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

FELIPE ALBERTO AUGUSTO

**Desvendando a alta eficiência do
sistema peroxioxalato**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
10/11/2016

FELIPE ALBERTO AUGUSTO

**Desvendando a alta eficiência do
sistema peroxioxalato**

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

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica

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

Augusto, Felipe Alberto
A923d Desvendando a alta eficiência do sistema peroxioxalato /
Felipe Alberto Augusto. -- São Paulo, 2016.
116p.

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

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

547. 13 CDD

Dedico esta tese para

a Entalpia,
porque calor é o que faz as coisas começarem,

e a Entropia,
porque em desordem é como as coisas terminam,

isso, *claro*, a temperatura e pressão constantes.

AGRADECIMENTOS

Ao Willi, por me ensinar muito mais que ciência e ser um grande exemplo. Pelas risadas nos bons momentos e pelo apoio nos momentos difíceis.

Às pessoas do laboratório, de todas as gerações, por todos os momentos passados respirando aquele ar saudável. Ao Joey, por ter me ensinado a andar quando eu ainda engatinhava. Ao Lolo, por todas as racionalidades. Ao Erick, por todas as incontáveis aulas. E também à Farinha e ao Clark, pela paciência que tiveram para trabalhar comigo.

To Roland, for the opportunity to go to Sweden, work in a different environment, and learn to think outside the box. For the comprehension and all the liquorice you bought me.

To the people from Uppsala, for the shared coffee times, especially when darkness was all around. To Ignacio, for answering my stupid questions. To Toni, for teaching me what I should learn to begin with. To Pooria, for being the best Santa there ever was.

Às pessoas do Instituto de Química, alunos, funcionários e docentes, por todos os bons momentos, favores e ensinamentos. Particularmente Antônio Borin e Noriberto Pradie, por terem me iniciado no mundo da química teórica.

À Camila, Ronaldo e Sara, minha família, porque um bom início e muito apoio são as principais razões para o sucesso. Aos amigos de moradia, Antônio, Chaves, Gu e Ricardo, pelo compartilhamento da vida em quase todas as horas.

A todas as pessoas que me concederam um pouco de sua amizade (você que lê está aqui!) porque eu certamente apreciei isso. Particularmente Bitoka, Chaves, Diogo, Eric, Fábio, Gu, Hashi, Ju, Marcello, Pamela, ~~Paulo~~, Rach, Sirota e Zalzman, porque sem vocês quase nada valeria a pena.

À Capes pelas bolsas concedidas.

"Qual é o contrário de 'Eureka!'?"

RESUMO

Augusto, F. A. **Desvendando a alta eficiência do sistema peroxioxalato**. 2016. 116p Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O sistema peroxioxalato possui diversas aplicações analíticas, principalmente devido aos altos rendimentos de emissão obtidos e relativa simplicidade. Aqui se estudou a alta eficiência desse sistema em diversas frentes, comparando-o a sistemas semelhantes, relacionando-o com um sistema intramolecular eficiente, procurando a estrutura do seu intermediário de alta energia e investigando as etapas de produção desse, tentando-se obter informações experimentais e teóricas sobre essa reação. A cinética do sistema peroxioxalato foi estudada utilizando-se como ativador o naftaleno, um composto aromático relativamente simples, que permite a aplicação de cálculos teóricos precisos ao sistema. Esses estudos teóricos dos complexos de transferência de carga entre naftaleno e o 1,2-dioxetano, a 1,2-dioxetanona e a 1,2-dioxetanodiona mostraram que a acessibilidade dos estados excitados está diretamente relacionada às propriedades eletrônicas do peróxido envolvido. Estudando-se os ânions radicais desses peróxidos se observou que o aumento no número de carbonilas do peróxido faz dele um melhor aceptor de elétron e que, especificamente para a 1,2-dioxetanona, a transferência de elétron é capaz de promover um caminho de decomposição sem barreiras energéticas. Estudos cinéticos da reação peroxioxalato utilizando DBU como catalisador básico forte não nucleofílico indicaram a viabilidade da reação nessas condições, embora com velocidades altas. Entretanto, não foi possível obter resultados cinéticos usando fenolatos como ativadores. Experimentos de adição retardada de ativador também foram efetuados usando um solvente que poderia facilitar a detecção do intermediário de alta energia, observando-se um acúmulo desse intermediário nas cinéticas de emissão. Porém, não foi possível detectar esse intermediário por espectrometria de massas. Por último, verificou-se que as etapas iniciais do sistema são exotérmicas, exceto a formação do anel de quatro membros. Estudando-se esse passo detalhadamente obteve-se para uma das etapas um valor de ρ de Hammett semelhante ao observado experimentalmente, indicativo de que essa deve ser a etapa determinante de velocidade e de que o intermediário de alta energia deve ser a 1,2-dioxetanodiona.

Palavras-chave: quimiluminescência, 1,2-dioxetano, 1,2-dioxetanona, 1,2-dioxetanodiona, peroxioxalato, físico-química orgânica, química teórica.

ABSTRACT

Augusto, F. A. **Unraveling the high efficiency of the peroxyoxalate system.** 2016. 116p PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The peroxyoxalate system has several analytical applications, mainly due to its high emission yields and relative simplicity. Here this system high efficiency was studied in several fronts, comparing it with similar systems, connecting it with an intramolecular efficient system, searching for the structure of its high-energy intermediate and investigating the steps in its production, trying to obtain experimental and theoretical information about this reaction. The peroxyoxalate system kinetics was studied using naphthalene as activator, an aromatic compound relatively simple, that allows the application of accurate theoretical calculations to this system. These theoretical study of charge transfer complexes between naphthalene and 1,2-dioxetane, 1,2-dioxetanone, and 1,2-dioxetanedione have shown that the availability of excited states is directly related to the electronic properties of the involved peroxide. Studying the radical anion of these peroxides it was observed that an increase in the number of peroxide carbonyls makes it a better electron acceptor and that, specifically for 1,2-dioxetanone, the electron transfer can provide a barrierless decomposition path. Kinetic studies of the peroxyoxalate system using DBU as a non-nucleophilic strong base catalyst indicated the reaction feasibility in these conditions, despite its high rate. However, it was not possible to obtain kinetic results using phenolates as activators. Experiments of delayed addition of activator were made as well using a solvent that could facilitate the detection of the high-energy intermediate, observing accumulation of this intermediate in emission kinetics. Yet, it was not possible to detect this intermediate by mass spectroscopy. At last, it was verified that the initial steps of the system are exothermic, with exception of the four-membered ring formation. Studying this step in more detail, it was obtained for a step a Hammett ρ value similar to the one observed experimentally, indicating that this step should be the rate limiting step and that the high-energy intermediate should be the 1,2-dioxetanedione.

Keywords: chemiluminescence, 1,2-dioxetane, 1,2-dioxetanone, 1,2-dioxetanedione, peroxyoxalate, physical organic chemistry, theoretical chemistry.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

6-31+G(d), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p)	Bases atômicas de Pople
ACT	Ativador
B3LYP	Funcional de DFT de Becke com três parâmetros e correção de Lee, Young e Parr
CASPT2	<i>Complete active space perturbation theory of second-order</i> , teoria de perturbação de segunda ordem com espaço ativo completo
CASSCF	<i>Complete active space self consistente field</i> , campo auto consistente com espaço ativo completo
CIEEL	<i>Chemically initiated electron exchange luminescence</i> , luminescência iniciada quimicamente por troca de elétron
COL	Colidina, 2,4,6-trimetilpiridina
DBU	1,8-Diazabicycloundec-7-eno
DFT	Teoria do funcional da densidade
DNP	2,4-Dinitrofenol
DNPO	Oxalato de bis(2,4-dinitrofenila)
DPA	9,10-Difenilantraceno
h	Constante de Planck
I_0	Intensidade máxima de emissão de luz
IAE	Intermediário de alta energia
IEFPCM	Modelo do contínuo polarizável com formalismo integral de equações
IMI-H	Imidazol
k_b	Constante de Boltzmann
k_{CAT}	Constante de velocidade catalítica
k_D	Constante de velocidade de decomposição escura

k_{DBU}	Constante bimolecular de dependência com a [DBU]
$k_{\text{H}_2\text{O}_2}$	Constante bimolecular de dependência com a [H ₂ O ₂]
$k_{\text{IMI-H}}$	Constante bimolecular de dependência com a [IMI-H]
k_{obs}	Constante de velocidade observada
k_{R}	Constante de velocidade termolecular de reação
k_{X}	Constante de velocidade para um substituinte -X
LUT	Lutidina, 2,6-dimetilpiridina
M06 e M06-2X	Funcionais de DFT híbridos de Truhlar e Zhao
<i>m</i> -HBA	<i>m</i> -Hidroxibenzaldeído
<i>m</i> -HBM	<i>m</i> -Hidroxibenzoato de metila
MP2	Teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem
NAF	Naftaleno
NAF–Ano	Naftaleno e 1,2-dioxetano
NAF–Ona	Naftaleno e 1,2-dioxetanona
NAF–Diano	Naftaleno e 1,2-dioxetanodiona
<i>o</i> -HBA	<i>o</i> -Hidroxibenzaldeído
<i>p</i> -HBA	<i>p</i> -Hidroxibenzaldeído
PMPO	Oxalato de bis(4-metoxifenila)
TCP	2,4,6-Triclorofenol
TCPO	Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila)
TEA	Trietilamina
triplo- ζ ANO-RCC	Base atômica consistente para correlações triplo zeta relativística de orbitais naturais atômicos

Sumário

1. Introdução	13
2. Objetivos	21
3. Resultados	22
3.1. Sistema peroxioxalato com ativador mais simples eletronicamente ...	22
3.2. Sistema peroxioxalato com base forte não nucleofílica.....	30
3.3. Sistema peroxioxalato com adição retardada de ativador em acetato de metila	46
3.4. Métodos teóricos	53
3.4.1. Etapas do sistema peroxioxalato	53
3.4.2. Ciclização de derivados perácidos de ésteres oxálicos	54
3.4.3. Estudo de ânions radicais de peróxidos cíclicos.....	57
3.4.4. Estudo dos complexos de transferência de carga formados entre peróxidos cíclicos e naftaleno	58
4. Discussão.....	63
4.1. Sistema peroxioxalato com ativador mais simples eletronicamente ...	63
4.2. Sistema peroxioxalato com base forte não nucleofílica.....	67
4.3. Sistema peroxioxalato com adição retardada de ativador em acetato de metila	73
4.4. Métodos teóricos	74
4.4.1. Etapas do sistema peroxioxalato	74
4.4.2. Ciclização de derivados perácidos de ésteres oxálicos	76
4.4.3. Estudo de ânions radicais de peróxidos cíclicos.....	86
4.4.4. Estudo dos complexos de transferência de carga formados entre peróxidos cíclicos e naftaleno	92
5. Conclusão	96
6. Materiais e métodos.....	98
6.1. Materiais.....	98
6.1.1. Reagentes	98
6.1.2. Solventes.....	99
6.2. Equipamentos	99
6.2.1. Espectrofotometria UV-Vis	99
6.2.2. Medidas de emissão de luz	100
6.2.3. Espectrometria de massas	100
6.3. Procedimentos de rotina	100
6.3.1. Preparação de solução tampão HAc/Ac ⁻ pH 3,8.....	100

6.3.2.	Preparação de solução estoque de H_2O_2	100
6.3.3.	Ensaio iodométrico	101
6.3.4.	Análise e ajustes matemáticos	101
6.4.	Ensaio de absorção de luz	102
6.5.	Ensaio cinéticos de emissão de luz.....	102
6.5.1.	Procedimento geral para os ensaios cinéticos do sistema peroxioxalato com ativador mais simples eletronicamente	102
6.5.2.	Procedimento geral para os ensaios cinéticos do sistema peroxioxalato com base forte não nucleofílica	103
6.5.3.	Procedimento geral para os ensaios cinéticos do sistema peroxioxalato com adição retardada de ativador em acetato de metila ..	103
6.6.	Ensaio de detecção de massas	104
6.6.1.	Tentativa de detecção direta do intermediário de alta energia do sistema peroxioxalato.....	104
6.7.	Métodos teóricos	105
6.7.1.	Detalhes computacionais.....	105
6.7.2.	Etapas do sistema peroxioxalato	105
6.7.3.	Ciclização de derivados perácidos de ésteres oxálicos.....	105
6.7.4.	Estudo de ânions radicais de peróxidos cíclicos.....	106
6.7.5.	Estudo dos complexos de transferência de carga formados entre peróxidos cíclicos e naftaleno	106
7.	Referências Bibliográficas.....	108

1. Introdução

A emissão de luz a partir de uma reação química é chamada de quimiluminescência.¹ Essa emissão se origina da liberação de energia de decomposição por um intermediário de alta energia (IAE), que pode ser um intermediário em uma reação química ou possuir estabilidade o bastante para ser sintetizado, isolado e caracterizado (**Esquema 1**).¹

Esquema 1: Reação quimiluminescente genérica: (i) emissão direta, (ii) emissão indireta e (iii) processo catalisado.¹

A partir da decomposição do IAE pode ser formado um produto no estado excitado capaz de emitir luz diretamente (i, **Esquema 1**) ou pode transferir energia para um acceptor de energia (AE), que será então o responsável pela emissão de luz (ii, **Esquema 1**). Um terceiro caminho é a interação do IAE com outro reagente, formando um produto de decomposição e levando esse outro reagente para o estado excitado (iii, **Esquema 1**).¹

Uma característica energética importante de reações quimiluminescentes é que essas são muito exotérmicas, precisando liberar energia o bastante para acessar o estado excitado do emissor.² Por exemplo, no caso da quimiluminescência direta, a reação tem que ser exotérmica o bastante para que a energia de ativação para formação dos produtos no estado excitado seja

menor que a dos produtos no estado fundamental, estando na região invertida de Marcus (**Figura 1**).^{3,4}

Figura 1: Curvas de energia potencial para uma reação exotérmica normal (esquerda) e uma reação quimiluminescente, na região invertida de Marcus (direita).^{3,4}

Outra característica importante de reações quimiluminescentes é a proximidade da geometria dos produtos no estado excitado com os reagentes ou intermediários no estado fundamental. A proximidade nestas geometrias pode tornar a energia de ativação para formação dos produtos no estado excitado mais baixa que a dos produtos no estado fundamental, aumentando a probabilidade de quimiluminescência (**Figura 2**).³

Figura 2: Curvas de energia potencial para uma reação exotérmica normal (esquerda) e curvas de energia potencial para uma reação quimiluminescente, em que a geometria do produto no estado excitado é mais próxima da geometria dos reagentes no estado fundamental (direita).³

Compostos que possuem um anel peroxídico de quatro membros (**Figura 3**), como a 1,2-dioxetanodiona (**1**), 1,2-dioxetanonas (**2**) e 1,2-dioxetanos (**3**), são importantes geradores de estados excitados e estão envolvidos na racionalização de boa parte dos sistemas bioluminescentes conhecidos, como, por exemplo, o IAE proposto na emissão de luz por vaga-lumes (**4**).¹

