova* **2001**, *24*, 626.
- (104) Catalani, L. H.; Nery, A. L. P.; Baader, W. J. *Biolumin. Chemilumin., Proc. Int. Symp., 9th* **1997**, 23.
- (105) Nery, A. L. P.; Catalani, L. H.; Ropke, S.; Nunes, G. I. P.; Baader, W. J. *Biolumin. Chemilumin., Proc. Int. Symp., 10th* **1999**, 45.
- (106) Nery, A. L. P.; Weiss, D.; Catalani, L. H.; Baader, W. J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 5317.
- (107) Nery, A. L. P.; Ropke, S.; Catalani, L. H.; Baader, W. J. *Tetrahedron Lett* **1999**, *40*, 2443.
- (108) Adam, W.; Matsumoto, M.; Trofimov, A. V. *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 8631.
- (109) Adam, W.; Trofimov, A. V. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6474.
- (110) Schmidt, S. P.; Schuster, G. B. *J Am Chem Soc* **1978**, *100*, 1966.
- (111) Dixon, B. G.; Schuster, G. B. *J Am Chem Soc* **1979**, *101*, 3116.
- (112) Schmidt, S. P.; Schuster, G. B. *J Am Chem Soc* **1980**, *102*, 306.
- (113) Darmon, M. J.; Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4658.
- (114) Porter, J. E.; Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4944.
- (115) Little, C. B.; Schuster, G. B. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2050.
- (116) Catalani, L. H.; Wilson, T. *J Am Chem Soc* **1989**, *111*, 2633.
- (117) Adam, W.; Schulz, M. H. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2455.
- (118) Adam, W.; Fell, R.; Schulz, M. H. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 2227.
- (119) Adam, W.; Reinhardt, D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 1503.
- (120) Matsumoto, M.; Ishihara, T.; Watanabe, N.; Hiroshima, T. *Tetrahedron Lett* **1999**, *40*, 4571.
- (121) Watanabe, N.; Suganuma, H.; Kobayashi, H.; Mutoh, H.; Katao, Y.; Matsumoto, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 4287.
- (122) Watanabe, N.; Kobayashi, H.; Azami, M.; Matsumoto, M. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 6831.
- (123) Trofimov, A. V.; Mielke, K.; Vasil'ev, R. F.; Adam, W. *Photochem Photobiol* **1996**, *63*, 463.
- (124) 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.
- (125) Stevani, C. V.; Toscano, V. G.; Baader, W. J. *Atualidades de Físico-Química Orgânica*; Humeres, A.: Florianópolis, 1995.

- (126) Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1996**, 989.
- (127) Silva, S. M.; Casallanovo, F.; Oyamaguchi, K. H.; Ciscato, L. F. L. M.; Stevani, C. V.; Baader, W. J. *Luminescence* **2002**, *17*, 313.
- (128) Stigbrand, M.; Jonsson, T.; Pontem, E.; Irgum, K.; Bos, R. *Chemiluminescence in Analytical Chemistry*; Marcel Dekker: New York, 2001.
- (129) Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J. *Eur J Org Chem* **2000**, 4037.
- (130) Baader, W. J.; Lima, D. F.; Stevani, C. V. *On the Mechanism of the Peroxyoxalate Reaction: Synthesis and Chemiluminescence Characteristics of an Intermediate.*, 1997.
- (131) Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J. *Studies on the Involvement of the CIEEL Sequence in the Peroxyoxalate Reaction*; J. Wiley & Sons: Chichester, 1999.
- (132) Stevani, C. V.; Campos, I. P. D.; Baader, W. J. *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1996**, 1645.
- (133) Stevani, C. V.; Baader, W. J. *J Phys Org Chem* **1997**, *10*, 593.
- (134) Silva, S. M. *Estudos da Etapa de Quimiexcitação do Sistema Peroxioxalato*, Universidade de São Paulo, 2004.
- (135) Bastos, E. L. *Mecanismos e Aplicações da Quimiluminescência Orgânica*, Universidade de São Paulo, 2004.
- (136) Rauhut, M. M.; Roberts, B. G.; Semsel, A. M. *J Am Chem Soc* **1966**, *88*, 3604.
- (137) Stevani, C. V.; Baader, W. J. *Quim Nova* **1999**, *22*, 715.
- (138) 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.
- (139) Bos, R.; Barnett, N. W.; Dyson, G. A.; Lim, K. F.; Russell, R. A.; Watson, S. P. *Anal Chim Acta* **2004**, *502*, 141.
- (140) Catherall, C. L. R.; Palmer, T. F.; Cundall, R. B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1984**, *80*, 823.
- (141) Hopkins, T. A.; Seliger, H. H.; White, E. H.; Cass, M. W. *J Am Chem Soc* **1967**, *89*, 7148.
- (142) Bartoloni, F. H.; Ciscato, L. F. L. M.; Augusto, F. A.; Baader, W. J. *Quim Nova* **2010**, *In press*.
- (143) Kwakman, P. J. M.; Brinkman, U. A. T. *Anal Chim Acta* **1992**, *266*, 175.
- (144) Tsunoda, M.; Imai, K. *Anal Chim Acta* **2005**, *541*, 13.
- (145) Gamiz-Gracia, L.; Garcia-Campana Ana, M.; Huertas-Perez Jose, F.; Lara Francisco, J. *Anal Chim Acta* **2009**, *640*, 7.
- (146) Lang, A. P. *Estudo de perácidos intermediários da reação peróxi-oxalato*, Universidade de São Paulo, 2008.
- (147) Baker, A. W. *Journal of Physical Chemistry* **1958**, *62*, 744.
- (148) Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8974.
- (149) DeVasto, J. K.; Grayeski, M. L. *Analyst (London)* **1991**, *116*, 443.
- (150) Jonsson, T.; Irgum, K. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1373.
- (151) Neuvonen, H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, 159.
- (152) Adam, W.; Trofimov, A. V. *Contemporary Trends in Dioxetane Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 2006.
- (153) Karabotsos, G. J. *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1409.

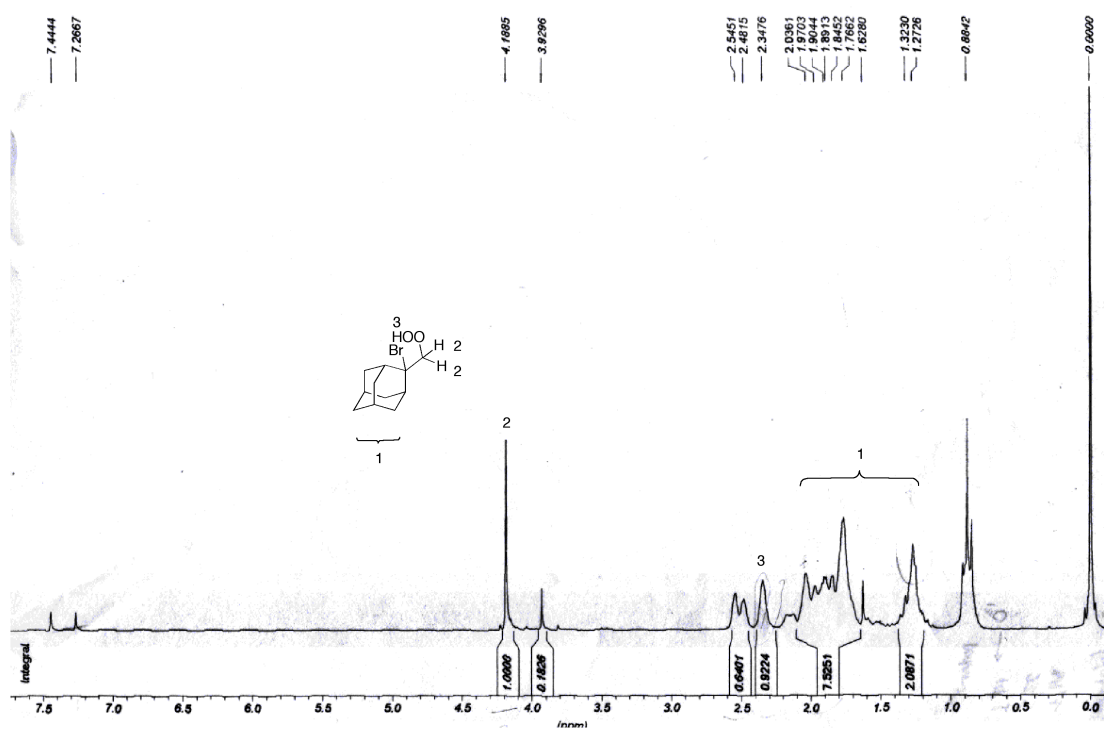
- (154) Hibino, J.; Okazoe, T.; Takai, K.; Nozaki, H. *Tetrahedron Lett* **1985**, *26*, 5579.
- (155) Zook, H. D.; March, J.; Smith, D. F. *J Am Chem Soc* **1959**, *81*, 1617.
- (156) Huston, R. C.; Awnapara, J. *J. Org. Chem.* **1944**, *9*, 401.
- (157) Newman, M. S.; Arkell, A.; Fukunaga, T. *J Am Chem Soc* **1960**, *82*, 2498.
- (158) Kumar, S.; Murray, R. W. *J Am Chem Soc* **1984**, *106*, 1040.
- (159) Ciscato, L. F. L. M. *Síntese de novos 1,2-dioxetanos estáveis e observação direta da etapa de quimiexcitação no sistema peróxi-oxalato*, Universidade de São Paulo, 2008.
- (160) Mazur, S.; Foote, C. S. *J Am Chem Soc* **1970**, *92*, 3225.
- (161) Meijer, E. W.; Wynberg, H. *Tetrahedron Lett* **1979**, 3997.
- (162) Silva, S. M.; Wagner, K.; Weiss, D.; Beckert, R.; Stevani, C. V.; Baader, W. J. *Luminescence* **2002**, *17*, 362.
- (163) Stevani, C. V. *Estudo mecanístico do sistema peróxi-oxalato* Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 1997.
- (164) Armarengo, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*; 4a ed. ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998.
- (165) Dams, R.; Malinowski, M.; Westdorp, I.; Geise, H. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 248.
- (166) Balu, N.; Nayak, S. K.; Banerji, A. *J Am Chem Soc* **1996**, *118*, 5932.
- (167) Imamoto, T.; Takiyama, N.; Nakamura, K. *Tetrahedron Lett* **1985**, *26*, 4763.
- (168) Whitmore, F. C.; Randall, D. I. *J Am Chem Soc* **1942**, *64*, 1242.
- (169) Raasch, M. S. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 632.
- (170) Nery, A. L. P. *Estudo da Termólise de Dioxetanos Catalisada por Transferência Intramolecular de Elétron.*, Universidade de São Paulo, 1997.
- (171) O'Hair, R. A. J.; Davico, G. E.; Hacaloglu, J.; Dang, T. T.; DePuy, C. H.; Bierbaum, V. M. *J Am Chem Soc* **1994**, *116*, 3609.
- (172) Adam, W.; Matsumoto, M.; Trofimov, A. V. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2078.
- (173) Koike, R.; Kato, Y.; Motoyoshiya, J.; Nishii, Y.; Aoyama, H. *Luminescence* **2006**, *21*, 164.
- (174) Gero, A.; Markham, J. J. *J. Org. Chem.* **1951**, *16*, 1835.
- (175) Ulanski, P.; von Sonntag, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 165.
- (176) Bartoloni, F. H.; Ciscato, L. F. M. L.; Peixoto, M. M. M.; Santos, A. P. F.; Santos, C. S.; Oliveira, S.; Augusto, F. A.; Pagano, A. P. E.; Bastos, E. L.; Baader, W. J. *Quim Nova* **2011**, *in press*.
- (177) Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J. *Luminescence* **2006**, *21*, 273.
- (178) Mohan, A. G.; Turro, N. J. *Journal of Chemical Education* **1974**, *51*, 528.
- (179) Cotton, M. L.; Dunford, H. B. *Canadian Journal of Chemistry* **1973**, *51*, 582.
- (180) Lee, J.; Wesley, A. S.; Ferguson III, J. F.; Seliger, H. H. *Bioluminescence in Progress*; Princeton University Press, 1965.