Figura 3: Alguns compostos quimiluminescentes: 1,2-dioxetanodiona (**1**), 1,2-dioxetanona genérica (**2**), 1,2-dioxetano genérico (**3**) e o IAE proposto na bioluminescência de vaga-lumes (**4**).¹

Apesar de possuírem estruturas parecidas, a decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanonas e 1,2-dioxetanos emite luz significativamente inferior àquela observada na bioluminescência de vaga-lumes.⁵ Esse problema pode

ser parcialmente superado com a ajuda de compostos muito fluorescentes, chamados de ativadores (ACT), que aumentam a emissão de luz nesses sistemas, com rendimentos quânticos de quimiluminescência (relação entre a quantidade de luz emitida e moléculas do reagente limitante utilizado) que se pensava que eram comparáveis aos observados no sistema de vaga-lumes.⁶ Embora no caso de 1,2-dioxetanos o ACT aja apenas como aceitor de energia, no caso de 1,2-dioxetanonas há a ocorrência de uma reação.¹ O mecanismo proposto para esse caso é chamado *chemically initiated electron exchange luminescence* (luminescência iniciada quimicamente por troca de elétron, CIEEL, **Esquema 2**), que é usado para descrever a etapa de quimiexcitação de vários processos, incluindo a bioluminescência de vaga-lumes.⁷

Esquema 2: Mecanismo CIEEL proposto para uma 1,2-dioxetanona genérica.^{1,5,6}

Esse processo se inicia com a formação de um complexo de transferência de carga entre o ACT e o IAE (K_{TC}), seguido por uma transferência de carga ou elétron do ACT para o IAE, formando um par de íons radicais (k_{TE}). Então, o ânion radical passa por uma transformação rápida, liberando um produto neutro

e formando um novo par de íons radicais (k_{CLIV}). Este novo ânion radical devolve a carga ou elétron para o ACT, levando-o para o estado excitado e liberando outro produto neutro (k_{RTE}). O ACT então emite luz, completando o ciclo.^{1,5,6} Os valores de constantes mensuráveis são atribuídos a uma constante catalítica ($k_{CAT} = K_{TC} k_{TE}$), que é produto das etapas que levam diretamente à emissão de luz, e uma constante de decomposição escura ($k_D = k_{ESC} k_{ESC'} k_{RTE'}$), atribuída às etapas que não levam o ACT ao estado excitado.^{8,9} No entanto, uma redeterminação nos rendimentos quânticos observados na decomposição catalisada de 1,2-dioxetanonas levantou dúvidas quanto à eficiência do mecanismo CIEEL nesse sistema.⁸

No entanto, existe uma reação muito eficiente cuja quimiexcitação ocorre pelo mecanismo CIEEL, o sistema peroxioxalato. Ele consiste, em sua variação mais comum, na reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com peróxido de hidrogênio na presença de imidazol (IMI-H) como catalisador e 9,10-difenilantraceno (DPA) como ACT (**Esquema 3**)¹⁰ e possui o maior rendimento quântico de quimiluminescência medido para um sistema intermolecular.⁵

Esquema 3: Sistema peroxioxalato padrão utilizado.¹⁰

O mecanismo proposto para esta reação se inicia com o ataque nucleofílico de IMI-H ao éster oxálico, formando a 1,1'-oxalildiimidazolidina (etapas 1 e 2, **Esquema 4**).¹⁰ A próxima etapa é o ataque nucleofílico de

peróxido de hidrogênio a este composto, formando um derivado perácido oxálico (etapa 3, **Esquema 4**).¹¹ Esse derivado passa por uma ciclização formando o composto proposto como IAE do sistema (1,2-dioxetanodiona, etapa 4, **Esquema 4**).¹² Por último o IAE reage com o ACT, pelo mecanismo CIEEL, levando este ao estado excitado (etapa 5, **Esquema 4**, descrito detalhadamente no **Esquema 2**).^{1,5,6}

Esquema 4: Mecanismo simplificado proposto para o sistema peroxioxalato, considerando a 1,2-dioxetanodiona como IAE.^{1,5,6,10-12}

Figura 4: Algumas estruturas propostas como IAE do sistema peroxioxalato.¹⁰

A estrutura do IAE é uma das maiores informações ainda não estabelecidas nesse sistema, sendo que várias estruturas já foram

especuladas (**Figura 4**). As únicas informações efetivas sobre o IAE são que este é volátil e pode ser acumulado no meio de reação.^{13,14} Há também a possibilidade de que mais de uma estrutura seja responsável pela excitação do ativador, mas essa hipótese não possui observação direta.¹⁰

O sistema peroxioxalato é a única reação com quimiexcitação intermolecular que possui alta eficiência na emissão de luz, sendo um modelo distante da bioluminescência de vaga-lumes, que apesar de também ser eficiente, possui quimiexcitação intramolecular. Um modelo muito mais próximo é a decomposição induzida de alguns 1,2-dioxetanos contendo substituintes do tipo “gatilho” (**Figura 5**), que são análogos ao sistema de vaga-lumes e possuem eficiências que chegam até 100%.¹⁵⁻¹⁸

Figura 5: 1,2-Dioxetanos contendo substituintes do tipo “gatilho” (**5 e 6**) similares ao IAE proposto para a bioluminescência de vaga-lumes (**4**).¹⁵⁻¹⁸

Um ponto interessante é que essa alta eficiência na formação de estados excitados é observada apenas para 1,2-dioxetanos que contém resíduos fenólicos com substituintes na posição *meta* (por exemplo, **6**, **Figura 5**), enquanto os que possuem substituintes na posição *para* (por exemplo, **5**, **Figura 5**) mostram rendimento muito menor.¹⁹

Química teórica possui um potencial muito grande para estudar sistemas quimiluminescentes, porém muitos métodos não fornecem resultados apropriados para este tipo de sistema, já que não simulam bem situações em que

vários estados eletrônicos interagem. Métodos multiconfiguracionais são ideais para este tipo de sistema, pois consideram um número maior de configurações possíveis.^{20,21} Recentemente o emprego dos métodos CASSCF (*complete active space self consistent field*, campo auto consistente com espaço ativo completo) e CASPT2 (*complete active space perturbation theory of second-order*, teoria de perturbação de segunda ordem com espaço ativo completo) em sistemas quimiluminescentes forneceu informações sobre eles em detalhado nível molecular.²²⁻²⁴ Esses métodos empregam uma função de onda com orbitais ocupados divididos em inativos e ativos. Os primeiros estão sempre totalmente ocupados durante os cálculos, enquanto os segundos estão envolvidos no processo estudado, sendo sua escolha a etapa crucial do processo.²¹

Com esses métodos, diversos resultados sobre a decomposição unimolecular de sistemas simples como o 1,2-dioxetano e a 1,2-dioxetanona foram obtidos, empregando um espaço ativo relativamente simples, contendo a ligação peroxídica e a maior parte do resto das moléculas (**Figura 6**).^{22,23} No primeiro caso, foi possível reproduzir a barreira experimental de reação, explicar a formação de produtos no estado excitado e outros resultados experimentais,²² enquanto no segundo caso foi proposto um mecanismo para a decomposição da 1,2-dioxetanona não substituída e se previu como ocorreria a formação dos produtos no estado excitado.²³

Figura 6: Espaços ativos escolhidos no estudo das reações quimiluminescentes do 1,2-dioxetano (esquerda) e da 1,2-dioxetanona (direita).^{22,23}

2. Objetivos

Foram feitos estudos sobre o sistema peroxioxalato em diversas frentes tentando (i) entender a razão da alta eficiência desse sistema em relação a outros de quimiexcitação bimolecular, (ii) usar esse sistema para obter informações sobre a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos, (iii) caracterizar estruturalmente o intermediário de alta energia desse sistema e (iv) investigar as etapas preliminares da reação que produzem esse intermediário de alta energia.

Para desvendar a alta eficiência desse sistema foram feitos experimentos usando um ativador mais simples eletronicamente (**Seção 3.1.**), que permite a simulação teórica da etapa de quimiexcitação desse sistema e de outros com peróxidos cíclicos similares (**Seção 3.4.4.**). Essa eficiência também foi estudada por meio do cálculo de propriedades químicas dos ânions radicais desses peróxidos (**Seção 3.4.3.**). Relacionando esse sistema com a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos, se tentou encontrar uma condição experimental em que fosse possível observar a emissão de luz a partir do uso de fenolatos como ativadores (**Seção 3.2.**).

Por último, se tentou obter informações estruturais do intermediário de alta energia usando experimentos de adição retardada de ativador (**Seção 3.3.**), enquanto foram conduzidas investigações teóricas também sobre as outras etapas do sistema (**Seção 3.4.1.**), particularmente aquelas diretamente relacionadas à formação do intermediário de alta energia (**Seção 3.4.2.**).

3. Resultados

3.1. Sistema peroxioxalato com ativador mais simples eletronicamente

Preliminarmente foram realizados estudos visando caracterizar o sistema peroxioxalato empregando um novo ACT, naftaleno (NAF). Esse ativador foi escolhido por ser mais simples que os ativadores normalmente utilizados, como 9,10-difenilantraceno. Isso é uma vantagem porque (i) sua absorvidade molar é nula em comprimentos de onda maiores que 325 nm, podendo o sistema completo ser estudado por absorção de luz com a escolha de reagentes adequados, e (ii) sua estrutura eletrônica mais simples permite realizar cálculos teóricos de alto nível relacionados ao sistema (**Seção 3.4.4.**).

Foram feitos testes iniciais com NAF e oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO), éster oxálico escolhido pois é esperado que o resíduo liberado (2,4-dinitrofenol, DNP) possua deslocamento para o vermelho em relação ao resíduo fenólico do éster oxálico normalmente utilizado, 2,4,6-triclorofenol. Para verificar a possibilidade dos compostos estudados absorverem luz nos mesmos comprimentos de onda, foram obtidos espectros de absorção de NAF, DNPO e DNP (**Figura 7**).

Figura 7: Espectros de absorção obtidos para naftaleno (NAF, $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$), oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO, $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e 2,4-dinitrofenol (DNP, $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) em acetato de etila.

Foram realizados também ensaios cinéticos preliminares de emissão de luz a fim de se verificar se (i) seria possível acompanhar a cinética da reação pela emissão de luz de NAF e (ii) se os ensaios cinéticos poderiam ser acompanhados mais adequadamente em um espectrofluorímetro ou em um luminômetro. Em ambos os casos foi possível acompanhar a emissão de luz, embora no espectrofluorímetro as intensidades obtidas sejam muito baixas (apenas duas ou três vezes maiores que a linha base) para um estudo cinético adequado, mesmo nas condições mais sensíveis do aparelho. Decidiu-se então realizar os ensaios cinéticos em um luminômetro, onde as curvas obtidas possuem perfil típico de um ensaio quimiluminescente, com um aumento rápido da intensidade de emissão, seguido por um decaimento mais lento da emissão (**Figura 8**).

Figura 8: Perfil cinético de emissão de luz do sistema peroxioxalato com ativador mais simples eletronicamente obtido num luminômetro. $[NAF] = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[IMI-H] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[DNPO] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, em acetato de etila.

Foram obtidos também espectros de absorção de DNP, para se calcular a absortividade molar desse composto e estimar a absorbância final dos ensaios cinéticos por absorção. Aplicando a Lei de Beer, foi obtido um valor de absortividade molar, em $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$, de $(4,1 \pm 0,2) 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Figura 9**).

Foi feito também um experimento para averiguar o efeito de excesso de concentração de imidazol (IMI-H) sobre o DNP, chegando a uma $[IMI-H]$ dez vezes superior àquela utilizada em um experimento cinético típico (**Figura 10**).

Figura 9: Espectros de absorção de DNP em acetato de etila. [DNP] = 0,01, 0,02, 0,05, 0,1, 0,2 e 0,3 mmol L⁻¹.

Figura 10: Espectro de absorção obtido para o DNP puro (0,2 mmol L⁻¹) e após adição de 1,0 e 10,0 mmol L⁻¹ de IMI-H em acetato de etila.

Também foi testado o efeito da adição de IMI-H no espectro de absorção de DNPO (**Figura 11**).

Figura 11: Espectro de absorção obtido para DNPO puro ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e após adição de IMI-H ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$) em acetato de etila.

Após os testes iniciais foram realizados ensaios cinéticos de emissão para verificar a dependência da constante de velocidade observada para o decaimento da intensidade de emissão de luz, k_{obs} , com as $[\text{NAF}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $[\text{IMI-H}]$ e $[\text{DNPO}]$. A constante de velocidade observada para o aumento da intensidade de emissão de luz não pôde ser medida consistentemente, por ser muito rápida, portanto não foram efetuadas análises mecanísticas baseadas nessa variável.

Variando-se a $[\text{NAF}]$ no sistema (**Tabela 1**), se verificou que não há dependência de k_{obs} com esse reagente (**Figura 12**), sendo o valor médio observado para k_{obs} igual a $0,20 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 1: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de naftaleno ([NAF]).

[NAF] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,1	0,21 ± 0,02
1,0	0,16 ± 0,09
10,0	0,20 ± 0,02
20,0	0,22 ± 0,04

Experimentos feitos em um luminômetro. Condições: [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹, [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹ e [DNPO] = 0,1 mmol L⁻¹ em acetato de etila.

Figura 12: Variação da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de naftaleno ([NAF]) em acetato de etila.

Foi variada então a [H₂O₂] nesse sistema, sendo observada dependência entre ela e k_{obs} (**Tabela 2**), a partir desses valores obtidos pode ser determinado o valor da constante bimolecular de dependência com a [H₂O₂] ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$) para o sistema estudado (**Figura 13**). Esta constante vem do ajuste linear obtido para a dependência entre k_{obs} e a [H₂O₂], sendo obtido o valor de $21,3 \pm 0,8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Desse ajuste também pode ser obtido o coeficiente linear, que é a constante de velocidade relacionada a processos que não dependem da [H₂O₂], tendo valor $0,007 \pm 0,003 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 2: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$).

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,10	0,009 ± 0,004
0,25	0,011 ± 0,008
0,50	0,016 ± 0,003
0,75	0,022 ± 0,002
1,0	0,028 ± 0,008
1,5	0,035 ± 0,004
2,0	0,055 ± 0,001
3,0	0,06 ± 0,02
5,0	0,13 ± 0,02
10,0	0,21 ± 0,01
20,0	0,314 ± 0,007

Experimentos feitos em um luminômetro. Condições: $[\text{NAF}] = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{IMI-H}] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{DNPO}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetato de etila.

Figura 13: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) em acetato de etila. O último ponto não foi considerado na regressão linear.

Também foram realizados experimentos variando a $[\text{IMI-H}]$ (**Tabela 3**) nos quais também se observou dependência entre esta variável e k_{obs} (**Figura 14**). A constante bimolecular associada à participação de IMI-H nesta reação ($k_{\text{IMI-H}}$) foi determinada também por um ajuste linear e vale $199 \pm 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O valor

do coeficiente linear, uma medida dos processos que ocorrem sem a participação de imidazol, possui valor $0,008 \pm 0,002 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 3: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de imidazol ([IMI-H]).

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,1	$0,024 \pm 0,003$
0,2	$0,048 \pm 0,003$
0,5	$0,114 \pm 0,003$
1,0	$0,205 \pm 0,005$
5,0	$1,00 \pm 0,09$

Experimentos feitos em um luminômetro. Condições: [NAF] = $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$, [H₂O₂] = $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e [DNPO] = $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetato de etila.

Figura 14: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de imidazol ([IMI-H]) em acetato de etila.

Por último, também se verificou a dependência entre k_{obs} e a [DNPO] (**Tabela 4**). Assim como para NAF, foi observado que não há dependência entre as duas variáveis nas concentrações utilizadas (**Figura 15**), com um valor médio de k_{obs} de $0,23 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 4: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) ([DNPO]).

[DNPO] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,01	0,24 ± 0,03
0,02	0,27 ± 0,05
0,05	0,22 ± 0,02
0,1	0,21 ± 0,02
0,2	0,211 ± 0,005
0,4	0,213 ± 0,004

Experimentos feitos em um luminômetro. Condições: [NAF] = 1,7 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹ e [IMI-H] = 1,0 mmol L⁻¹ em acetato de etila.

Figura 15: Variação da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a variação da concentração de oxalato de bis(2,4-dinitrofenol) ([DNPO]) em acetato de etila.

3.2. Sistema peroxioxalato com base forte não nucleofílica

Foram feitos estudos para viabilizar o sistema peroxioxalato com um catalisador básico forte não nucleofílico, numa tentativa de se utilizar fenolatos, compostos que são emissores de luz na decomposição induzida de 1,2-dioxetanos, como ACTs desta reação. A partir disso, poderiam ser investigados, por exemplo, o efeito *meta* observado na decomposição induzida desses 1,2-dioxetanos e a eficiência de uma transferência de elétron

intermolecular envolvendo esses fenolatos e o ânion radical do dióxido de carbono.

Para isso, foram realizados espectros de absorção de *m*-hidroxibenzoato de metila (*m*-HBM) na presença de diferentes concentrações de quatro catalisadores básicos fortes de baixa nucleofilicidade: trietilamina (TEA), 2,6-dimetilpiridina (lutidina, LUT), 2,4,6-trimetilpiridina (colidina, COL) e 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU), em acetato de etila.

Figura 16: Titulação de *m*-hidroxibenzoato de metila (*m*-HBM, $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) com trietilamina (TEA) em acetato de etila. $[\text{TEA}]_{\text{controle}} = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Titulação feita com $[\text{TEA}] = 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

A titulação de *m*-HBM com TEA (**Figura 16**) não mostra a formação de nenhuma banda além da que originalmente pode ser atribuída ao *m*-HBM, com absorção máxima próxima à 300 nm, apenas diminuição da absorbância desta banda.

Figura 17: Titulação de *m*-hidroxibenzoato de metila (*m*-HBM, 0,5 mmol L⁻¹) com lutidina (LUT) em acetato de etila. [LUT]_{controle} = 1,0 mmol L⁻¹. Titulação feita com [LUT] = 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0 mmol L⁻¹.

Na titulação de *m*-HBM com LUT (**Figura 17**) é observada também a banda correspondente ao *m*-HBM, em $\lambda_{\text{max}} \approx 300$ nm. Além disso, também pode ser observado o surgimento de uma banda com comprimento de onda aproximado de 270 nm, correspondente à absorção da LUT, que, no entanto, não influencia o comprimento de onda da absorção máxima do *m*-HBM, sendo observado apenas leve decréscimo em sua absorção.

Nos experimentos realizados titulando *m*-HBM com COL (**Figura 18**), se observa novamente o surgimento de uma banda devido à absorção da base em $\lambda_{\text{max}} \approx 270$ nm, enquanto a banda em 300 nm permanece constante.

Figura 18: Titulação de *m*-hidroxibenzoato de metila (*m*-HBM, $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) com colidina (COL) em acetato de etila. $[\text{COL}]_{\text{controle}} = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Titulação feita com $[\text{COL}] = 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 19: Titulação de *m*-hidroxibenzoato de metila (*m*-HBM, $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) com 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) em acetato de etila. $[\text{DBU}]_{\text{controle}} = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Titulação feita com $[\text{DBU}] = 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Por último, nos espectros obtidos para a titulação de *m*-HBM com DBU (Figura 19), se observa inicialmente a banda em $\lambda_{\text{max}} \approx 300 \text{ nm}$ e posterior

deslocamento desta para o vermelho, atingindo $\lambda_{\text{max}} \approx 310 \text{ nm}$ para $[\text{DBU}] = 20,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Foram obtidos também espectros de absorção de DBU puro em 1,2-dimetoxietano (**Figura 20**), sendo a mudança de solvente devido a uma preocupação com a eletrofilicidade de acetato de etila. Nesses espectros pode se ver que a banda existente é devida a absorções em comprimentos de onda menores que 250 nm e, mesmo em altas $[\text{DBU}]$, esta banda possui absorbância muito próxima à zero em 300 nm.

Figura 20: Espectros de absorção de 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) em 1,2-dimetoxietano. $[\text{DBU}] = 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10,0$ e $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

A modificação de acetato de etila para 1,2-dimetoxietano foi feita por conta de sua suscetibilidade à hidrólise na presença de DBU e traços de água. Por conta disso foi feito outro experimento de titulação de *m*-HBM com DBU, desta vez em 1,2-dimetoxietano (**Figura 21**). Nesses espectros é possível notar o mesmo deslocamento para o vermelho observado anteriormente e também o surgimento de pequenas bandas entre 300 e 400 nm.

Figura 21: Titulação de *m*-hidroxibenzoato de metila (*m*-HBM, 0,25 mmol L⁻¹) com 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) em 1,2-dimetoxietano. Titulação feita com [DBU] = 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0, 10,0 e 15,0 mmol L⁻¹.

Foram realizados também testes para verificar a estabilidade de 9,10-difenilantraceno (DPA) no meio reacional contendo H₂O₂ e DBU (**Figura 22**). Nesses se observou que a adição de ambas as moléculas, mesmo em excesso, não causou alterações notáveis nos espectros de absorção e emissão de DPA.

Figura 22: Espectros de absorção e emissão de DPA (0,1 mmol L⁻¹) puro (esquerda), na presença de H₂O₂ (10 mmol L⁻¹) e DBU (1,0 mmol L⁻¹) (centro) e na presença de H₂O₂ e excesso de DBU (5,0 mmol L⁻¹) (direita) em 1,2-dimetoxietano.

Para compreender como o catalisador utilizado afeta o estado de protonação do fenol liberado, foram feitos espectros de 2,4,6-triclorofenol (TCP)

variando-se a [DBU], na ausência e presença de H_2O_2 , comparando-os com o espectro de TCPO e ao produto da reação desse com DBU.

Na titulação de TCP com DBU (**Figura 23**) pode se observar a diminuição da banda presente inicialmente, com absorção máxima entre 280 e 300 nm, e o crescimento de duas bandas, uma deslocada para o azul, com $\lambda_{\text{max}} \approx 260$ nm, e outra deslocada para o vermelho, com $\lambda_{\text{max}} \approx 330$ nm.

Figura 23: Titulação de 2,4,6-triclorofenol (TCP, $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) com 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) em 1,2-dimetoxietano. Titulação feita com [DBU] = 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75 e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Na presença de H_2O_2 durante a titulação de TCP com DBU (**Figura 24**) o comportamento observado é muito semelhante, sendo a única mudança um leve aumento na banda de absorção de TCP ao se adicionar o peróxido.

O espectro obtido para TCPO (**Figura 25**) não mostra nenhuma banda de absorção com alta intensidade, sendo bem distinto do espectro obtido para TCP. Com a adição de 1 mmol L^{-1} de DBU, há o surgimento rápido de uma banda com absorbância máxima próxima a 330 nm.

Figura 24: Titulação de 2,4,6-triclorofenol ($0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) com 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) na presença de H_2O_2 (10 mmol L^{-1}) em 1,2-dimetoxietano. $[\text{DBU}] = 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 25: Espectros de absorção de 2,4,6-triclorofenol (TCP, $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$), oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO, $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e de TCPO na presença de 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU, 1 mmol L^{-1}) em 1,2-dimetoxietano.

Para se compreender os processos que estavam acontecendo durante a reação nas condições estudadas foram obtidos os perfis cinéticos de absorção

da reação de TCPO com H_2O_2 catalisada por DBU na ausência de ativador. No perfil obtido (**Figura 26**) pode ser observado o aparecimento de duas bandas de absorção máxima entre 280 e 300 nm, sendo que dentro de aproximadamente um minuto a absorbância subiu de 0,10 a 0,25 e depois subiu de 0,25 a 0,50 em aproximadamente uma hora.

Figura 26: Perfil cinético resolvido no tempo da reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), H_2O_2 (10 mmol L^{-1}) e 1,8-diazabicycloundec-7-eno ($0,01 \text{ mmol L}^{-1}$). Inicialmente a reação foi acompanhada em intervalos de 5 s durante 1 min e depois a reação foi acompanhada em intervalos de 1 min durante 1 h.

Foram obtidos também os espectros de absorção de outros fenóis (*o*-, *m*- e *p*-hidroxibenzaldeído) em diferentes [DBU] em 1,2-dimetoxietano. Na titulação de *o*-hidroxibenzaldeído (*o*-HBA) com DBU (**Figura 27**) se observou a diminuição do pico com $\lambda_{\text{max}} \approx 330 \text{ nm}$ e surgimento de uma banda com absorção máxima entre 375 e 400 nm.

Figura 27: Titulação de *o*-hidroxibenzaldeído (*o*-HBA, 0,25 mM) com 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) em 1,2-dimetoxietano. Titulação feita com [DBU] = 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 15,0 mmol L⁻¹.

Figura 28: Titulação de *m*-hidroxibenzaldeído (*m*-HBA, 0,25 mM) com 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) em 1,2-dimetoxietano. Titulação feita com [DBU] = 0,1, 0,25, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 e 15,0 mmol L⁻¹.

Nos espectros obtidos para a titulação de *m*-hidroxibenzaldeído (*m*-HBA) com DBU (**Figura 28**) se observa apenas leve diminuição da banda e um

pequeno deslocamento do máximo de absorção de $\lambda_{\text{max}} \approx 310$ até 320 nm, mesmo com grande excesso de DBU.

No caso da titulação do *p*-hidroxibenzaldeído (*p*-HBA) a obtenção de espectros em condições similares às utilizadas anteriormente não foi possível, já que sua absorvidade molar é maior que a dos outros derivados, e só pode ser observado o surgimento de uma banda com absorção máxima de aproximadamente 330 nm (**Figura 29**).

Figura 29: Titulação de *p*-hidroxibenzaldeído (*p*-HBA, 0,25 mM) com 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU) em 1,2-dimetoxietano. Titulação feita com [DBU] = 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 mmol L⁻¹.

O perfil cinético de emissão da reação padrão do sistema peroxioxalato, a reação de TCPO com H₂O₂ catalisada por IMI-H na presença de DPA consiste num aumento da intensidade da emissão de luz, seguido por um decaimento lento desta, podendo ser obtida uma constante de velocidade observada para cada um dos processos (**Figura 30**).

Figura 30: Curva padrão do sistema peroxioxalato obtida num fluorímetro. Voltagem da fotomultiplicadora: 800 V, fenda de emissão: 10 nm.

Testes realizados para a reação de TCPO com H_2O_2 catalisada por DBU na presença de DPA mostraram perfis cinéticos com picos intensos de luz e reações muito rápidas, que demoravam menos de um segundo (**Figura 31**).

Figura 31: Exemplo de curva obtida num fluorímetro no sistema peroxioxalato com catálise por DBU em 1,2-dimetoxietano. $[\text{DBU}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$. Voltagem da fotomultiplicadora: 1000 V, fenda de emissão: 20 nm.

No entanto, usando oxalato de bis(4-metoxifenila) (PMPO) como éster oxálico e concentrações mais baixas de DBU foram obtidas curvas com duração maior e que podem ser mais facilmente ajustadas (**Figura 32**).

a)

b)

Figura 32: Exemplos de curvas da reação de PMPO com H₂O₂ catalisada por DBU na presença de DPA obtidas num fluorímetro. (a) [DBU] = 0,005 mmol L⁻¹; (b) [DBU] = 0,2 mmol L⁻¹. Voltagem da fotomultiplicadora: 800 V, fenda de emissão: 10 nm.

Foi estudada a dependência da constante de velocidade observada para o decaimento da intensidade da emissão de luz, k_{obs} , com a [DBU] (**Tabela 5**), na reação de TCPO com H_2O_2 catalisada por DBU na presença de DPA.

Tabela 5: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a [DBU] usando TCPO como éster oxálico.

[DBU] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,05	0,09 ± 0,02
0,1	0,33 ± 0,02
0,25	1,5 ± 0,4
0,5	4 ± 2
0,75	7 ± 2
1,0	50 ± 20

Experimentos feitos em um fluorímetro. Condições: [DPA] = 0,17 mmol L⁻¹, [H_2O_2] = 10,0 mmol L⁻¹ e [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹ em 1,2-dimetoxietano. Voltagem da fotomultiplicadora: 800 V, fenda de emissão: 20 nm.

Figura 33: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de 1,8-diazabicycloundec-7-eno ([DBU]) usando TCPO como éster oxálico em 1,2-dimetoxietano. O último ponto não foi considerado na regressão linear.

Mesmo com grandes incertezas em relação a alguns pontos, foi obtida uma dependência linear entre [DBU] = 0,05 e 0,75 mmol L⁻¹ (**Figura 33**). O valor de intercepto obtido é significativamente nulo ($-0,7 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$), enquanto o

coeficiente angular, correspondente à constante bimolecular de dependência com a [DBU], obtido foi $k_{\text{DBU}} = 10000 \pm 400 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Também se estudou a dependência de k_{obs} com a [DBU] usando PMPO, ao invés de TCPO como éster oxálico, que permitiu a realização de cinéticas mais reprodutíveis, como descrito anteriormente (**Tabela 6**).

Tabela 6: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a [DBU] usando PMPO como éster oxálico.