“永遠は君のもと沈み落ちる
落日の鳥達は明日へ向かい
愛した記憶だけ僅かに僕を繋ぐs

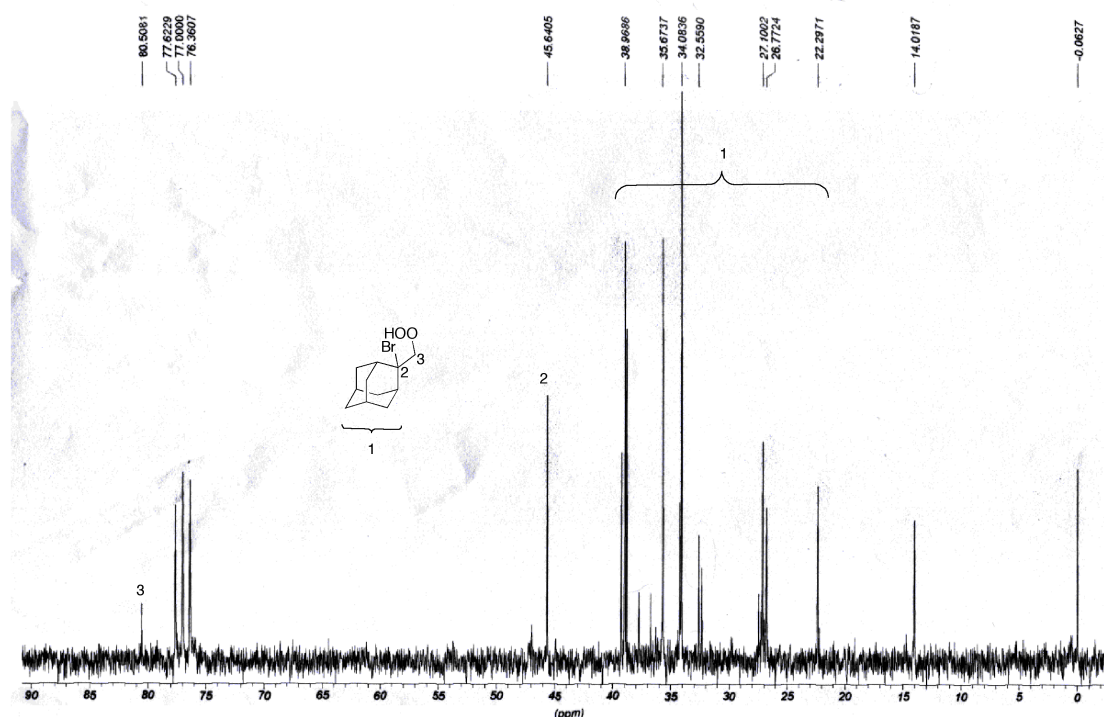
金色に染められた世界は暮れ”

“A Eternidade afunda ao nosso lado
Os pássaros ao por do sol, enfrentam o amanhã
Apenas as memórias que amei, levemente se conectam ao meu coração
O mundo como se tingido com cores douradas, termina”
Gemini-0-Eternal – Alice Nine

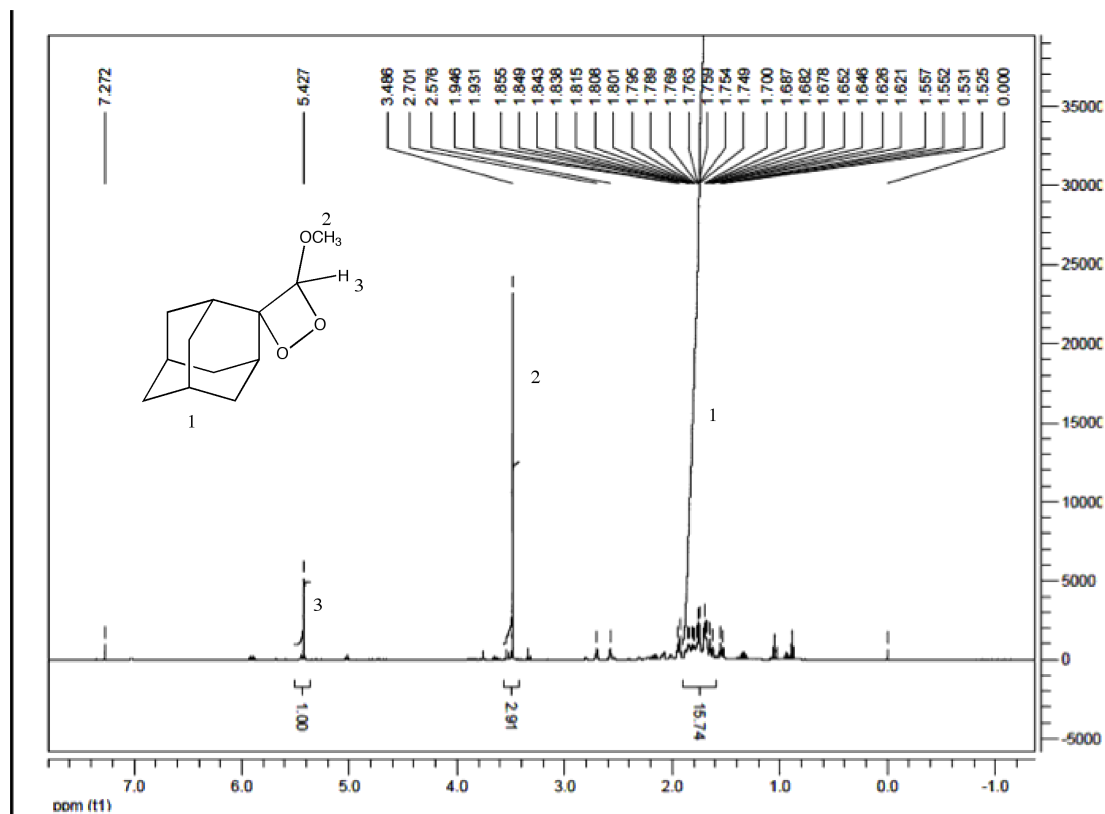
Anexos



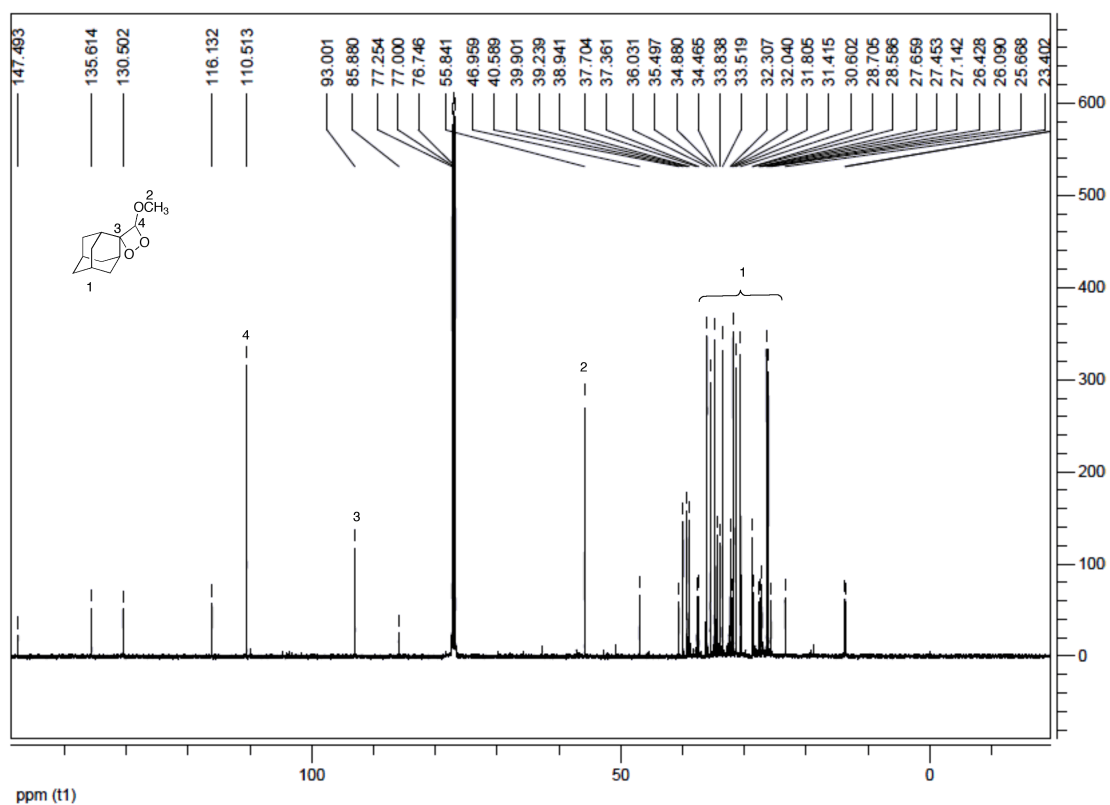
Anexo 1: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz) do 2-(bromometil)-2-hidroperoxidamantano (37).



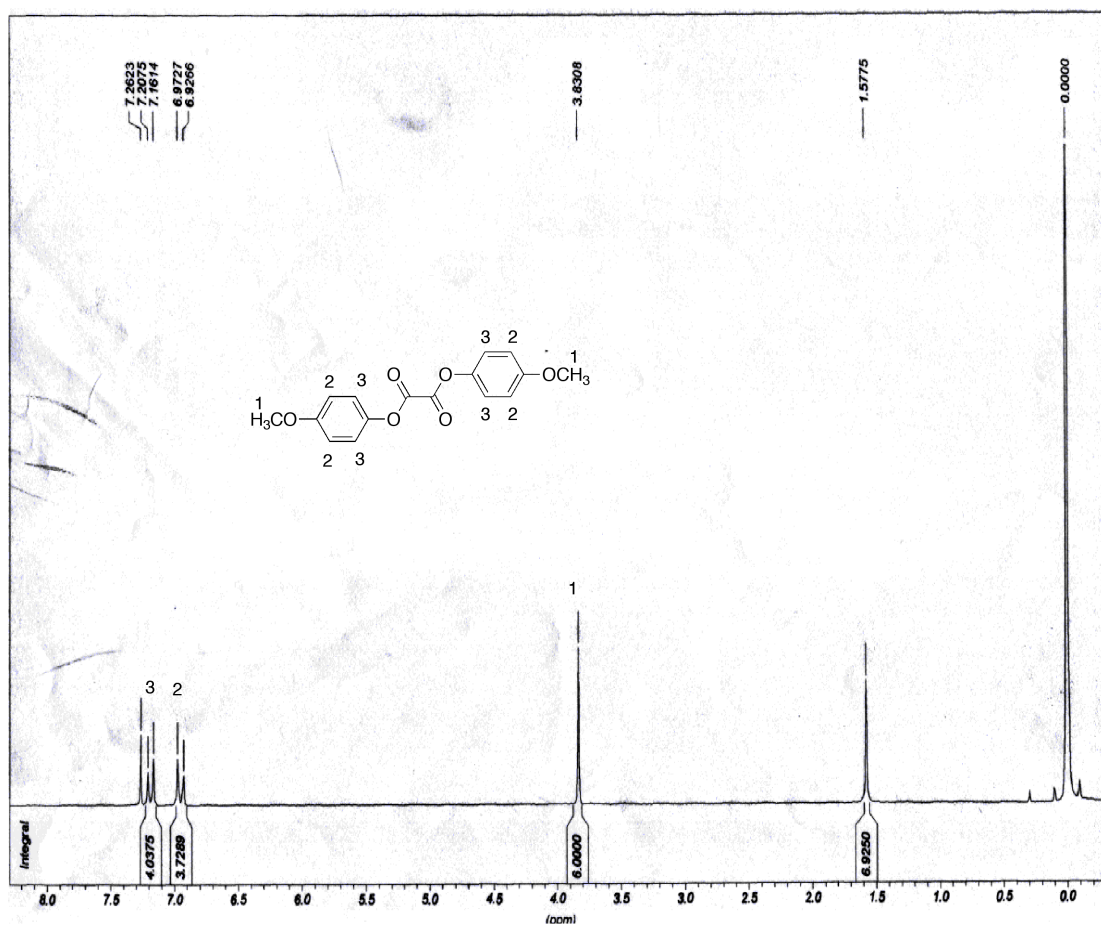
Anexo 2: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz) do 2-(bromometil)-2-hidroperoxidamantano (37).



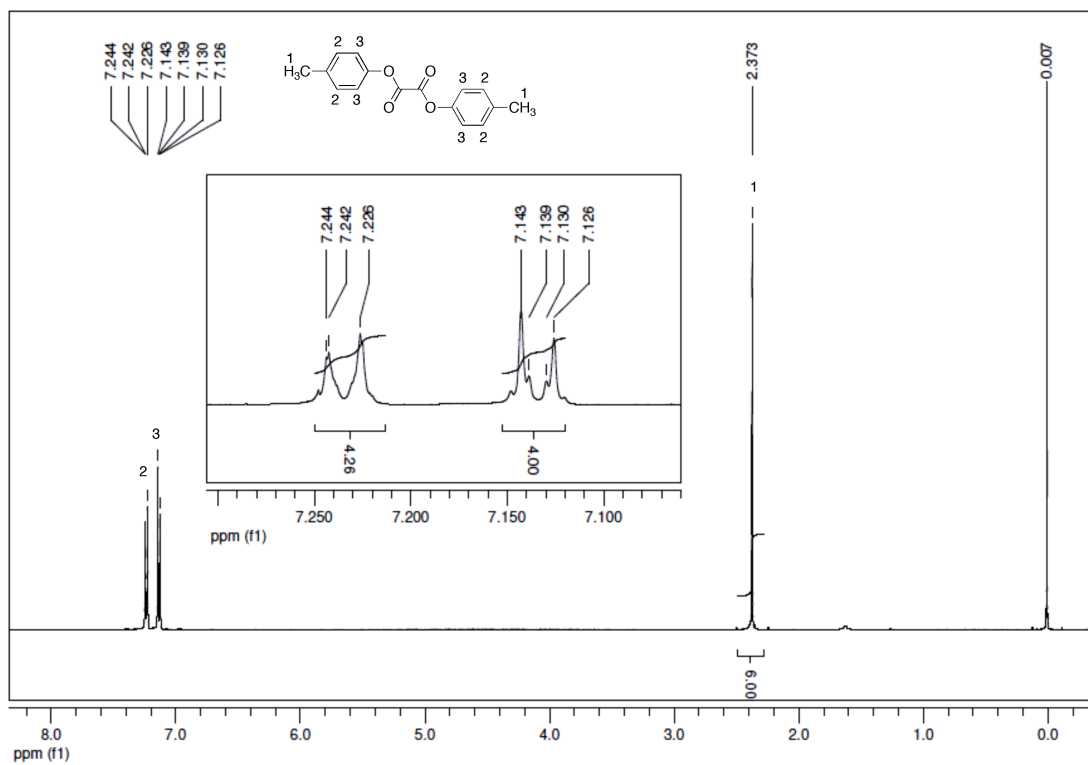
Anexo 3: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do 3-Metóxi-4-spiro-adamantil-1,2-dioxetano.



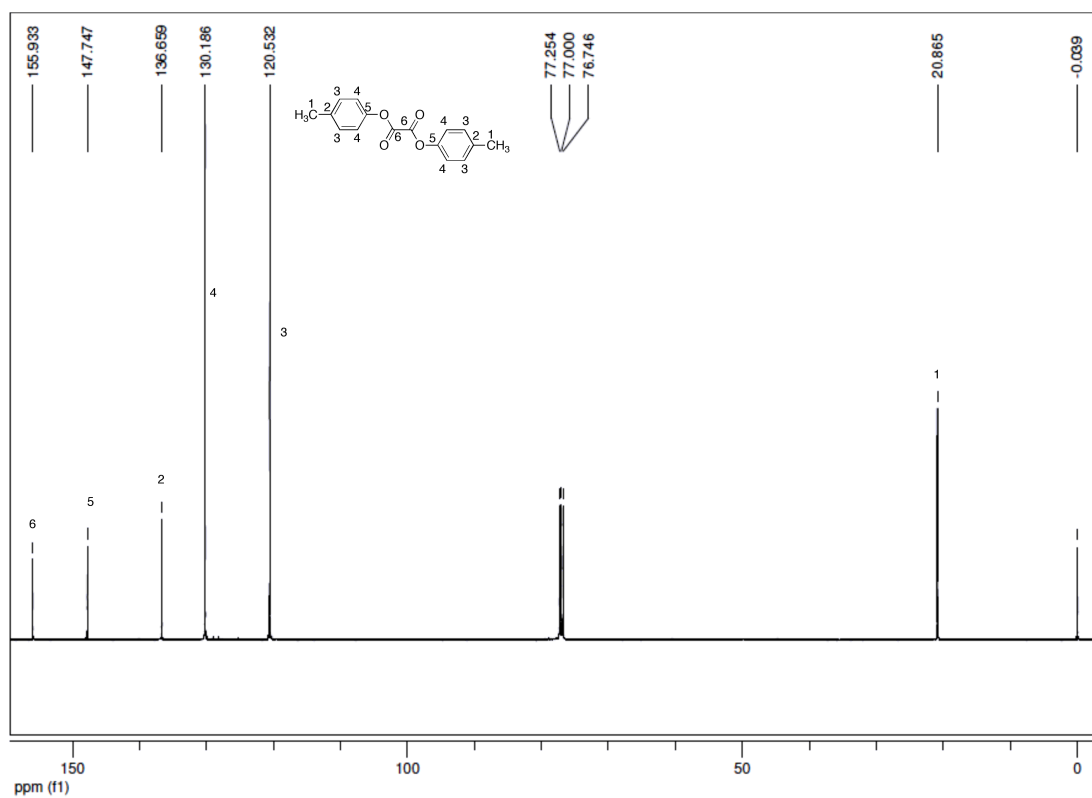
Anexo 4: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do 3-Metóxi-4-spiro-adamantil-1,2-dioxetano (**21**).



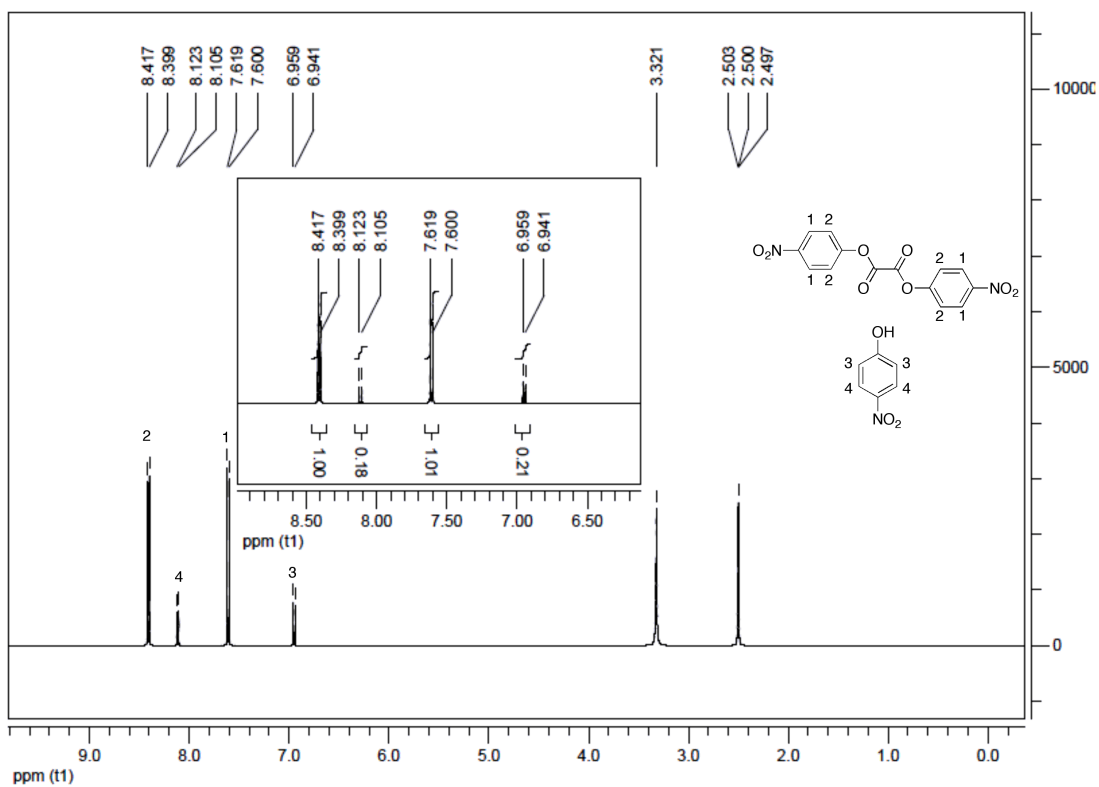
Anexo 5: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 50 MHz) do oxalato de bis-(4metóxfenila) (38c).