[DBU] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)
0,05	0,07 ± 0,01
0,1	0,287 ± 0,009
0,25	1,1 ± 0,1
0,5	2,86 ± 0,09
0,75	3,1 ± 0,6
1,0	4,0 ± 0,1

Experimentos feitos em um fluorímetro. Condições: [DPA] = 0,17 mmol L⁻¹, [H₂O₂] = 10,0 mmol L⁻¹ e [PMPO] = 0,1 mmol L⁻¹ em 1,2-dimetoxietano. Voltagem da fotomultiplicadora: 1000 V, fenda de emissão: 20 nm.

Figura 34: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de 1,8-diazabicycloundec-7-eno ([DBU]) usando PMPO como éster oxálico em 1,2-dimetoxietano.

Obteve-se uma dependência linear em todo o intervalo de concentração estudado nessa reação (**Figura 34**) com coeficiente angular $k_{\text{DBU}} = 4000 \pm 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e valor de intercepto próximo a zero ($0,0 \pm 0,3 \text{ s}^{-1}$).

Por último, se estudou também a dependência de k_{obs} com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (**Tabela 7**) na reação com PMPO catalisada por DBU na presença de DPA em 1,2-dimetoxietano.

Tabela 7: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ usando PMPO como éster oxálico.

$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{obs}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
1,0	$0,27 \pm 0,06$
2,0	$0,2 \pm 0,1$
5,0	$0,64 \pm 0,04$
10,0	$1,05 \pm 0,06$
15,0	$1,0 \pm 0,1$
20,0	$1,5 \pm 0,2$

Experimentos feitos em um fluorímetro. Condições: $[\text{DPA}] = 0,17 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{DBU}] = 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{PMPO}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em 1,2-dimetoxietano. Voltagem da fotomultiplicadora: 800 V, fenda de emissão: 20 nm.

Figura 35: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com a concentração de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) usando PMPO como éster oxálico em 1,2-dimetoxietano.

Foi obtida uma dependência linear entre os parâmetros estudados no intervalo de realização do experimento (**Figura 35**), com obtenção de coeficiente linear $0,2 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$ e coeficiente angular, correspondente à constante bimolecular relacionada à participação de peróxido de hidrogênio no sistema, $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 61 \pm 9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Finalmente, foram feitas tentativas de se obter dados cinéticos usando *m*-HBM como ativador na reação de PMPO ou TCPO com H_2O_2 catalisada por DBU. Para garantir que *m*-HBM estivesse desprotonado foi utilizada uma alta [DBU] (15 mmol L^{-1}). No entanto, não foi possível observar emissão de luz nessas condições.

3.3. Sistema peroxioxalato com adição retardada de ativador em acetato de metila

Nosso grupo de pesquisa demonstrou que a adição retardada de ativador (ACT) no sistema peroxioxalato pode levar ao acúmulo do intermediário de alta energia (IAE) da reação de forma reprodutível.⁹ Esse acúmulo permitiu a obtenção direta de informações energéticas sobre esse IAE e abriu a possibilidade de obtenção de informações estruturais também, utilizando espectrometria de massas, por exemplo.

Essas não foram obtidas anteriormente porque o solvente utilizado, acetato de etila ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), possui m/z 88, coincidente com a do IAE proposto para o sistema peroxioxalato, a 1,2-dioxetanodiona (C_2O_4). Para contornar esse problema foi estudada a reação de cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio e adição retardada de 9,10-difenilantraceno (DPA) em acetato de

metila ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, m/z 76), que possibilita a caracterização estrutural direta do IAE da reação.

Inicialmente foi variado o tempo de injeção retardada de DPA, para saber em que tempo a emissão obtida possui maior intensidade e com isso saber em qual momento a [IAE] é maior (**Figura 36**).

Figura 36: Perfis cinéticos obtidos num fluorímetro com diferentes tempos de injeção (sem delay, 30, 50, 100, 150 e 200 s) na reação de cloreto de oxalila (1 mmol L^{-1}) com H_2O_2 (4 mmol L^{-1}) com adição retardada de DPA ($0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) em acetato de metila. Voltagem da fotomultiplicadora: 600 (tempos de delay 50 e 100 s) ou 800 V (outros tempos de delay), fenda de emissão: 5 (tempos de delay 50 e 100 s) ou 10 nm (outros tempos de delay). Intensidades normalizadas com o fator de calibração da fotomultiplicadora.⁵

Foram obtidos também valores para as constantes de velocidade de decaimento lenta e rápida observadas (k_{obs1} e k_{obs2} , respectivamente) e para a intensidade máxima de emissão de luz (I_0) (**Tabela 8**).

Tabela 8: Constantes de velocidade lenta (k_{obs1}) e rápida (k_{obs2}) observadas e intensidade máxima de emissão (I_0) obtidas com a variação do tempo de injeção na reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 e adição retardada de DPA.

Tempo de injeção (s)	k_{obs1} (s^{-1})	k_{obs2} (s^{-1})	I_0 (u. a.)
0	$0,015 \pm 0,002$	-	240 ± 80
30	$0,0162 \pm 0,0005$	$0,099 \pm 0,006$	500 ± 200
50	$0,0151 \pm 0,0006$	$0,10 \pm 0,01$	900 ± 300
100	$0,016 \pm 0,003$	$0,10 \pm 0,03$	600 ± 300
150	$0,021 \pm 0,005$	$0,10 \pm 0,01$	591 ± 8
200	$0,04 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$	400 ± 100

Experimentos feitos em um fluorímetro. Condições: $[\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2] = 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 4,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{DPA}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ em acetato de metila. Voltagem da fotomultiplicadora: 600 ou 800 V, fenda de emissão: 5 ou 10 nm.

Não se observou variação de k_{obs1} com a variação do tempo de injeção (**Figura 37**), tendo sido obtido um valor médio de $0,020 \pm 0,009 \text{ s}^{-1}$.

Figura 37: Variação da constante de velocidade lenta observada (k_{obs1}) com o tempo de injeção na reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 e adição retardada de DPA em acetato de metila.

Também se pode observar que k_{obs2} permanece constante com a variação do tempo de injeção (**Figura 38**) nesse sistema, tendo sido obtido um valor médio de $0,096 \pm 0,004 \text{ s}^{-1}$.

Figura 38: Variação da constante de velocidade rápida observada (k_{obs2}) com o tempo de injeção na reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 e adição retardada de DPA em acetato de metila.

Figura 39: Variação da intensidade máxima de emissão de luz (I_0) com o tempo de injeção na reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 e adição retardada de DPA em acetato de metila.

Já a intensidade máxima de emissão de luz mostra grande variação com o tempo de injeção, sendo relativamente baixa na adição normal (sem retardo) e

no tempo de maior retardo, 200 s (**Figura 39**). Nos tempos de retardo intermediários são observadas maiores intensidades iniciais de luz obtida, sendo aproximadamente duas a três vezes maiores que aquela obtida no sistema normal.

Usando um tempo de retardo de 100 s, foi variada então a [DPA] com o intuito de verificar a dependência das constantes de velocidade observadas com esse parâmetro (**Tabela 9**).

Tabela 9: Constantes de velocidade lenta (k_{obs1}) e rápida (k_{obs2}) observadas com a variação da [DPA] na reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 e adição retardada de DPA.

[DPA] (mmol L ⁻¹)	k_{obs1} (s ⁻¹)	k_{obs2} (s ⁻¹)
0,1	0,020 ± 0,001	0,08 ± 0,01
0,2	0,018 ± 0,003	0,10 ± 0,03
0,4	0,019 ± 0,005	0,18 ± 0,03
0,7	0,023 ± 0,006	0,24 ± 0,04
1,0	0,022 ± 0,004	0,36 ± 0,04
2,0	0,026 ± 0,003	0,70 ± 0,04

Experimentos feitos em um fluorímetro. Condições: $[C_2O_2Cl_2] = 1,0$ mmol L⁻¹, $[H_2O_2] = 4,0$ mmol L⁻¹ e tempo de retardo de 100s em acetato de metila. Voltagem da fotomultiplicadora: 600 V, fenda de emissão: 10 nm.

A partir desses dados pode-se notar que k_{obs1} é independente da [DPA] (**Figura 40**) em todo intervalo estudado, tendo sido obtido um valor médio de $0,021 \pm 0,003$ s⁻¹.

Figura 40: Variação da constante de velocidade lenta observada (k_{obs1}) com a [DPA] na reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 e adição retardada de DPA em acetato de metila.

Figura 41: Dependência da constante de velocidade rápida observada (k_{obs2}) com a [DPA] na reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 e adição retardada de DPA em acetato de metila.

No estudo da dependência entre k_{obs2} e [DPA] é observada uma forte dependência linear no intervalo estudado (**Figura 41**). Do ajuste foram obtidos

um valor de coeficiente linear de $0,034 \pm 0,009 \text{ s}^{-1}$ e um valor de coeficiente angular de $329 \pm 9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Após a realização dos experimentos cinéticos relacionados ao acúmulo do IAE na reação de cloreto de oxalila com H_2O_2 e adição retardada de DPA em acetato de metila foram feitas tentativas de detecção do IAE por espectrometria de massas (**Figuras 42 e 43**). Nos espectros obtidos podem ser localizados vários picos, a maioria relacionados a impurezas presentes no aparelho. No entanto, o pico com m/z 88, correspondente ao IAE proposto, não foi encontrado em nenhuma tentativa.

Figura 42: Espectro de massas de cloreto de oxalila em acetato de metila.

Figura 43: Detalhe da região próxima à m/z 88, correspondente à massa da 1,2-dioxetanodiona, IAE proposto para o sistema peroxioxalato.

3.4. Métodos teóricos

3.4.1. Etapas do sistema peroxioxalato

Foram feitos cálculos visando compreender melhor a energética envolvida em cada etapa do sistema peroxioxalato usando o funcional M06, que possui boa relação entre custo computacional e precisão para o estudo termoquímico de reações.²⁵ Os cálculos foram realizados para um sistema simples, semelhante ao usado na tentativa de detecção direta do IAE do sistema (**Seção 3.3.**), a reação de cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio (**Esquema 5**).

Esquema 5: Etapas do sistema peroxioxalato simuladas com cálculos teóricos.

As estruturas de cada uma dessas espécies foram otimizadas e foram calculadas as entalpias de reação para cada uma das etapas (I-V, **Esquema 5**), tanto em fase gasosa quanto com solvatação por acetato de etila (**Tabela 10**).

Tabela 10: Entalpias obtidas para cada uma das etapas estudadas do sistema peroxioxalato (I-V, **Esquema 5**) em fase gasosa (ΔH_{gas}) e com solvatação por acetato de etila (ΔH_{AcOEt}).

Reação	ΔH_{gas} (kcal mol ⁻¹)	ΔH_{AcOEt} (kcal mol ⁻¹)
I	-10,4	-8,1
II	-2,1	-5,2
III	13,7	14,5
IV	-5,3	-5,3
V	-128,7	-128,9

Valores obtidos usando M06/6-311+G(d,p) e solvatação IEFPCM.

3.4.2. Ciclização de derivados perácidos de ésteres oxálicos

Foram feitos também cálculos para caracterizar a etapa de ciclização do sistema peroxioxalato. Para isso foram estudados seis derivados perácidos de ésteres oxálicos, intermediários importantes nesta reação: o não substituído e com substituintes *para*-metila, *para*-metóxi, *para*-cloro, *meta*-cloro e *meta*-nitro (**Esquema 6**).

Esquema 6: Etapas estudadas para derivados perácidos de ácidos oxálicos: **I** – formação da 1,2-dioxetanodiona e **II** – decomposição dessa em duas moléculas de dióxido de carbono. R: -H, -*p*-CH₃, -*p*-OCH₃, -*p*-Cl, -*m*-Cl e -*m*-NO₂.

Primeiramente, foram calculados, usando o funcional M06-2X,²⁵ semelhante ao usado na seção anterior, os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) de reação, considerando acetato de etila como solvente (**Tabela 11**). Foi também calculado o valor de ΔG de reação para a decomposição da 1,2-dioxetanodiona em duas moléculas de dióxido de carbono, tendo se obtido o valor de -127,7 kcal mol⁻¹.

Tabela 11: ΔG de formação da 1,2-dioxetanodiona (**Esquema 6**, ΔG_I) e da reação completa (ΔG_{I+II}) calculados para derivados perácidos de ácidos oxálicos.

Derivado	ΔG_I (kcal mol ⁻¹)	ΔG_{I+II} (kcal mol ⁻¹)
-H	11,6	-116,1
- <i>p</i> -CH ₃	12,2	-115,5
- <i>p</i> -OCH ₃	12,0	-115,7
- <i>p</i> -Cl	11,0	-116,7
- <i>m</i> -Cl	10,3	-117,4
- <i>m</i> -NO ₂	9,5	-118,2

Valores obtidos usando M06-2X/6-311+G(d,p) e solvatação IEFPCM.

Esses estudos foram ampliados, visando entender mais minuciosamente as etapas do processo estudado anteriormente (**Esquema 7**). Para cada um

dos perácidos foi calculada sua desprotonação (**etapa 1**), seguida de uma rotação da ligação C—O (**etapa 2**). A partir daí dois caminhos foram pensados: a formação de um intermediário tetraédrico e subsequente formação do IAE postulado, a 1,2-dioxetanodiona (**etapas 3 a 6**), ou a formação direta do IAE a partir do perácido (**etapas 7 e 8**).

Esquema 7: Etapas detalhadas estudadas na decomposição de derivados perácidos de ácidos oxálicos.

Foram testados os funcionais M06,²⁵ utilizado anteriormente, B3LYP,²⁶⁻²⁸ funcional híbrido mais comumente utilizado e com baixo custo computacional, e CAM-B3LYP,²⁹ versão corrigida desse último para melhorar os resultados obtidos em cálculos envolvendo interações de longa distância, além de MP2,³⁰ método *ab initio* que inclui correlação eletrônica. No entanto, o caminho completo proposto (**Esquema 7**) foi obtido apenas com o funcional B3LYP, tendo ocorrido dificuldades para encontrar algumas das estruturas com os outros métodos.

Apenas dois estados de transição foram encontrados, um atribuído à eliminação do fenolato a partir do intermediário tetraédrico (**etapas 5 e 6**, **Esquema 7**) e outro que pode ser atribuído à formação concertada da 1,2-dioxetanodiona (**etapas 7 e 8**, **Esquema 7**) a partir do perácido. Foram obtidos valores de ΔG de reação em fase gasosa para esses passos (**Tabela 12**).

Tabela 12: Dados obtidos para ΔG de reação (kcal mol^{-1}) nas etapas estudadas na decomposição de derivados perácidos de ácidos oxálicos (**Esquema 7**) e valores de σ de Hammett para os substituintes usados.³¹

Derivado	σ	1	2	3-4	5	6	7	8
- <i>m</i> -NO ₂	+0,71	-17,5	-8,8	-2,9	3,0	-1,5	2,4	-3,8
- <i>m</i> -Cl	+0,37	-12,5	-8,1	-2,5	4,1	-1,4	2,8	-2,7
- <i>p</i> -Cl	+0,23	-12,4	-8,2	-2,2	4,3	-1,7	3,1	-2,8
-H	0,00	-9,3	-7,3	-2,0	5,6	-1,3	3,5	-1,3
- <i>p</i> -CH ₃	-0,17	-8,4	-7,2	-2,0	5,6	-2,4	3,8	-2,6
- <i>p</i> -OCH ₃	-0,27	-8,6	-7,2	-1,1	5,6	-1,7	4,3	-1,5

Valores obtidos usando B3LYP/6-31+G(d).

Além disso, os valores de ΔG de reação para as etapas onde são formados os estados de transição (**etapas 5 e 7, Esquema 7**) correspondem à energia livre de ativação ($\Delta G^\ddagger$) para cada uma dessas etapas. A partir desses valores podem ser calculadas as constantes de velocidade para um substituinte -X, k_X (**Tabela 13**), utilizando a teoria do estado de transição (**Equação 1**),³² em que k_b é a constante de Boltzmann ($k_b = 1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura ($T = 298,15 \text{ K}$), h é a constante de Planck ($h = 6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$) e R é a constante dos gases ($R = 8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).³³

$$k_X = \frac{k_b T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 13: Dados obtidos para energia livre de ativação ($\Delta G^\ddagger$, kcal mol^{-1}) constantes de velocidade para um substituinte -X (k_X , s^{-1}) para os estados de transição calculados na decomposição de derivados perácidos de ácidos oxálicos (**etapas 5 e 7, Esquema 7**) e valores de σ de Hammett para os substituintes usados.³⁴

Derivado	σ	Etapa 5		Etapa 7	
		$\Delta G^\ddagger$	k_X	$\Delta G^\ddagger$	k_X
- <i>m</i> -NO ₂	+0,71	3,0	$3,9 \cdot 10^{10}$	2,4	$1,1 \cdot 10^{11}$
- <i>m</i> -Cl	+0,37	4,1	$6,2 \cdot 10^9$	2,8	$5,2 \cdot 10^{10}$
- <i>p</i> -Cl	+0,23	4,3	$4,8 \cdot 10^9$	3,1	$3,4 \cdot 10^{10}$
-H	0,00	5,6	$5,0 \cdot 10^8$	3,5	$1,8 \cdot 10^{10}$
- <i>p</i> -CH ₃	-0,17	5,6	$5,0 \cdot 10^8$	3,8	$1,1 \cdot 10^{10}$
- <i>p</i> -OCH ₃	-0,27	5,6	$5,0 \cdot 10^8$	4,3	$4,7 \cdot 10^9$

Valores obtidos usando B3LYP/6-31+G(d).

3.4.3. Estudo de ânions radicais de peróxidos cíclicos

Dada a importância da transferência de elétron para a emissão de luz em reações eficientes, foi estudado o comportamento em relação ao recebimento de um elétron de alguns compostos quimiluminescentes representativos: 1,2-dioxetano, tetrametil-1,2-dioxetano, 1,2-dioxetanona, dimetil-1,2-dioxetanona e 1,2-dioxetanodiona.

Inicialmente as moléculas tiveram suas geometrias otimizadas no nível MP2/6-31++G(d,p),^{30,54} escolhido por ser um dos mais eficientes para incluir correlação eletrônica em sistemas pequenos, e os processos de recebimento de elétron, relaxamento do ânion radical, doação do elétron e nova relaxação da espécie neutra (**Esquema 8**) foram estudados no mesmo nível, em fase gasosa e com solvatação por tolueno (**Tabela 14**).

Esquema 8: Processos de transferência de elétron e relaxamento estudados para cada um dos peróxidos cíclicos, mostrado para o 1,2-dioxetano.

Tabela 14: Energias (kcal mol⁻¹) obtidas para os processos de transferência de elétron e relaxamento estudados (**Esquema 8**).

Peró- xido	Fase gasosa				Em tolueno			
	+ elét.	Relax.	- elét.	Relax.	+ elét.	Relax.	- elét.	Relax.
TMD	41,8	-65,7	56,4	-32,5	15,1	-65,0	82,7	-32,7
Ano	37,8	-60,9	55,2	-32,0	8,4	-61,4	85,3	-32,3
DMD	21,0	-89,6	23,7	-42,1	-6,2	-75,8	111,6	-115,0
Ona	16,7	-88,4	28,2	-39,7	-11,0	-86,0	57,6	-40,2
Diona	-12,4	-10,8	33,2	-10,0	-39,9	-10,5	60,5	-9,8

Valores obtidos usando MP2/6-311++G(d,p) e solvatação IEFPCM. TMD: tetrametil-1,2-dioxetano; Ano: 1,2-dioxetano; DMD: dimetil-1,2-dioxetanona; Ona: 1,2-dioxetanona; Diona: 1,2-dioxetanodiona.

Nos casos de 1,2-dioxetanos e da 1,2-dioxetanodiona os ânions radicais possuem geometria bem próxima àquela do composto neutro, enquanto no caso de 1,2-dioxetanonas as moléculas possuem uma mudança considerável, com a ligação O—O estando completamente quebrada (**Figura 44**). Interessantemente, quando otimizados novamente, os 1,2-dioxetanos e a 1,2-dioxetanodiona retornam à estrutura neutra inicial, enquanto as 1,2-dioxetanonas dissociam em uma molécula de dióxido de carbono e a respectiva cetona.

Figura 44: Estruturas otimizadas de alguns ânions radicais dos peróxidos estudados: 1,2-dioxetano (esquerda), 1,2-dioxetanona (centro) e 1,2-dioxetanodiona (direita).

3.4.4. Estudo dos complexos de transferência de carga formados entre peróxidos cíclicos e naftaleno

Para se compreender a diferente reatividade em relação ao mecanismo CIEEL de peróxidos cíclicos, foram estudados complexos de transferência de

carga entre naftaleno e os mesmos peróxidos cíclicos do item anterior (1,2-dioxetano, tetrametil-1,2-dioxetano, 1,2-dioxetanona, dimetil-1,2-dioxetanona e 1,2-dioxetanodiona, **Figura 45**).

Figura 45: Complexos de transferência de carga formados entre um doador (naftaleno) e peróxidos aceptores (1,2-dioxetano (1), 1,2-dioxetanona (2) e 1,2-dioxetanodiona (3)).

Inicialmente as geometrias foram otimizadas usando MP2/6-31++G(d,p),^{30,54} um dos métodos *ab initio* mais precisos devido à inclusão de correlação eletrônica, tendo sido obtidas geometrias empilhadas semelhantes (**Figura 46**). Iniciando de geometrias perpendiculares ou com diferentes orientações foram obtidas estruturas semelhantes ou de maior energia.

Figura 46: Geometrias otimizadas dos complexos usando MP2/6-31++G(d,p). A nomenclatura usada no texto está descrita aqui.

Depois de otimizadas as geometrias, foram calculadas as distâncias entre as moléculas e as energias de ligação para cada um dos complexos estudados

(Tabela 15), incluindo a correção de counterpoise, necessária para obter valores mais corretos de energia para mais de uma molécula. Estas energias foram estimadas a partir da reação entre naftaleno e cada peróxido, formando o complexo respectivo.

Tabela 15: Distâncias entre as moléculas e energias de ligação para os complexos entre naftaleno e os respectivos peróxidos.

Complexo	Distância intermolecular (Å) ^a	Energia de ligação (kcal mol ⁻¹)
Naftaleno–1,2-dioxetano	3,5	-4,3
Naftaleno–1,2-dioxetanona	3,2	-4,7
Naftaleno–1,2-dioxetanodiona	3,1	-5,0
Naftaleno–tetrametil-1,2-dioxetano	4,0	-3,8
Naftaleno–dimetil-1,2-dioxetanona	3,5	-3,5

Valores obtidos usando MP2/6-311++G(d,p) e correção de counterpoise. ^aDistância entre os centros de massa do anel peroxídico de quatro membros e os anéis aromáticos que estão diretamente sobre ele.

Finalmente, foram feitos cálculos multiconfiguracionais (SA-CASSCF/CASPT2),^{21,35} para ver como os estados relevantes para a quimiluminescência se comportam com a abertura da ligação O–O, nos complexos 1 (com o 1,2-dioxetano, **Figura 47**), 2 (com a 1,2-dioxetanona, **Figura 48**) e 3 (com a 1,2-dioxetanodiona, **Figura 49**). Os estados analisados foram o estado fundamental (camada fechada que se torna um estado $\sigma \rightarrow \sigma^*$ conforme a ligação O–O vai se quebrando), o estado $n \rightarrow \sigma^*$ (o primeiro estado excitado na decomposição unimolecular do 1,2-dioxetano e da 1,2-dioxetanona)^{22,23} e o estado $\pi \rightarrow \sigma^*$, que é o estado de transferência de carga do naftaleno para o peróxido. As ligações foram analisadas em dez etapas de 0,15 Å, no intervalo entre 1,53 e 2,88 Å, embora em alguns casos as estruturas não estejam completamente otimizadas, pois os cálculos de alongamento de ligação não convergiram.

Figura 47: Evolução das energias SA-CASSCF/CASPT2 dos três estados estudados na abertura da ligação O—O no complexo NAF—Ano. O espaço ativo usado é de 4 orbitais π/π^* do naftaleno, 2 orbitais n dos oxigênios e 2 orbitais σ/σ^* da ligação peroxídica (10 elétrons em 8 orbitais), com 60 estados e base atômica triplo- ζ ANO-RCC.

Figura 48: Evolução das energias SA-CASSCF/CASPT2 dos três estados estudados na abertura da ligação O—O no complexo NAF—Ona. O espaço ativo usado é de 4 orbitais π/π^* do naftaleno, 2 orbitais n dos oxigênios, 2 orbitais σ/σ^* da ligação peroxídica e 2 orbitais π/π^* da ligação C=O (12 elétrons em 10 orbitais), com 30 estados e base atômica triplo- ζ ANO-RCC.

Figura 49: Evolução das energias SA-CASSCF/CASPT2 dos três estados estudados na abertura da ligação O—O no complexo NAF–Diona. O espaço ativo usado é de 4 orbitais π/π^* do naftaleno, 2 orbitais n dos oxigênios, 2 orbitais σ/σ^* da ligação peroxídica e 4 orbitais π/π^* da ligação C=O (14 elétrons em 12 orbitais), com 30 estados e base atômica triplo- ζ ANO-RCC.

4. Discussão

4.1. Sistema peroxioxalato com ativador mais simples eletronicamente

Na escolha de um ativador mais simples eletronicamente foram cogitados diversos derivados de naftaleno, como o 1-aminonaftaleno e o 1-metoxinaftaleno, que possuem rendimentos quânticos de fluorescência da ordem de 0,5.³⁶ No entanto, se escolheu trabalhar com naftaleno (NAF), derivado mais simples eletronicamente, e que, apesar de possuir rendimento quântico de fluorescência mais baixo (aproximadamente 0,2), seria capaz de agir como ativador no sistema peroxioxalato por possuir energia singlete próxima a 90 kcal mol⁻¹, valor especulado como mínimo necessário por Lechtken e Turro.²

Nos estudos preliminares do sistema se verificou que naftaleno possui absorvidade molar nula em comprimentos de onda maiores que 320 nm e não causa interferência na banda de absorção do 2,4-dinitrofenol ($\lambda_{\text{max}} = 331$ nm, **Figura 7**). A escolha de oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO) ao invés de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) se deu devido ao máximo de absorção do 2,4,6-triclorofenol ($\lambda_{\text{max}} = 295$ nm),¹¹ que sofre interferência da absorção de naftaleno. Imidazol, por sua vez, mostrou absorção apenas em comprimentos de onda menores que 250 nm, bem abaixo da região de interesse.

Foi possível observar emissão de luz no sistema peroxioxalato com naftaleno como ativador, embora não seja possível a aquisição de dados em

um espectrofluorímetro devido à baixa intensidade de emissão observada, sendo necessária a utilização de um luminômetro (**Figura 8**).

Para estimar a absorbância final em ensaios cinéticos de absorção, calculou-se a absorvidade molar de 2,4-dinitrofenol (DNP) em 331 nm, sendo obtido o valor de $(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Figura 9**). Também se verificou que o espectro de absorção de DNP sofre influência do aumento da [IMI-H] (**Figura 10**), com mudança do λ_{max} de 331 para aproximadamente 350 nm, indicando a produção do respectivo fenolato. Finalmente, observou-se que a adição de IMI-H a uma solução de DNPO levou à formação da quantidade esperada de DNP (**Figura 11**).

Nos experimentos de variação da [NAF] (**Figura 12**), se observou que k_{obs} não possui dependência com esta variável, tendo valor médio de $0,20 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$. Esse fato é esperado, pois o ativador participa apenas da etapa de quimiexcitação e essa é muito mais rápida que as etapas iniciais do sistema, não sendo a etapa determinante de velocidade.⁹

Variando-se a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (**Figura 13**) foi obtida uma correlação linear com k_{obs} até a região de $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, com a constante bimolecular de dependência com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$, valendo $21,3 \pm 0,8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Esta é uma diferença marcante na reatividade de DNPO e TCPO, já que esse último não apresenta dependência linear entre k_{obs} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$.¹¹ O coeficiente linear é uma medida da constante de velocidade de processos independentes da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, sendo correspondente provavelmente à hidrólise de DNPO ou ao processo de catálise nucleofílica do imidazol, e possui valor baixo, de $0,007 \pm 0,003 \text{ s}^{-1}$, indicando que esses processos são pouco relevantes no sistema estudado. Em relação à dependência entre k_{obs} e a [IMI-H] (**Figura 14**), observou-se que a

constante bimolecular $k_{\text{IMI-H}}$ vale $199 \pm 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e a constante de processos não relacionados com a $[\text{IMI-H}]$ é $0,008 \pm 0,002 \text{ s}^{-1}$.

Por último, foi realizado também um estudo de variação da $[\text{DNPO}]$ (**Figura 15**), em que não se observou dependência com a k_{obs} , sendo obtido um valor médio de $0,23 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$. Esse resultado também é esperado, pois, embora o éster oxálico certamente participe da etapa lenta de reação, ele é o reagente limitante nas condições estudadas, o que implica que a $[\text{DNPO}]$ varie proporcionalmente à sua velocidade de consumo, mantendo o mesmo valor da constante observada em cada condição.