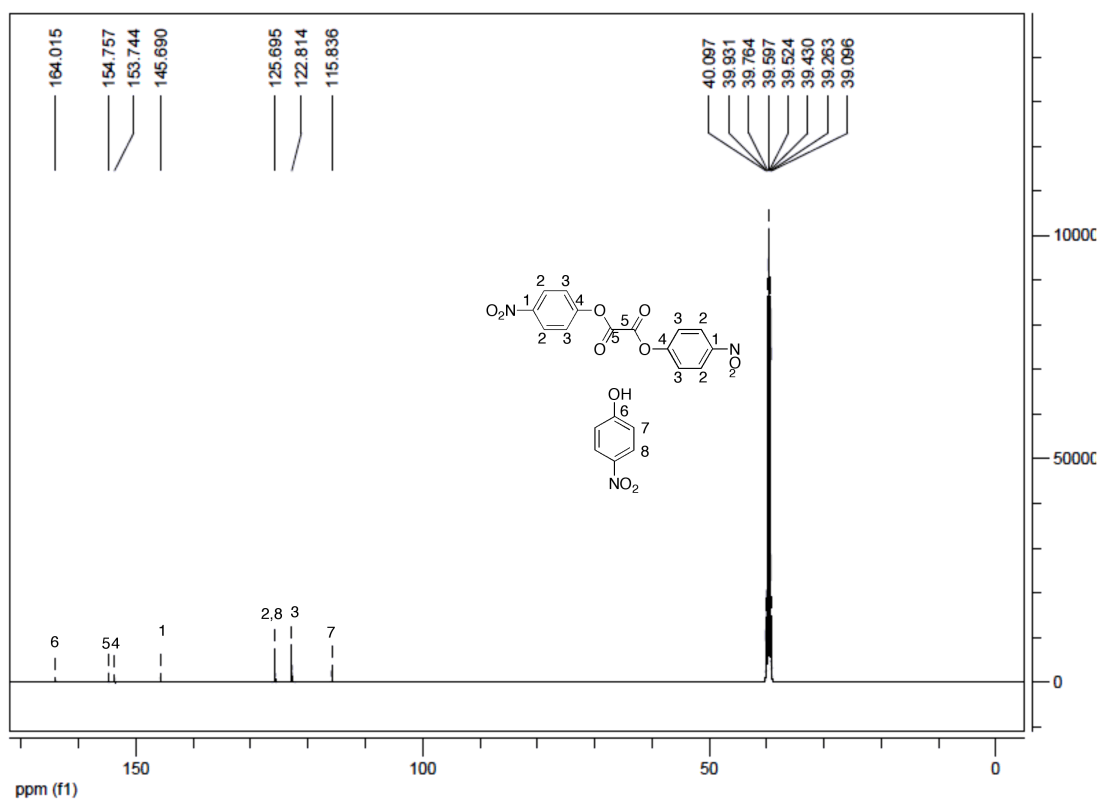
Anexo 6: Espectro de RMN ^1H (CDCl₃, 500 MHz) do oxalato de bis-(4-metilfenila) (**39c**).



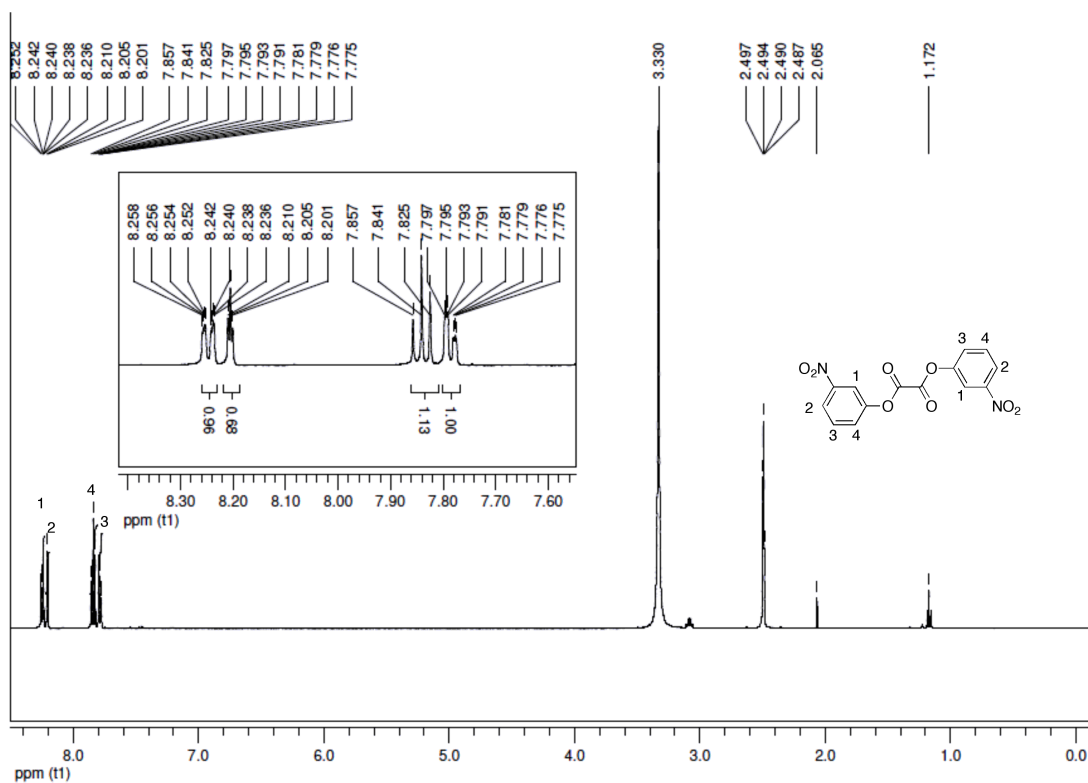
Anexo 7: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl₃, 125 MHz) do oxalato de bis-(4-metilfenila) (**39c**).



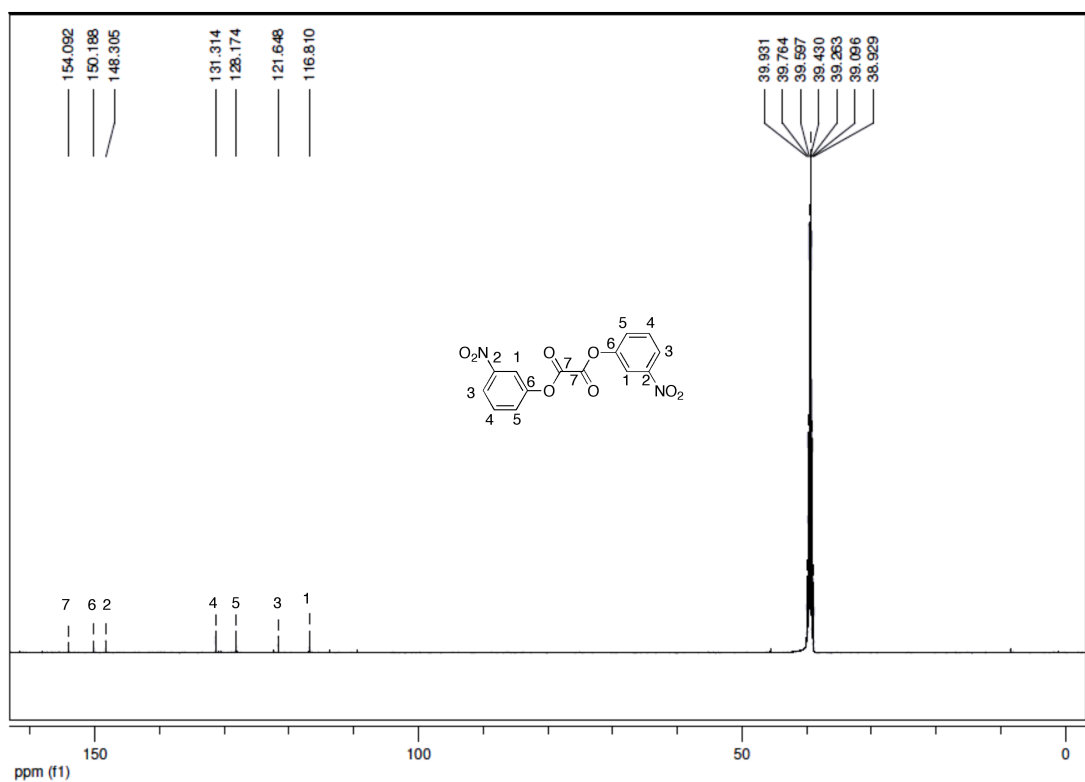
Anexo 8: Espectro de RMN ^1H (DMSO d_6 , 500 MHz) do oxalato de bis-(4-nitrofenila) (**38b**).



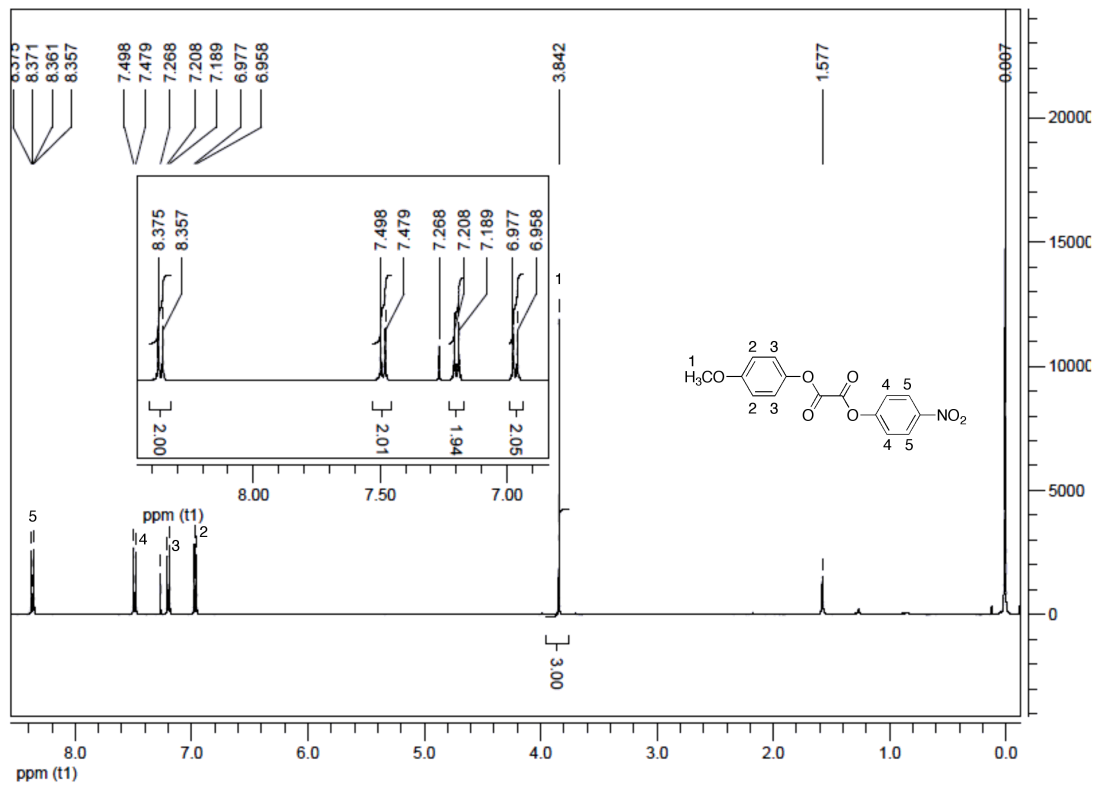
Anexo 9: Espectro de RMN ^{13}C (DMSO d_6 , 125 MHz) do oxalato de bis-(4-nitrofenila) (**38b**).