Pela observação de que tanto H_2O_2 quanto IMI-H estão envolvidos na etapa lenta da reação e supondo que esta etapa seja a mesma, pode-se descrever a lei de velocidade desta etapa com uma equação termolecular, em que se pode definir k_{obs} com o auxílio de uma constante termolecular de reação (k_R , **Equação 2**).

$$v = k_R [\text{DNPO}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{IMI-H}], \text{ onde } k_{\text{obs}} = k_R [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{IMI-H}]$$

Equação 2

Essa suposição pode ser validada pelo cálculo da constante termolecular a partir dos valores das constantes bimoleculares obtidas nos experimentos variando-se a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (com $[\text{IMI-H}]_{\text{padrão}} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$) e a $[\text{IMI-H}]$ (com $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{padrão}} = 10 \text{ mmol L}^{-1}$) (**Equação 3**).

$$a) k_{\text{obs}} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2], \text{ onde } k_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_R [\text{IMI-H}]$$

$$b) k_{\text{obs}} = k_{\text{IMI-H}} [\text{IMI-H}], \text{ onde } k_{\text{IMI-H}} = k_R [\text{H}_2\text{O}_2]$$

Equação 3

A partir disso, podem ser obtidos valores para k_R de $2,13 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, nos experimentos de variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, e $1,99 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, nos

experimentos de variação da [IMI-H] (**Tabela 16**). Os valores obtidos estão bastante próximos, indicando que ambas as moléculas participam da mesma etapa lenta de reação, sendo possível propor um mecanismo de reação para DNPO que é diferente daquele proposto originalmente para TCPO (**Esquema 9**).

Tabela 16: Sumário das constantes bi ($k_{H_2O_2}$ e k_{IMI-H}) e termomoleculares (k_R) obtidas nos experimentos do sistema peroxioxalato com ativador mais simples eletronicamente.

$k_{H_2O_2} = 21,3 \pm 0,8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_R = 2,13 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_{IMI-H} = 199 \pm 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_R = 1,99 \cdot 10^4 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

Esquema 9: Mecanismo simplificado de reação proposto para o sistema peroxioxalato com oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO) como éster oxálico e naftaleno (NAF) como ativador.

A partir dos experimentos cinéticos foi proposto um mecanismo para a reação de DNPO com H_2O_2 , catalisada por IMI-H. Observou-se também que, apesar da quantidade de luz pequena obtida, naftaleno é um ativador adequado para esse sistema, indicando que este interage com o intermediário

de alta energia proposto para esse sistema, a 1,2-dioxetanodiona, indo ao seu estado excitado.

4.2. Sistema peroxioxalato com base forte não nucleofílica

Nos estudos realizados do sistema peroxioxalato usando uma base forte não nucleofílica foram escolhidos inicialmente quatro catalisadores básicos: trietilamina (TEA, $pK_{aH} \approx 11$),³⁷ 2,6-dimetilpiridina (lutidina, LUT, $pK_{aH} \approx 7$),³⁸ 2,4,6-trimetilpiridina (colidina, COL, $pK_{aH} \approx 8$)³⁸ e 1,8-diazabicycloundec-7-eno (DBU, $pK_{aH} \approx 12$).³⁷ Com cada um desses foi feita a titulação de *m*-hidroxibenzoato de metila (*m*-HBM) em acetato de etila, para avaliar a eficiência na desprotonação desse fenol.

Nos experimentos usando TEA (**Figura 16**) e LUT (**Figura 17**) pode ser notada uma diminuição na intensidade da banda observada com a adição de quantidades maiores de base. Esta diminuição da intensidade da banda é consequência de um simples efeito de diluição, já que o experimento era qualitativo e foi usada apenas uma cubeta para cada base. No caso particular de COL (**Figura 18**), não se observa o efeito de diluição, pois esse é compensado pelo aumento da absorbância pela adição dessa base nessa região. O surgimento de um pico com $\lambda_{max} \approx 270$ nm nos experimentos com LUT e COL pode ser atribuído à absorção dessas bases nessa região. Nos três casos, o λ_{max} permanece constante e aproximadamente igual a 300 nm, uma indicação de que o fenol não está sendo desprotonado, fazendo dessas bases inadequadas para o experimento desejado.

Na titulação de *m*-HBM com DBU (**Figura 19**), no entanto, é observado o deslocamento do máximo de absorção junto do efeito de diluição. Esse

deslocamento é de aproximadamente 10 nm em direção ao vermelho, indicando que uma espécie mais carregada negativamente está sendo formada, condizente com a formação do fenolato desejado. Para garantir que esta observação não é decorrente de interferência da absorção do próprio DBU, foram feitos espectros de absorção desse em diversas concentrações em 1,2-dimetoxietano (**Figura 20**), não sendo observada absorção significativa nessa região mesmo com excesso de DBU. A mudança do solvente se deve à relativamente alta eletrofilicidade de acetato de etila, que gerou preocupações devido à significativa [OOH⁻] que poderia ser gerada durante os ensaios cinéticos e poderia hidrolisar esse solvente. Foi realizado então um estudo mais rigoroso sobre a titulação do *m*-HBM em 1,2-dimetoxietano (**Figura 21**), sendo o efeito da diluição adequadamente corrigido e novamente o deslocamento no λ_{max} observado. Esses resultados indicam que o DBU é uma base suficientemente forte para a desprotonação de *m*-HBM neste meio de reação.

Foram realizados testes para verificar o comportamento de algumas espécies importantes nas severas condições estudadas. Nos espectros de absorção e emissão de 9,10-difenilantraceno (DPA) (**Figura 22**), se observa que esse permanece estável no meio reacional, mesmo em excesso de [DBU] e [H₂O₂]. Foi realizada também a titulação de 2,4,6-triclorofenol (TCP) com DBU na ausência (**Figura 23**) e presença (**Figura 24**) de H₂O₂, verificando-se nos dois casos apenas a formação do fenolato ($\lambda_{\text{max}} \approx 330$ nm) que se inicia com [DBU] = 0,05 mmol L⁻¹ e desprotonação completa a partir de [DBU] = 0,25 mmol L⁻¹, quantidade equimolar. Também foi investigada qual espécie seria formada na adição de 1 mmol L⁻¹ de DBU ao oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila)

(TCPO) (**Figura 25**), sendo possível observar a formação do fenolato correspondente, que absorve num comprimento de onda mais próximo ao vermelho.

Para obter mais informações sobre o processo de liberação de TCP ou do seu respectivo fenolato foram obtidos os perfis cinéticos de absorção do sistema peroxioxalato com DBU e H_2O_2 na ausência de ativador (**Figura 26**). Pode se observar que há uma reação rápida que levou a banda com absorção máxima entre 280 e 300 nm (correspondente à formação de TCP) de 0,10 a 0,25 e uma reação lenta que levou esta absorção até 0,50, valor esperado para a reação completa. Essas duas reações com velocidades distintas podem ser explicadas pela baixa [DBU] utilizada nesses experimentos, dez vezes menor que [TCPO] e vinte vezes menor que a [TCP] final. A reação rápida pode ser atribuída ao ataque nucleofílico do ânion hidroperóxido, gerado provavelmente em um pré-equilíbrio rápido entre DBU e H_2O_2 , ao TCPO, terminando quando o fenolato formado ($\text{pK}_{\text{aH}} \approx 6$)³⁹ não é capaz de regenerar quantidade significativa de DBU ($\text{pK}_{\text{aH}} \approx 12$),³⁷ dando início então a uma reação muito mais lenta.

Foram titulados com DBU também outros fenóis: *o*-, *m*- e *p*-hidroxibenzaldeído (*o*-, *m*- e *p*-HBA, **Figuras 27, 28 e 29**). Esses fenóis também podem tentativamente ser utilizados como ativadores no sistema peroxioxalato já que nos três casos pode ser observado deslocamento do máximo de absorção (mesmo que pequeno no caso do derivado *meta* substituído), indicando a formação do correspondente fenolato.

O perfil cinético de emissão da reação típica do sistema peroxioxalato (TCPO e H_2O_2 , catalisada por IMI-H e na presença de DPA) mostra um aumento da intensidade de emissão de luz, seguido por um decaimento mais

lento, que permite atribuir constantes de velocidade observada para os dois passos (**Figura 30**). Em contraste, o perfil cinético da mesma reação com catálise por DBU em condições semelhantes (**Figura 31**) é atípico, com pico intenso de luz e emissão que não chega a um segundo de duração. Apesar disso e das grandes incertezas relativas observadas, conseguiu-se obter uma dependência linear entre a [DBU] e k_{obs} na reação com TCPO (**Figura 33**), com uma constante de velocidade independente da [DBU] de $-0,7 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$, sem significado físico, e constante bimolecular $k_{DBU} = 10000 \pm 400 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Devido às dificuldades encontradas na reação com TCPO e a observação anterior de que o TCP não consegue desprotonar o ácido conjugado de DBU eficientemente, decidiu-se mudar o éster oxálico para o oxalato de bis(4-metoxifenila) (PMPO), que libera um fenolato mais básico ($pK_{aH} \approx 10$),⁴⁰ melhorando o processo de catálise da reação. Além disso, pode-se diminuir a [DBU] utilizada, obtendo-se perfis cinéticos mais parecidos com aqueles observados no sistema padrão, em que se pode atribuir uma constante de velocidade observada para o decaimento da emissão de luz (**Figura 32**).

Nos mesmos experimentos com PMPO em menores [DBU] (**Figura 34**) foram obtidos valores de constante de velocidade independente da [DBU] significativamente nulo ($0,0 \pm 0,3 \text{ s}^{-1}$) e constante bimolecular de $4000 \pm 500 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Enquanto para a dependência entre k_{obs} e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (**Figura 35**) foram obtidos valores $0,2 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$, para o coeficiente linear, indicando a baixa ocorrência de processos independentes da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (provavelmente uma medida da hidrólise do éster oxálico), e $61 \pm 9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a constante bimolecular, $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

A comparação entre os valores de k_{DBU} obtidos com TCPO e PMPO mostra a maior reatividade de TCPO, que possui um melhor grupo de partida. Em ambos os casos os valores obtidos são pelo menos uma ordem de grandeza maiores que o valor obtido para $k_{\text{IMI-H}}$ na seção anterior, evidenciando a eficiência de DBU como catalisador básico não nucleofílico. Pelo fato de serem observadas dependências lineares em relação a DBU e a H_2O_2 , pode-se também concluir que ambas as moléculas participem da etapa lenta termolecular de reação, com uma constante k_R (**Equação 4**).

$$v = k_R [\text{PMPO}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{DBU}], \text{ onde } k_{\text{obs}} = k_R [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{DBU}]$$

Equação 4

Por essa equação podem ser obtidos valores de $k_R = 4 \cdot 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a partir dos experimentos de variação da [DBU], e $k_R = 2,44 \cdot 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$, para a variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ (**Tabela 17**). A proximidade desses valores indica que efetivamente a mesma etapa lenta de reação é observada nos dois casos, sendo condizente com um mecanismo de catálise básica geral ou específica, sendo o primeiro, que envolve um pré-equilíbrio rápido entre DBU e H_2O_2 , o mais provável (**Esquema 10**).

Tabela 17: Sumário das constantes bi ($k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e k_{DBU}) e termomoleculares (k_R) obtidas nos experimentos do sistema peroxioxalato com base forte não nucleofílica.

^a $k_{\text{DBU}} = (100 \pm 4) \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	-
^b $k_{\text{DBU}} = (40 \pm 5) \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_R = 4 \cdot 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
^b $k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 61 \pm 9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_R = 2,44 \cdot 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

^aValor obtido com TCPO. ^bValores obtidos com PMPO.

Esquema 10: Mecanismo simplificado proposto para o sistema peroxioxalato catalisado por DBU.

Além disso, foram efetuados experimentos do sistema peroxioxalato na presença de *m*-HBM, usando DBU como catalisador e com TCPO ou PMPO como ésteres oxálicos, com o intuito de utilizar esse fenolato como ACT nessa reação, no entanto, mesmo usando diversas condições de reação, não foi possível fazer medidas cinéticas.

Um dos motivos que pode explicar isso é a alta [DBU] que tem que ser usada para obter o fenolato desprotonado. Nessas condições as curvas cinéticas são pouco reprodutíveis, com tempos de emissão rápidos, da ordem de milissegundos, mesmo usando DPA como ativador. Outro fator que pode estar por trás disso é a baixa emissão de luz pelo fenolato nas condições utilizadas.

4.3. Sistema peroxioxalato com adição retardada de ativador em acetato de metila

Nas tentativas de detectar diretamente o intermediário de alta energia (IAE) do sistema peroxioxalato foram inicialmente realizados experimentos variando-se o tempo de injeção retardada do ativador (ACT), nos quais se pode observar que o perfil cinético é bem distinto daquele observado com adição normal do ACT (**Figura 36**). A emissão de luz possui um flash intenso, seguido de um decaimento que pode ser ajustado com duas constantes de velocidade, uma lenta (k_{obs1}) e uma rápida (k_{obs2}). A intensidade desse flash de luz sempre é pelo menos o dobro da intensidade de emissão do sistema normal.

Ambas as constantes de velocidade não variam com a mudança do tempo de injeção retardada do ACT (**Figuras 37 e 38**), possuindo valores médios $k_{obs1} = 0,020 \pm 0,009 \text{ s}^{-1}$ e $k_{obs2} = 0,096 \pm 0,004 \text{ s}^{-1}$. No caso particular de k_{obs1} , é importante notar que essa é a mesma quer a adição do ACT seja normal ou retardada. Já a intensidade máxima de emissão varia consideravelmente com o tempo de injeção (**Figura 39**), atingindo seu máximo por volta de 50 a 100 s, um indicativo de que a [IAE] deve atingir seu valor máximo nesta região.

Variando-se a [DPA], com tempo de injeção retardada de 100 s, foram obtidos também valores para k_{obs1} e k_{obs2} , observando-se que a primeira não possui dependência com a [DPA] (**Figura 40**), possuindo valor médio de $k_{obs1} = 0,021 \pm 0,003 \text{ s}^{-1}$, semelhante ao observado no experimento anterior, podendo-se atribuir essa constante às etapas iniciais de reação, que levam à formação do IAE do sistema e não tem participação direta do ativador. Por outro lado, k_{obs2} possui dependência linear com a [DPA] (**Figura 41**), indicando que esta é uma medida cinética direta da interação entre o IAE e DPA pelo mecanismo

CIEEL (**Esquema 2**), com valores obtidos para a constante de velocidade de decomposição do IAE sem emissão de luz, $k_D = 0,034 \pm 0,009 \text{ s}^{-1}$, e para a constante de velocidade catalítica, $k_{CAT} = 329 \pm 9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sendo esta última uma medida das constantes de formação do complexo de transferência de carga (K_{TC}) e de transferência de elétron (k_{TE}). Em comparação com o valor reportado anteriormente por nosso grupo de pesquisa,⁹ k_D obtido é aproximadamente três vezes menor, enquanto k_{CAT} possui uma ordem de grandeza a menos.

Nos espectros de massa obtidos (**Figura 42**) são observados picos referentes ao solvente, acetato de metila (m/z 75, protonado) e cloreto de oxalila (m/z 139, correspondente ao aduto de sódio), mas mesmo em detalhe (**Figura 43**) não pôde ser encontrado nenhum pico que possa ser atribuído ao intermediário proposto no sistema, a 1,2-dioxetanodiona (m/z 88).