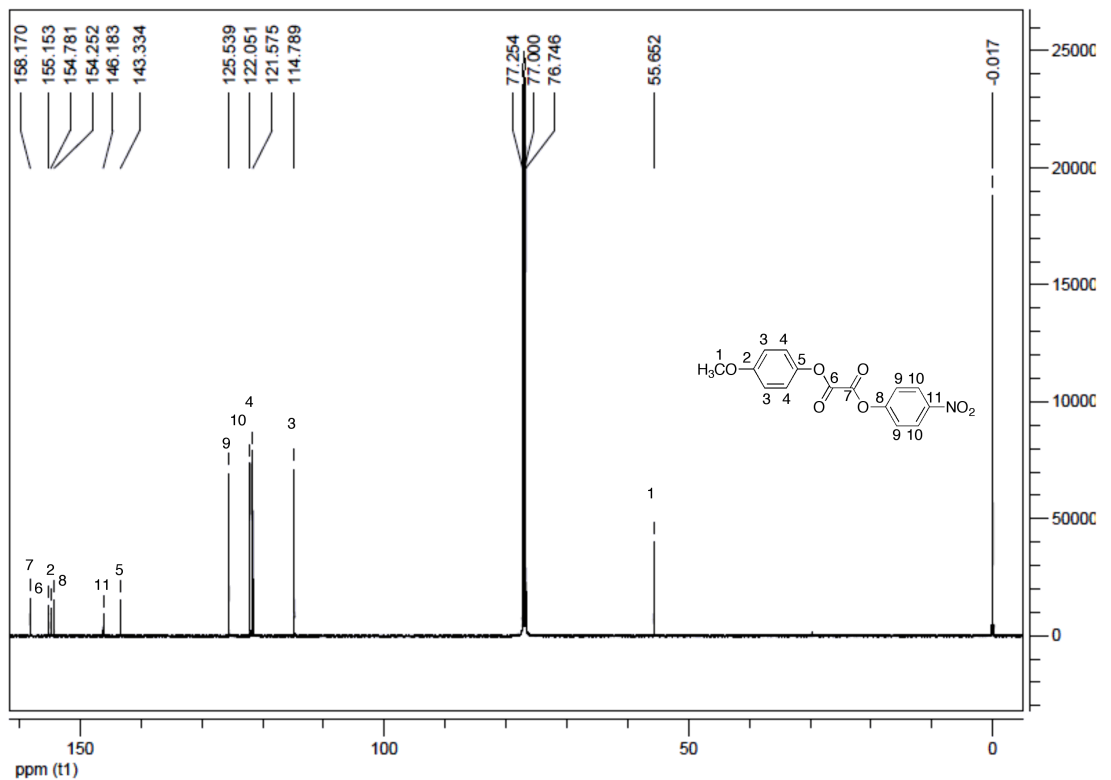
Anexo 10: Espectro de RMN ^1H (DMSO d_6 , 500 MHz) do oxalato de bis-(3-nitrofenila) (**39b**).



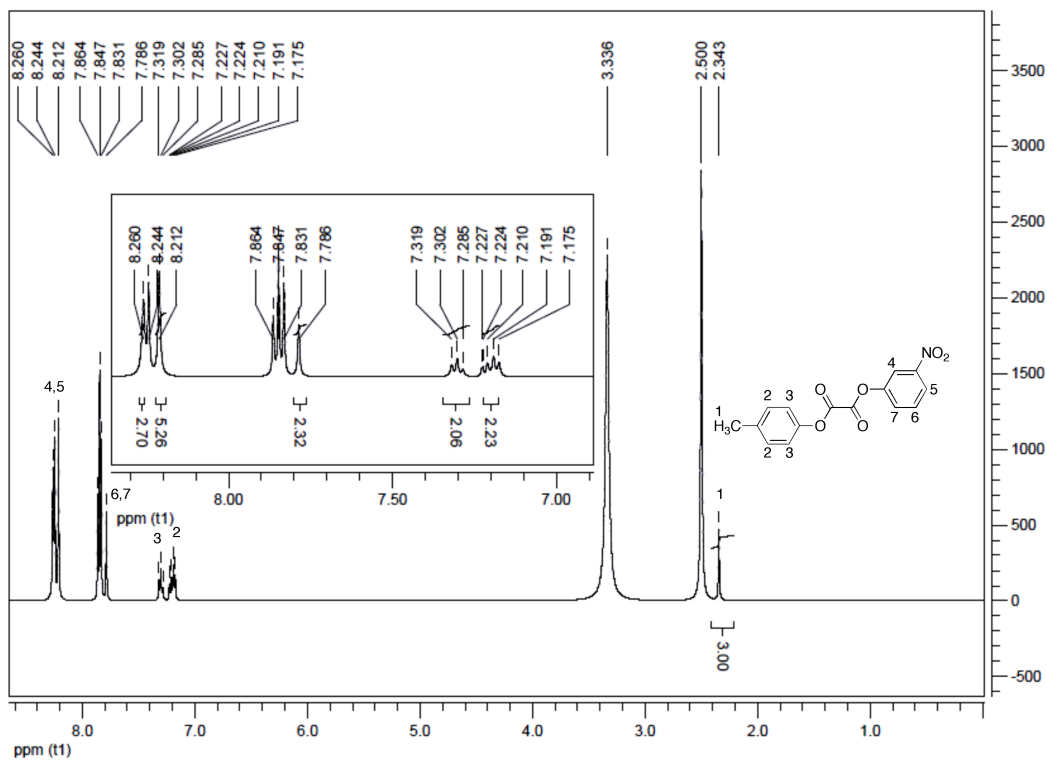
Anexo 11: Espectro de RMN ^{13}C (DMSO d_6 , 125 MHz) do oxalato de bis-(3-nitrofenila) (**39b**).



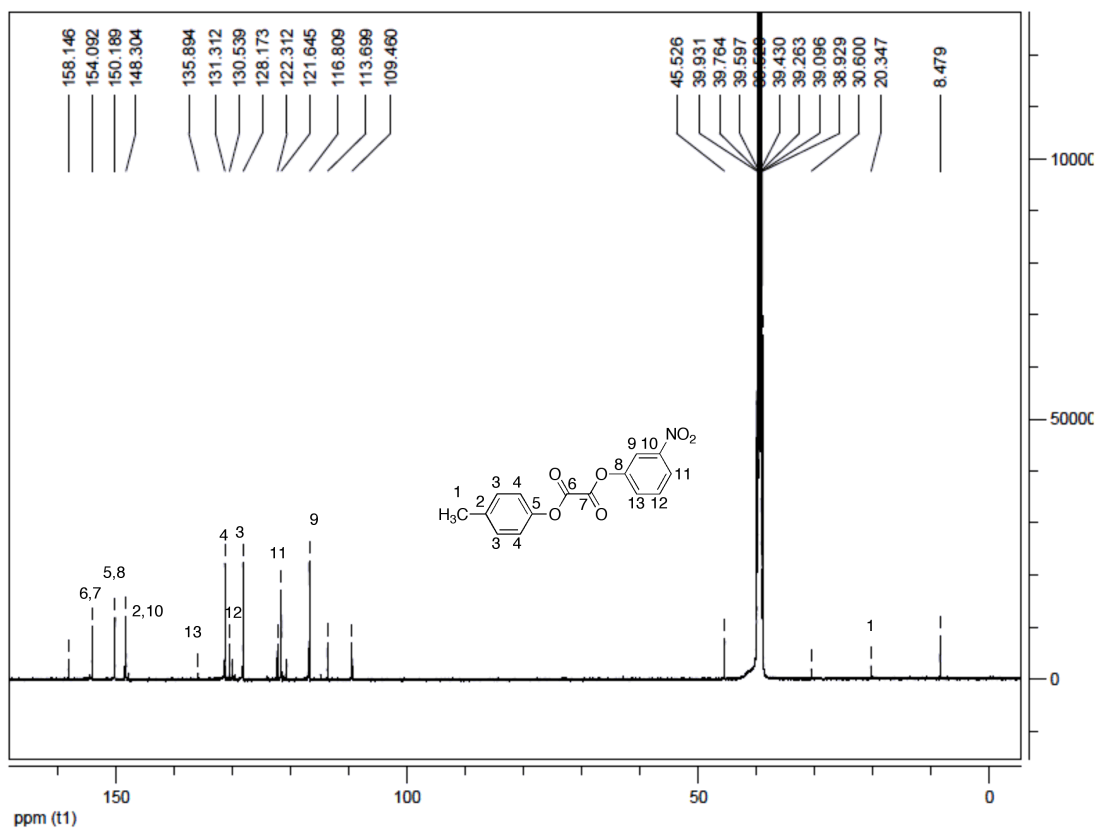
Anexo 12: Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) do oxalato de (4-metóxfenila-4-nitrofenila) (38a).



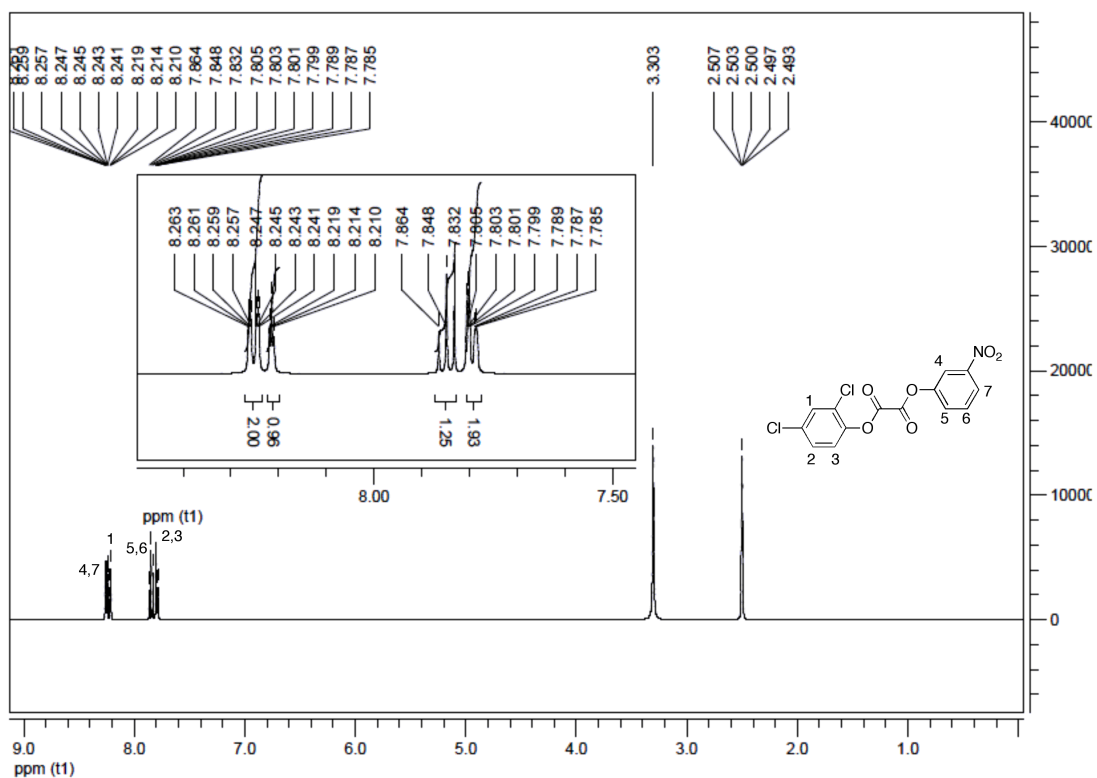
Anexo 13: Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃, 125 MHz) do oxalato de (4-metóxfenila-4-nitrofenila) (38a).