4.4. Métodos teóricos

4.4.1. Etapas do sistema peroxioxalato

Nos cálculos realizados para estudar as etapas iniciais do sistema peroxioxalato (**Esquema 5**) foram obtidas energias de reação para cada uma das etapas. Pode-se notar (**Tabela 10**) que quase todas as etapas são exotérmicas, com exceção da etapa **III**. Também se destaca a etapa **V**, a decomposição da 1,2-dioxetanodiona em duas moléculas de dióxido de carbono, liberando aproximadamente $130 \text{ kcal mol}^{-1}$, valor condizente com os aproximadamente $100 \text{ kcal mol}^{-1}$, estipulados por Lechtken e Turro.²

Para visualização da variação relativa de entalpia em cada um dos processos foram desenhados diagramas de entalpia para fase gasosa (**Figura 50**) e para solvatação por acetato de etila (**Figura 51**).

Figura 50: Diagrama de entalpia das etapas estudadas do sistema peroxioxalato (I-V, Esquema 5) em fase gasosa, obtido usando M06/6-311+G(d,p).

Figura 51: Diagrama de entalpia das etapas estudadas do sistema peroxioxalato (I-V, Esquema 5) com solvatação por acetato de etila, obtido usando M06/6-311+G(d,p) e solvatação por IEFPCM.

Poucas diferenças são observadas nas energias em fase gasosa e com solvatação por acetato de etila, condizente com um sistema que não possui espécies carregadas, estando a principal delas na etapa II, $3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Verificando que na etapa I a diferença encontrada é de $-2,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, pode-se imaginar que a solvatação é menos eficiente no intermediário tetraédrico que é produto da etapa I e reagente da etapa II, pois esse possui menor polaridade, devido à transformação de uma das carbonilas num intermediário tetraédrico.

Em relação à etapa III, nota-se uma entalpia de aproximadamente 14 kcal mol^{-1} em ambos os cálculos. Isso pode ser atribuído ao fato de as ligações quebradas, C=O e O—H, e formadas, C—O e O—H, possuírem energias muito semelhantes, enquanto há a formação de um anel de quatro membros significativamente tenso, com dois carbonos sp^2 , o que eleva a energia do sistema, tornando a reação endotérmica.

A partir dos resultados obtidos, puderam ser obtidas informações sobre as energias envolvidas nas etapas iniciais do sistema peroxioxalato. Esses resultados indicam que as espécies são todas próximas em energia, sendo apenas a formação do anel de quatro membros endotérmica. Os aspectos qualitativos observados serviram para situar a análise das energias obtidas nos cálculos relacionados aos derivados perácidos de ésteres oxálicos.

4.4.2. Ciclização de derivados perácidos de ésteres oxálicos

Inicialmente foi estudado um esquema bastante simples de reação, envolvendo a formação da 1,2-dioxetanodiona e de um fenol, a partir do respectivo perácido de éster oxálico (**Esquema 6**). Os valores de energia livre de Gibbs (ΔG) de reação calculados em acetato de etila (**Tabela 11**) mostram

que a formação do anel de quatro membros é endergônica, condizente com o resultado obtido no item anterior. Além disso, a posterior decomposição da 1,2-dioxetanodiona em duas moléculas de CO₂ é muito exergônica, com um valor calculado de -127,7 kcal mol⁻¹, que seria o máximo de energia liberado pelo sistema peroxioxalato em um único passo para ser utilizada para a excitação do ACT, independentemente do mecanismo operante no processo de quimiexcitação. Interessante mencionar que Lechtken e Turro obtiveram uma estimativa experimental da energia máxima liberada pela reação peroxioxalato de aproximadamente 100 kcal mol⁻¹, utilizando ACTs com diferentes energias singlete, próximo ao valor calculado.²

Os estudos foram expandidos para compreensão maior de todos os processos que estão ocorrendo durante essa ciclização (**Esquema 7**), também possibilitando a obtenção de valores de $\Delta G^\ddagger$, a partir dos quais podem ser feitas considerações sobre o sistema. Os valores para a desprotonação de cada perácido (**etapa 1**) foram obtidos a partir de uma reação isodésmica com ácido perbenzoico, que possui estrutura e pK_a provavelmente semelhantes aos compostos estudados (**Tabela 12**). Os valores obtidos são mais negativos para o substituinte que é maior retirador de densidade eletrônica (*m*-NO₂) e menos negativos para o substituinte que é maior doador eletrônico (*p*-OCH₃), condizente com o que seria esperado em relação à acidez relativa desses compostos. A rotação da ligação peroxídica deixa esta parte em posição propícia ao ataque nucleofílico à carbonila (**etapa 2, Esquema 7**) e o efeito do substituinte é significativamente menor que o observado na etapa anterior, pois agora não há surgimento de carga negativa.

Foram desenhados gráficos comparando os valores de ΔG obtidos em todas as etapas de reação para os compostos com substituintes com σ de Hammett mais distantes e também para o derivado não substituído ($-m\text{-NO}_2$, $-H$ e $-p\text{-OCH}_3$, **Figura 52**).

Figura 52: Gráficos de ΔG de reação (kcal mol⁻¹, **Tabela 12**) para as etapas estudadas na decomposição de derivados perácidos de ácidos oxálicos (**Esquema 7**) para os substituintes $-m\text{-NO}_2$ ($\sigma = +0,71$), $-H$ ($\sigma = 0,00$) e $-p\text{-OCH}_3$ ($\sigma = -0,27$). A etapa 5 leva ao estado de transição de eliminação do fenolato, enquanto a etapa 7 leva ao estado de transição concertado.

De maneira geral, analisando-se os perfis de reação obtidos, pode-se notar que o derivado com o substituinte mais retirador de elétrons ($-m\text{-NO}_2$) possui etapas de reação mais exotérmicas que as de derivados com substituintes neutros ou doadores de elétrons ($-H$ e $-p\text{-OCH}_3$), concordando com resultados experimentais que mostram uma mais alta reatividade da parte de ésteres oxálicos com substituintes retiradores de elétrons no sistema peroxioxalato.¹⁴

Esquema 11: Hipóteses possíveis para formação da 1,2-dioxetanodiona a partir do derivado perácido no sistema peroxioxalato.

Após a rotação da ligação peroxídica, duas hipóteses são possíveis para o mecanismo B_{AC2} proposto para o ataque nucleofílico do resíduo hidroperóxido à carbonila (**Esquema 11**): formação de um intermediário tetraédrico (**etapas 3 a 6**) ou saída do fenolato concertada com o ataque nucleofílico (**etapas 7 e 8**). A partir dos estados de transição obtidos, foram calculados caminhos chegando (**etapas 5 e 7**) e saindo (**etapas 6 e 8**) de estados de transição. Não foi possível obter o estado de transição que seria correspondente à ciclização para o intermediário tetraédrico (**etapa 3**), já que as tentativas convergiram no estado de transição para a etapa concertada ou, fixando a distância de ligação C—OAr, em um perfil de aumento contínuo da energia.

No entanto, os valores de $\Delta G^\ddagger$ obtidos permitiram calcular a constante de velocidade de reação para cada um dos substituintes nos dois casos (**Tabela 13**) e a partir dessas foram obtidos os gráficos de Hammett para as etapas de eliminação do fenolato (**Figura 53**) e de formação concertada da 1,2-dioxetanodiona (**Figura 54**).⁴¹ Para a etapa de eliminação do fenolato foi obtido um valor de ρ de 2,08 enquanto para a etapa concertada se obteve um valor de ρ de 1,33, indicando que há formação de carga negativa no estado de transição em ambos os casos, sendo a maior formação de carga negativa no fenolato

observado na etapa em que ele é liberado. O valor obtido para a etapa de liberação do fenolato, que possui o maior $\Delta G^\ddagger$ calculado, é próximo ao obtido experimentalmente em resultados de nosso grupo de pesquisa,^{42,43} sendo uma evidência da formação de um intermediário tetraédrico nesse sistema.

Figura 53: Gráfico de Hammett obtido para a etapa de eliminação do fenolato (**etapa 5, Esquema 11**), com $\rho = 2,08$. Valores obtidos usando B3LYP/6-31+G(d).

Figura 54: Gráfico de Hammett obtido para a etapa de formação concertada da 1,2-dioxetanodiona (**etapa 7, Esquema 11**), com $\rho = 1,33$. Valores obtidos usando B3LYP/6-31+G(d).

Outra característica interessante dos estados de transição obtidos para cada um dos derivados perácidos estudados é a distância de ligação entre o carbono e o oxigênio peroxídico (C—OO, **Tabela 18**) e entre o carbono e o oxigênio do fenolato (C—OAr, **Tabela 18**), que podem ser indicativas de onde cada estado de transição se localiza em sua respectiva curva de energia potencial, de acordo com o postulado de Hammond.

Tabela 18: Distâncias de ligação C—OO e C—OAr (Å) obtidas para os estados de transição da eliminação do fenolato (**etapa 5, Esquema 11**) e concertado (**etapa 7, Esquema 11**).

Derivado	σ	Eliminação do fenolato		Concertado	
		d(C—OO)	d(C—OAr)	d(C—OO)	d(C—OAr)
- <i>m</i> -NO ₂	+0,71	1,45	2,02	1,63	1,56
- <i>m</i> -Cl	+0,37	1,44	2,04	1,64	1,55
- <i>p</i> -Cl	+0,23	1,44	2,04	1,65	1,54
-H	0,00	1,43	2,12	1,69	1,51
- <i>p</i> -CH ₃	-0,17	1,43	2,16	1,70	1,50
- <i>p</i> -OCH ₃	-0,27	1,43	2,11	1,71	1,50

Valores obtidos usando B3LYP/6-31+G(d).

As distâncias de ligação analisadas em cada caso mostram uma tendência coerente com o padrão de substituição, indicando que o efeito eletrônico é relevante para compreender se os estados de transição são mais precoces ou mais tardios. Curiosamente, a tendência da variação das distâncias de ligação no estado de transição com a substituição é exatamente oposta.

No entanto, para analisar adequadamente a precocidade ou tardança do estado de transição deve-se considerar a posição do estado de transição relativa à coordenada da reação. Para fazer isso podemos definir a ciclização desses compostos traçando diagramas de More O'Ferrall–Jencks⁴¹ considerando o caminho bimolecular proposto normalmente, B_{AC2} , e o caminho unimolecular hipotético de reação B_{AC1} , sendo o meio termo a saída do fenolato sincronizada com o ataque nucleofílico pelo hidroperóxido, para cada um dos derivados (**Figura 55**).

Todos os diagramas de More O'Ferrall–Jencks desenhados são quadriláteros irregulares, contrariamente aos diagramas quadrados que são desenhados normalmente, isso se deve ao fato de termos a geometria do intermediário tetraédrico e podermos localizá-lo precisamente em cada um dos diagramas. Por conta disso, todos estados de transição estudados estão fora dos diagramas, mostrando que os caminhos de reação não devem ser lineares, ou seja, a coordenada de reação sempre deve envolver a quebra e/ou formação de uma ou mais ligações ao mesmo tempo.

Figura 55: Diagramas de More O'Ferrall-Jencks desenhados para a decomposição de cada um dos derivados perácidos (a) $-m\text{-NO}_2$, b) $-m\text{-Cl}$, c) $-p\text{-Cl}$, d) $-H$, e) $-p\text{-CH}_3$ e f) $-p\text{-OCH}_3$ de ésteres oxálicos estudados e a posição dos estados de transição de eliminação do fenolato (círculo claro) e concertado (quadrado escuro).

Analisando o estado de transição da eliminação do fenolato, pode-se observar que para todos os derivados ele é tardio, estando mais próximo da região da 1,2-dioxetanodiona e do fenolato. Isso é condizente com o fato de estarmos analisando um processo endergônico (**Tabela 12**), de acordo com o postulado de Hammond. Também é interessante notar que quanto mais endergônico é o processo mais tardio é seu estado de transição, o que também é previsto por esse postulado. Por último, esse fenômeno pode ser previsto

pelas regras de ligações reagindo, que preveem que o estado de transição será mais precoce para um melhor grupo de partida.

No caso dos estados de transição concertados é interessante notar sua proximidade aos intermediários tetraédricos calculados, o que pode possivelmente mostrar que esses se localizam num mínimo raso de energia. É interessante notar que o efeito dos substituintes é bem menos pronunciado neste caso e os estados de transição estão localizados mais ou menos no mesmo lugar para todos derivados.

Pelo fato dos estados de transição concertados serem parecidos, a análise de suas energias parece ser bastante útil para se notar o efeito do substituinte. Essa pode ser feita comparando-se diretamente suas energias relativas obtidas (**Figura 56**). Foram também comparadas as energias relativas para os intermediários tetraédricos e para o estado de transição de eliminação do fenolato para os diferentes derivados perácidos estudados.

Figura 56: Energias relativas obtidas para os intermediários tetraédricos (esquerda), estados de transição de eliminação (centro) e concertado (direita) para cada um dos derivados estudados.

Comparando-se os efeitos de substituinte no estado de transição concertado, observa-se apenas um efeito modesto, com diferença relativa de apenas 2 kcal mol⁻¹ entre os substituintes com σ de Hammett mais distantes. Isso é uma evidência de que a formação de carga negativa no fenolato realmente não é muito significativa nesse estado de transição.

Pode-se notar também que nos três casos os substituintes retiradores de elétron são responsáveis pelos processos que liberam mais energia, sendo os derivados com substituintes *-m*-Cl e *-p*-Cl de comportamento bastante semelhante e o derivado *-m*-NO₂ o único que consegue produzir a 1,2-dioxetanodiona de maneira exergônica (produto no estado de transição concertado, **Figura 56**).

Por fim, ao se comparar os substituintes doadores de elétron, podemos observar que esses possuem os processos que consomem mais energia. Curiosamente, embora a formação dos estados de transição seja coerente com os valores de σ de Hammett, a formação dos produtos não é, já que as reações do derivado *-p*-CH₃ sempre são menos endergônicas que as do derivado *-H*, por exemplo. O derivado *-p*-OCH₃ é o melhor doador de elétrons e tipicamente se comporta como tal.

As etapas do sistema peroxioxalato foram estudadas detalhadamente, com destaque para aquelas que levam à formação do IAE do sistema, a 1,2-dioxetanodiona. Os gráficos de Hammett obtidos indicam um valor de ρ próximo ao observado experimentalmente. Também foram analisadas as distâncias de ligação relevantes na ciclização do derivado perácido e os gráficos de More O'Ferrall–Jencks traçados permitiram analisar as posições

relativas dos estados de transição para os substituintes estudados de acordo com o postulado de Hammond.