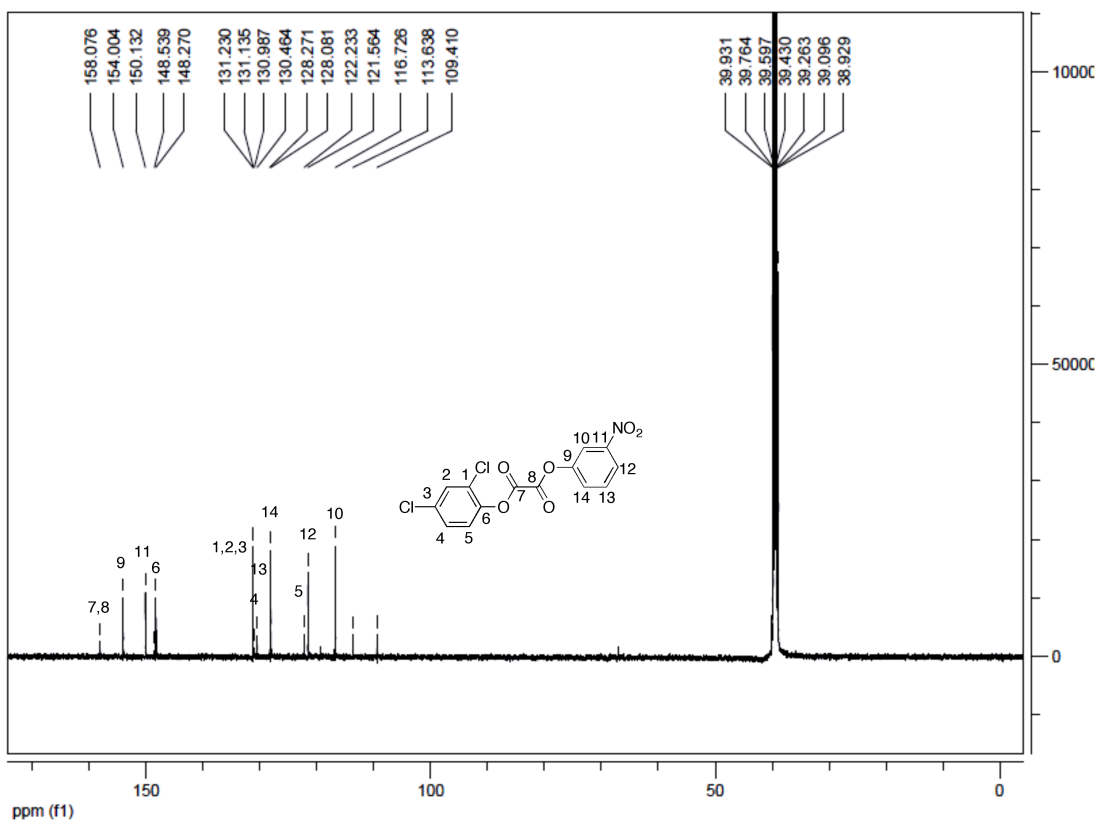
Anexo 14: Espectro de RMN ^1H (DMSO d_6 , 500 MHz) do oxalato de (4-metilfenila-3-nitrofenila) (**39a**).



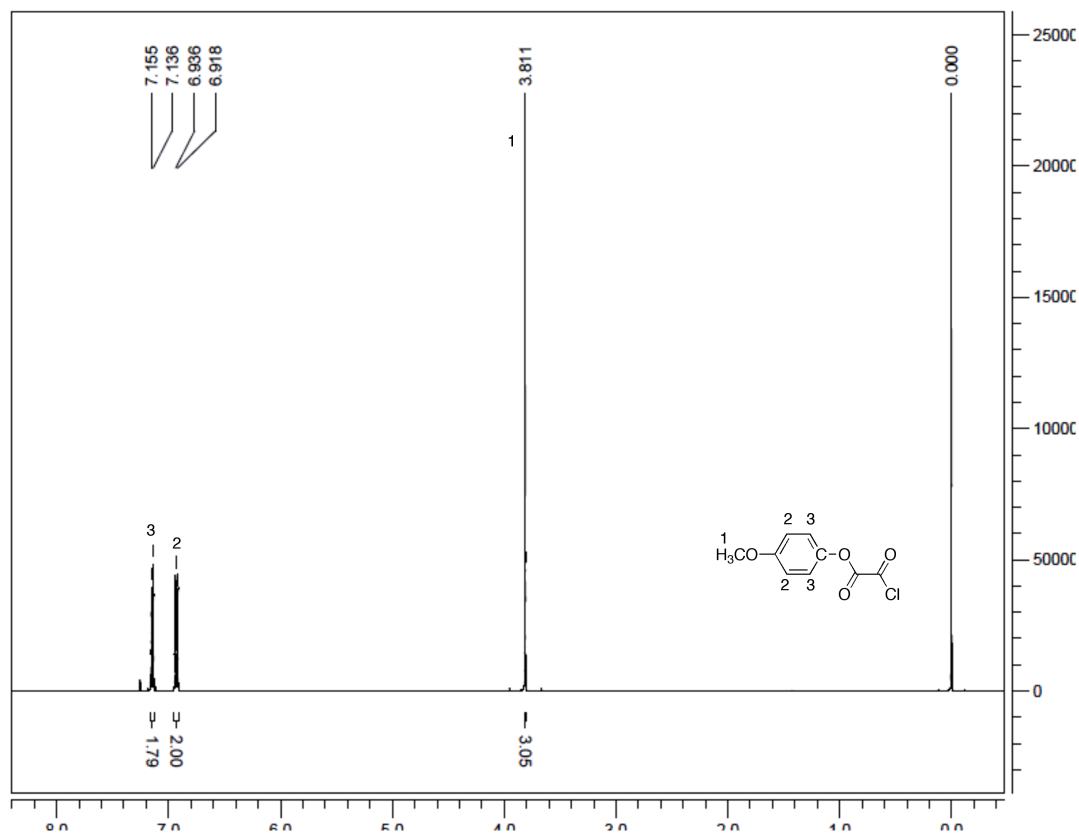
Anexo 15: Espectro de RMN ^{13}C (DMSO d_6 , 125 MHz) do oxalato de (4-metilfenila-3-nitrofenila) (**39a**).



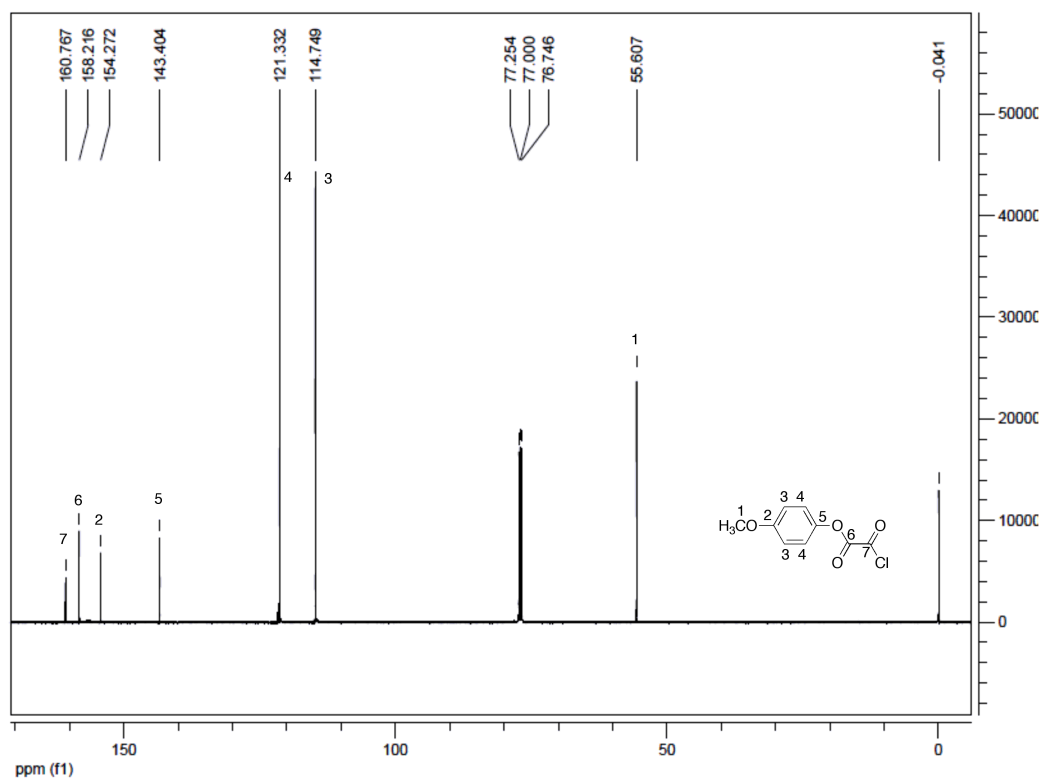
Anexo 16: Espectro de RMN 1H (DMSO d₆, 500 MHz) do oxalato de (2,4-diclorofenila-3-nitrofenila) (42).



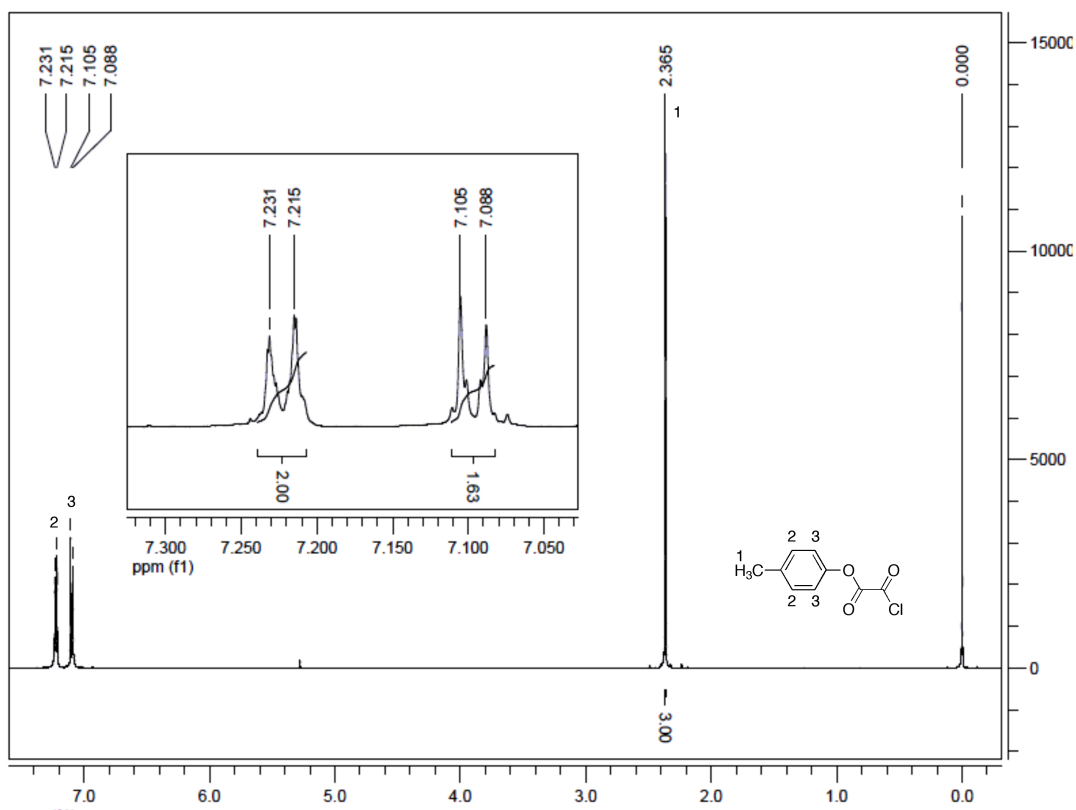
Anexo 17: Espectro de RMN ¹³C (DMSO d₆, 125 MHz) do oxalato de (2,4-diclorofenila-3-nitrofenila) (42).



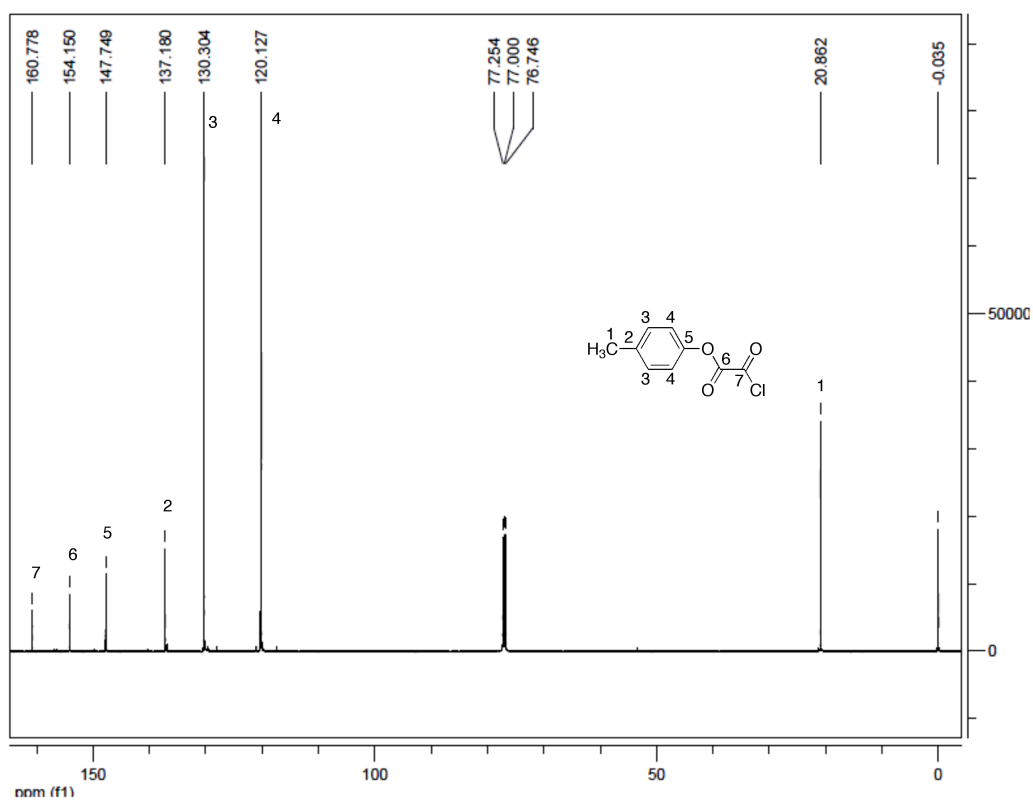
Anexo 18: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do monocloreto de 4-metóxfenil oxalila (40a).



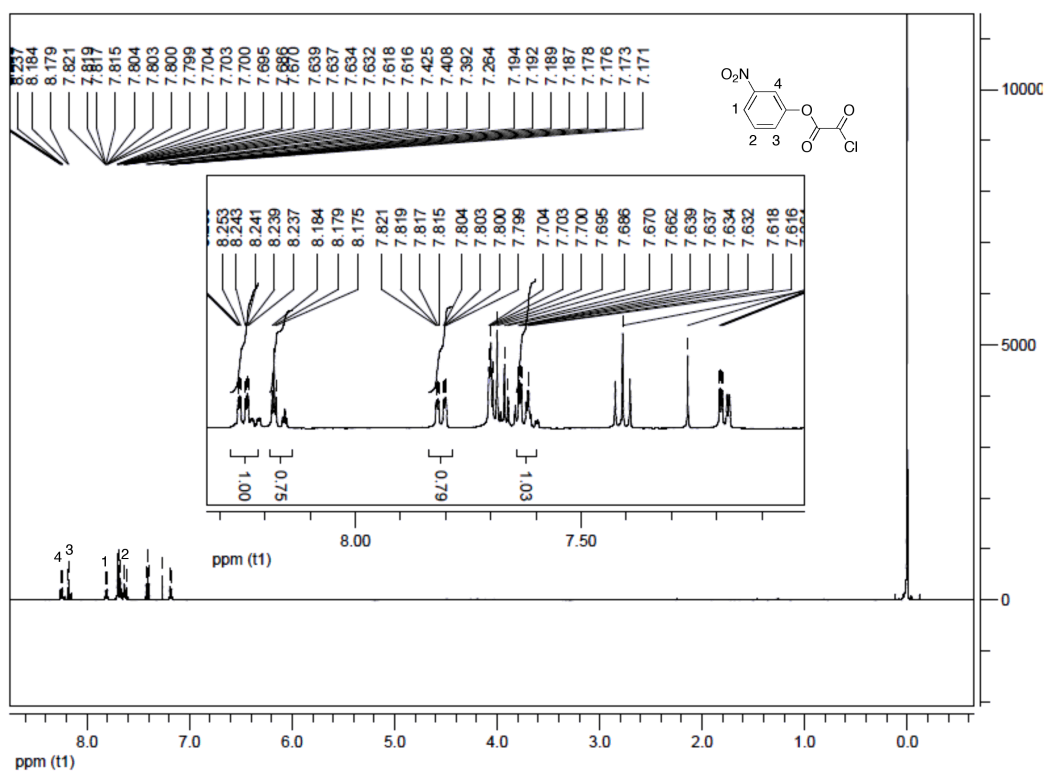
Anexo 19: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do monocloreto de 4-metóxfenil oxalila (40a).



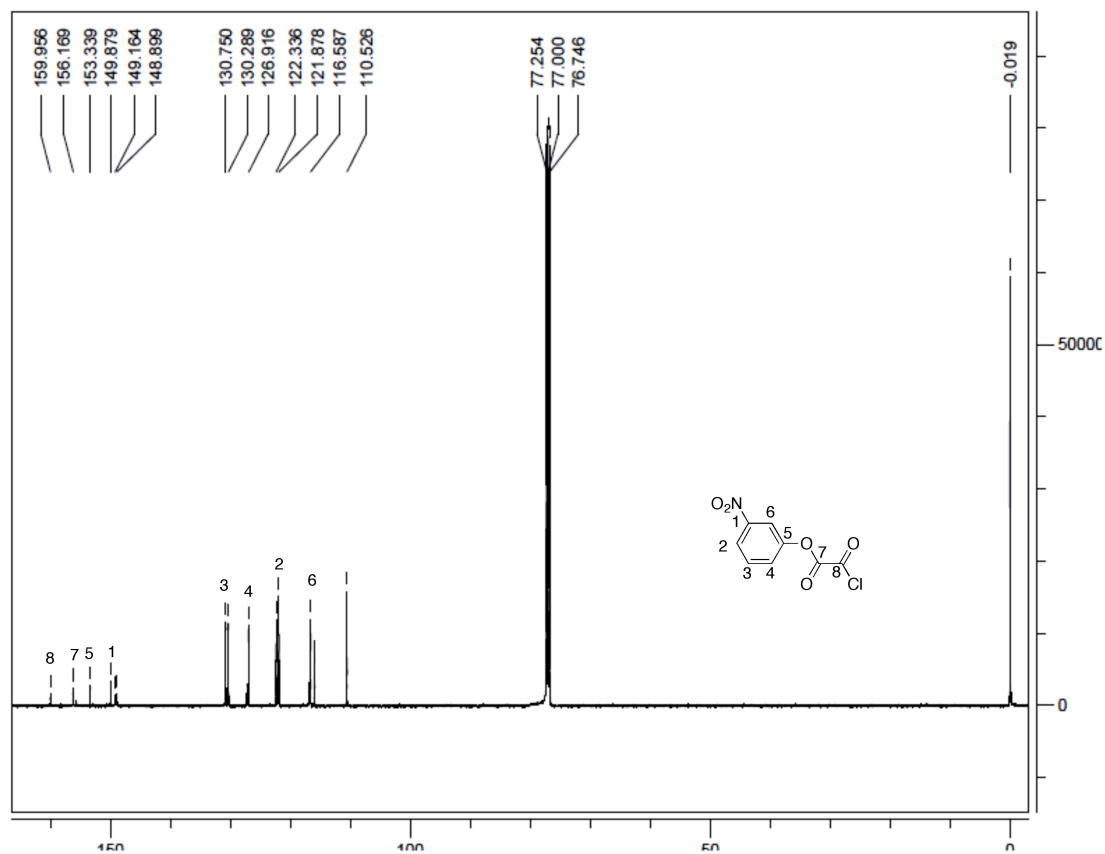
Anexo 20: Espectro de RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) do monocloreto de 4-metilfenil oxalila (40b).



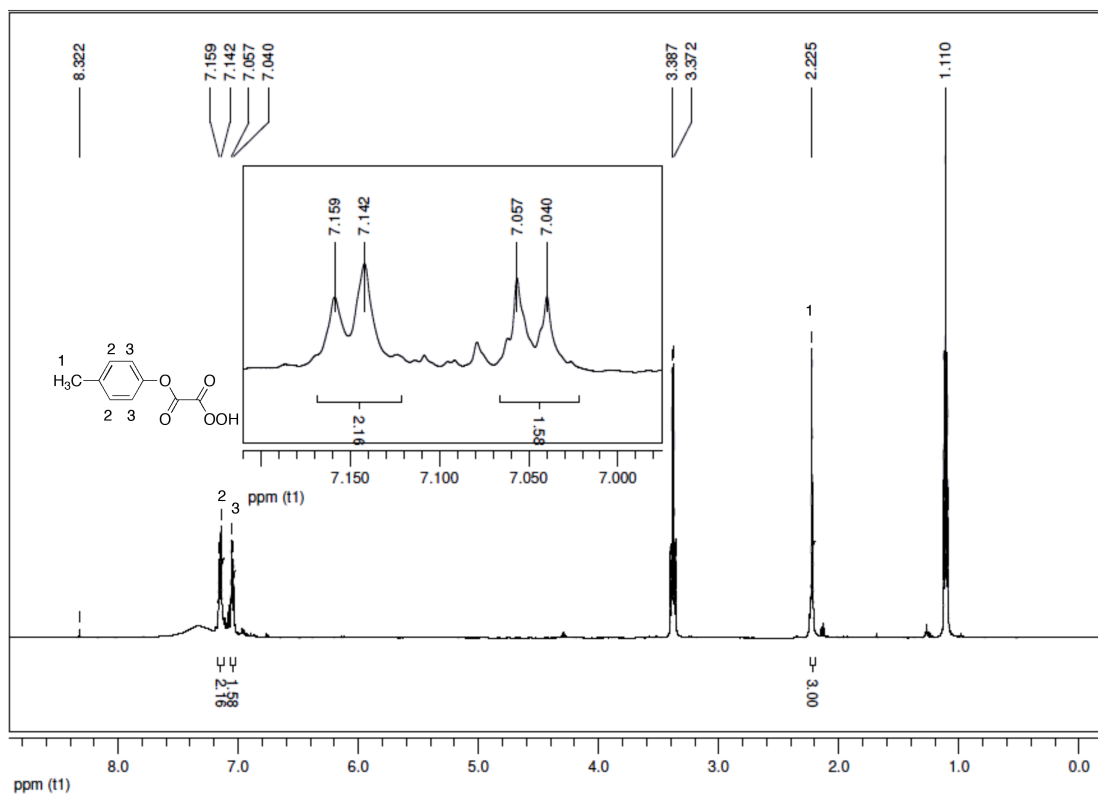
Anexo 21: Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz) do monocloreto de 4-metilfenil oxalila (40b).



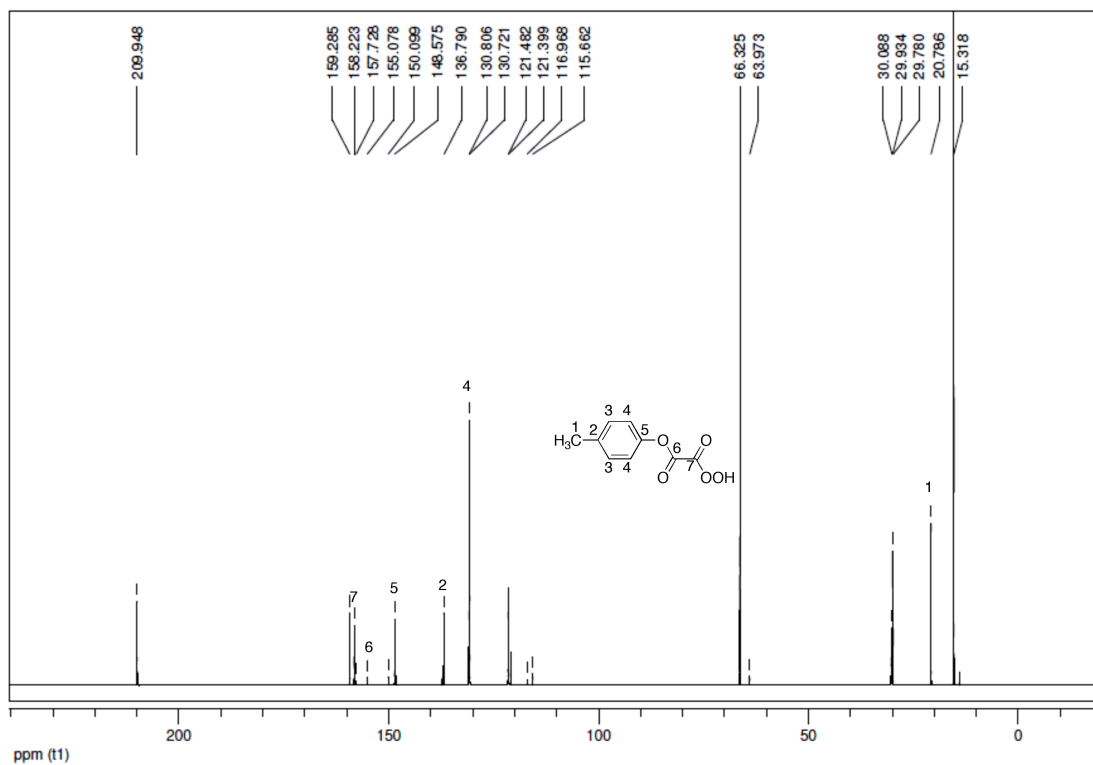
Anexo 22: Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) do monocloreto de 3-nitrofenil oxalila (**40c**).



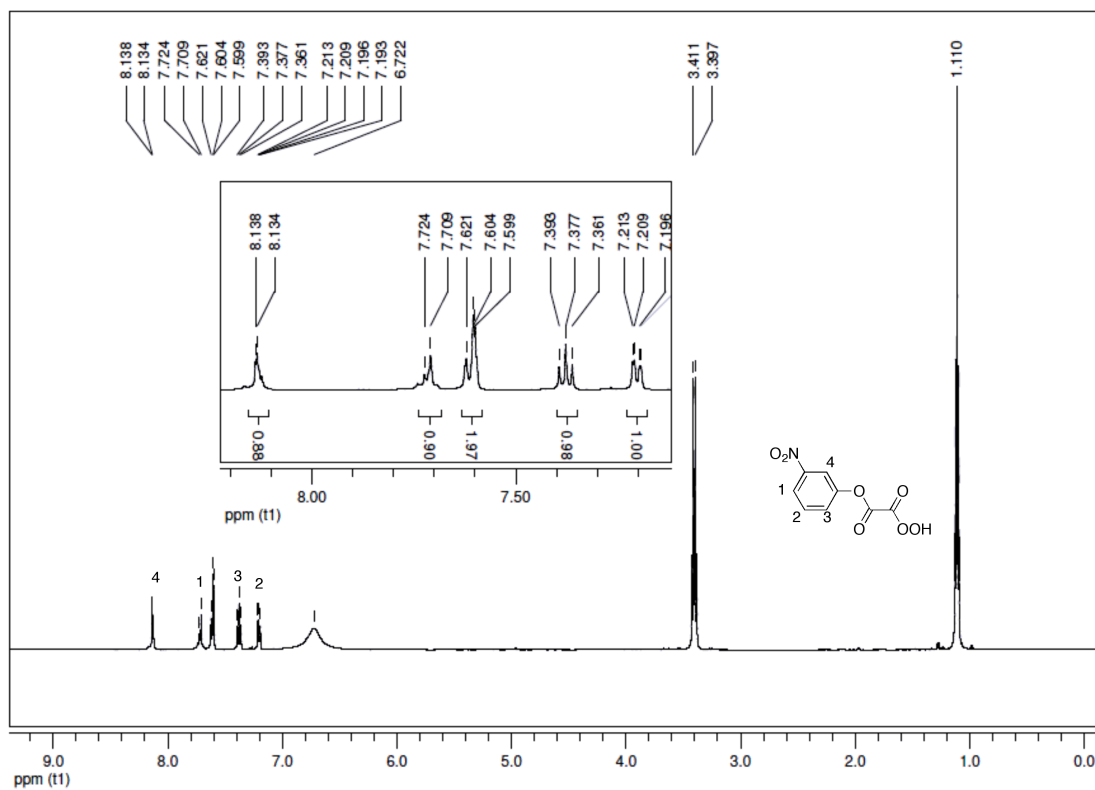
Anexo 23: Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃, 500 MHz) do monocloreto de 3-nitrofenil oxalila (**40c**).



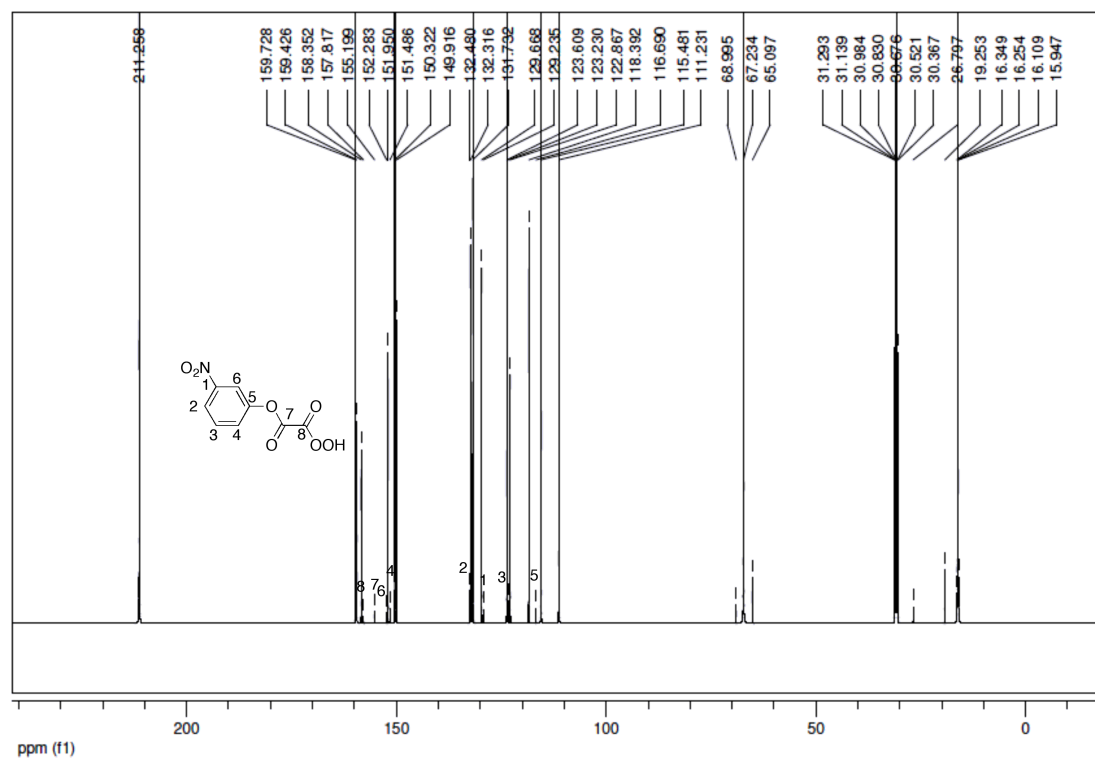
Anexo 24: Espectro de RMN ^1H (Acetona d_6 , 500 MHz) do O,O-Hidrogênio monoperioxalato de 4-metilfenila (**44b**).



Anexo 25: Espectro de RMN ^{13}C (Acetona d_6 , 125 MHz) do O,O-Hidrogênio monoperioxalato de 4-metilfenila (**44b**).



Anexo 26: Espectro de RMN ^1H (Acetona d-6, 500 MHz) do O,O-Hidrogênio monoperioxialato de 3-nitrofenila (**44c**).



Anexo 27: Espectro de RMN ^{13}C (Acetona d-6, 125 MHz) do O,O-Hidrogênio monoperioxialato de 3-nitrofenila (**44c**).