4.4.3. Estudo de ânions radicais de peróxidos cíclicos

A eficiência do mecanismo CIEEL deve estar relacionada ao potencial de ionização do ACT, a afinidade eletrônica dos peróxidos e a energia de ligação entre eles. Aqui foi estudado um ciclo de transferência de elétron e relaxamento (**Esquema 8**) para cinco peróxidos cíclicos (1,2-dioxetano, tetrametil-1,2-dioxetano, 1,2-dioxetanona, dimetil-1,2-dioxetanona e 1,2-dioxetanodiona) em fase gasosa e com solvatação por acetato de etila. Os valores obtidos (**Tabela 14**) não consideram a energia necessária para o doador perder um elétron, mas eles são úteis para observar a diferença entre as moléculas estudadas.

Pode-se observar que é aproximadamente 20 kcal mol^{-1} mais fácil doar um elétron para uma 1,2-dioxetanona em comparação com um 1,2-dioxetano e por volta de 30 kcal mol^{-1} mais fácil de doar ele para a 1,2-dioxetanodiona em relação a uma 1,2-dioxetanona. A inclusão de tolueno como solvente abaixa a energia envolvida para receber o elétron em aproximadamente 30 kcal mol^{-1} em todos os casos e 50 kcal mol^{-1} no caso da 1,2-dioxetanodiona, mostrando a importância do solvente no processo de transferência de elétron. Também se pode observar o efeito eletrônico de inclusão de grupos metila, que aumentam essa energia em aproximadamente 5 kcal mol^{-1} .

As mudanças observadas na geometria dos ânions radicais (**Figura 44**) podem ser facilmente racionalizadas olhando-se os orbitais antiligantes que recebem os elétrons. Nos 1,2-dioxetanos e 1,2-dioxetanonas o elétron vai para um orbital σ^* de uma ligação O—O (**Figura 57**), enfraquecendo essa ligação. Nos 1,2-dioxetanos esse enfraquecimento distorce o ângulo diedro e os

oxigênios permanecem relativamente próximos, enquanto nas 1,2-dioxetanonas apenas a distância de ligação aumenta, tornando a quebra de ligação irreversível e levando à formação dos produtos de decomposição depois que o elétron é devolvido. Interessantemente, o LUMO da 1,2-dioxetanodiona é o π^* da ligação C=O e, embora esta ligação fique mais fraca e a ligação C—C fique mais forte, a geometria da molécula não muda muito e quando o elétron é devolvido, a molécula retorna facilmente à geometria inicial.

Figura 57: SOMO dos ânions radicais de alguns peróxidos estudados: a) σ^* do 1,2-dioxetano, b) σ^* da 1,2-dioxetanona, c) π^* da 1,2-dioxetanodiona e d) σ^* da 1,2-dioxetanodiona.

O comportamento distinto das 1,2-dioxetanonas levou a um interesse na superfície dos ânions radicais, que tiveram a abertura da ligação O—O escaneadas e algumas geometrias otimizadas sem restrições. Estados de transição ligando os mínimos obtidos foram encontrados e a partir deles foram feitos cálculos de coordenada intrínseca de reação. As superfícies foram reveladas também com a doação de um elétron para uma molécula neutra ou retirada de um elétron de uma molécula carregada e a obtenção de um novo mínimo a partir do relaxamento da respectiva geometria.

Assim, foram obtidos caminhos de energia mínima para cada peróxido não substituído: 1,2-dioxetano (**Figura 58**), 1,2-dioxetanona (**Figura 59**) e 1,2-dioxetanodiona (**Figura 60**). Nesses caminhos as coordenadas negativas de reação representam o ciclo descrito na seção 3.4.3. (**Esquema 8**), enquanto as coordenadas positivas correspondem ao caminho de decomposição de cada peróxido.

Figura 58: Caminho de energia mínima para o 1,2-dioxetano não substituído obtido usando MP2/6-311++G(d,p). As coordenadas positivas indicam a decomposição do peróxido forçando o alongamento da ligação O—O. O caminho obtido é curto, pois o mínimo encontrado na superfície do ânion radical, quando o elétron adicional é retirado, relaxa para a estrutura inicial do 1,2-dioxetano.

Figura 59: Caminho de energia mínima para a 1,2-dioxetanona não substituída obtido usando MP2/6-311++G(d,p). Não há pontos na coordenada negativa porque o processo de troca de elétron (**Esquema 8**) leva à decomposição da 1,2-dioxetanona. O primeiro conjunto de coordenadas (0 a 11 uma^{1/2}-Bohr, aproximadamente) foi obtido na superfície do ânion radical e cada estrutura teve a energia da espécie neutra calculada, enquanto os pontos restantes foram obtidos na superfície neutra e cada estrutura teve a energia de sua espécie ânion radical calculada.

Figura 60: Caminho de energia mínima para a 1,2-dioxetanodiona obtido usando MP2/6-311++G(d,p). As coordenadas positivas indicam a decomposição do peróxido forçando o alongamento da ligação O—O. Os conjuntos de coordenadas foram obtidos na superfície neutra e cada estrutura teve a energia de sua espécie ânion radical calculada. As estruturas faltantes (acima de 8,5 uma^{1/2}-Bohr, aproximadamente) não puderam ser obtidas por falta de um mínimo identificável em uma das superfícies. O segundo conjunto de coordenadas foi arbitrariamente colocado em 10 uma^{1/2}-Bohr, pois representa a etapa final de decomposição da 1,2-dioxetanodiona, a formação de duas moléculas de dióxido de carbono.

O caminho para o 1,2-dioxetano (**Figura 58**) é o menor obtido, já que ambas as superfícies neutra e do ânion radical apresentam a tendência de voltar para as mesmas estruturas, antes de atingir o estado de transição da quebra da ligação O—O. Isso pode ser uma evidência de por que esse não interage eficientemente com ACTs.

O caminho de reação da 1,2-dioxetanona (**Figura 59**) indica que há uma barreira na superfície de decomposição da molécula neutra, mas não na superfície do ânion radical. O primeiro cruzamento observado marca a região em que o ânion radical passa a ser mais estável que a molécula neutra e, a

partir desse momento, receber um elétron faria a molécula neutra evitar a barreira correspondente à quebra da ligação O—O. Então, quando a ligação C—C começa a quebrar, há um segundo cruzamento, indicação de que a retrotransferência do elétron agora é o caminho mais favorável, como previsto pelo mecanismo CIEEL, formando os produtos de decomposição no estado fundamental.

Por último, o resultado obtido para a 1,2-dioxetanodiona (**Figura 60**) mostra barreiras nas duas curvas, então a transferência de elétron não oferece a possibilidade de um caminho sem barreira energética, como observado para a 1,2-dioxetanona. No entanto, o mínimo por volta de 4 uma^{1/2}-Bohr corresponde a uma estrutura em que o elétron está no orbital σ^* e é muito mais estável ($\approx 60 \text{ kcal mol}^{-1}$) que o mínimo em que o elétron está no orbital π^* da molécula, onde ele é melhor alojado no início, como discutido anteriormente. Interessantemente, se esta estrutura em 4 uma^{1/2}-Bohr perder um elétron, relaxará para uma estrutura neutra simétrica similar ao ânion oxalato, que foi detectada experimentalmente nessa reação.⁴⁴

O estudo dos ânions radicais de peróxidos cíclicos permite inferir informações interessantes acerca dos efeitos eletrônicos que influenciam no processo de recebimento de elétron por esses peróxidos. Também podem ser obtidas informações interessantes com o aumento da ligação O—O nesses ânions radicais, mostrando que o recebimento de um elétron pode fornecer um caminho de decomposição para a 1,2-dioxetanona que evita barreiras energéticas adicionais.

4.4.4. Estudo dos complexos de transferência de carga formados entre peróxidos cíclicos e naftaleno

As geometrias obtidas (**Figura 46**) para os complexos de transferência de carga estudados (**Figura 45**) foram empilhadas, como reportado anteriormente na literatura para complexos de transferência de carga similares com naftaleno.⁴⁵ Para averiguar se esse era realmente o caso, foram testadas outras geometrias iniciais, mas todas terminaram tendo a mesma energia ou convergindo para a mesma estrutura empilhada. Os complexos com derivados metilados foram otimizados com sucesso também, mesmo que seu tamanho fosse quase proibitivo para o nível de teoria empregado.

As distâncias intermoleculares obtidas entre naftaleno e os anéis peroxídicos de quatro membros de cada peróxido (**Tabela 15**) mostram que com aumento da planaridade do composto e a adição dos orbitais π de cada ligação C=O a interação observada entre as moléculas aumenta. A inclusão dos grupos metila aumenta a distância entre as moléculas e distorce grandemente o empilhamento dos complexos, devido a impedimentos estéricos.

A inclusão da correção de counterpoise é essencial para obtenção de valores confiáveis de energias de ligação entre os complexos, já que esses certamente são afetados pelo erro de superposição de base atômica. Sem esta correção as energias foram superestimadas em duas ou três vezes e foram observadas discrepâncias nos complexos com derivados metilados, com resultados que sugeriam que esses seriam mais estáveis que os complexos com derivados não substituídos. A única limitação do método é que esse é

incompatível com solvatação, então as energias calculadas são apresentadas apenas em fase gasosa.

Embora os valores obtidos para energia de ligação (**Tabela 15**) mostrem que a formação dos complexos com moléculas mais planares seja mais favorável, essa diferença é muito pequena para explicar a grande diferença em reatividade observada em cada caso, particularmente naqueles das moléculas não substituídas, que estão todas por volta de 1 kcal mol^{-1} entre si. A inclusão de grupos metila diminui a planaridade dos sistemas e também sua energia de ligação, embora novamente por uma pequena quantidade. No entanto, se pode esperar que para derivados ainda maiores essas diferenças sejam mais significativas.

Há, como se poderia esperar, alguma correlação entre as energias de ligação e as distâncias intermoleculares nos complexos. Isso pode ser mais bem observado nos complexos metilados, já que a adição de grupos metila aumenta o tamanho do peróxido, distorcendo o empilhamento dos complexos e fazendo a sobreposição dos orbitais das moléculas menor, diminuindo as energias de ligação e aumentando a distância intermolecular de forma mais sensível.

Nos cálculos sobre o comportamento dos estados relevantes para quimiluminescência nos complexos com 1,2-dioxetano (**Figura 47**), 1,2-dioxetanona (**Figura 48**) e 1,2-dioxetanodiona (**Figura 49**) pode ser observado que o estado fundamental possui uma tendência de aumento contínuo, provavelmente refletindo que a coordenada analisada não é a mais importante durante todo o caminho de reação, particularmente em maiores distâncias de ligação O—O.

Quando a ligação O—O é aumentada, a superfície de camada fechada aumenta em energia ao mesmo tempo em que a diminuição na energia do orbital σ^* do peróxido faz a energia dos outros estados analisados diminuir, indicando que a abertura dessa ligação será o processo mais importante para o caminho quimiluminescente de reação, seja ele intra ($n \rightarrow \sigma^*$) ou intermolecular ($\pi \rightarrow \sigma^*$), tornando os estados excitados relevantes mais acessíveis.

É interessante notar que a forma e as energias relativas dos estados de camada fechada e $n \rightarrow \sigma^*$ são muito semelhantes nos três casos, enquanto há uma grande diferença na energia do estado $\pi \rightarrow \sigma^*$ em cada caso. Para o complexo NAF—Ano, a transição intermolecular está pelo menos 80 kcal mol^{-1} acima da transição intramolecular, enquanto para o complexo NAF—Ona essa diferença cai para por volta de 40 kcal mol^{-1} e para o complexo NAF—Diona os estados são quase degenerados, com o estado intermolecular sendo ligeiramente mais estável.

Essa mudança na energia do estado $\pi \rightarrow \sigma^*$ pode ser relacionada ao efeito eletrônico do aumento no número de carbonilas na série de peróxidos. O efeito indutivo retirador de elétrons dos átomos de oxigênio diminui a energia do orbital σ^* da ligação O—O, enquanto a energia do orbital π do naftaleno permanece constante. Esse efeito é observado de maneira tão pronunciada apenas nesse estado porque ele possui influência semelhante em todos os orbitais do peróxido, mantendo as energias dos estados $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $n \rightarrow \sigma^*$ similares durante toda a série.

Assim, as energias relativas dos três estados eletrônicos ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$) investigados para os complexos de transferência de carga entre naftaleno e esses peróxidos cíclicos claramente fornecem uma evidência

teórica para a diferença de reatividade observada entre esses compostos. No caso do 1,2-dioxetano, as superfícies de energia potencial possuem grande diferença de energia entre elas e o único caminho possível é a decomposição unimolecular ($n \rightarrow \sigma^*$), enquanto no caso da 1,2-dioxetanona a diferença de energia entre os estados $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$ é muito menor, embora ainda significativa, explicando a possibilidade da ocorrência de catálise por transferência de elétron e sua baixa eficiência, como observado experimentalmente.^{5,8,46} Finalmente, para o sistema da 1,2-dioxetanodiona as superfícies dos estados $n \rightarrow \sigma^*$ e $\pi \rightarrow \sigma^*$ são praticamente degeneradas, sugerindo uma alta probabilidade da ocorrência da transferência de elétron do naftaleno para o peróxido, como proposto pelo mecanismo CIEEL.

Assim, esta é a primeira evidência direta que explica a maior reatividade e eficiência na emissão de luz do intermediário de alta energia do sistema peroxioxalato, a 1,2-dioxetanodiona, na interação com ativadores adequados, em comparação com essa mesma interação para 1,2-dioxetanos e 1,2-dioxetanonas, como observado experimentalmente.^{1,9,47}

5. Conclusão

Para compreender a alta eficiência do sistema peroxioxalato em relação à quimiexcitação bimolecular de outros peróxidos semelhantes foram feitos estudos experimentais empregando naftaleno como ativador. Nesses experimentos há dependência da constante de velocidade observada apenas com a $[H_2O_2]$ e a $[IMI-H]$, tendo sido proposto um mecanismo com uma etapa determinante de velocidade termolecular, com participação de ambas as moléculas.

Foram realizados cálculos de algumas propriedades de complexos de transferência de carga entre esse ativador e três peróxidos cíclicos: 1,2-dioxetano, 1,2-dioxetanona e 1,2-dioxetanodiona. As geometrias obtidas foram empilhadas e o aumento no número de carbonos sp^2 favorece esse empilhamento, enquanto a inclusão de grupos volumosos o desfavorece. Os valores de energia de ligação obtidos são muito próximos, não sendo o bastante para explicar a diferença de reatividade entre os compostos. Uma diferença muito maior é observada no estudo dos estados excitados importantes para quimiluminescência: neste caso a adição das ligações $C=O$ leva a uma grande diferença na energia do estado de transferência de carga, tornando-o mais acessível na 1,2-dioxetanodiona, condizente com os resultados experimentais.

No estudo dos ânions radicais desses peróxidos foi estudado um ciclo de transferência de elétron para cada um deles, em que se observou um efeito eletrônico semelhante, sendo menor a energia necessária para transferir um elétron para a 1,2-dioxetanodiona. Interessantemente, descobriu-se que o LUMO dessa molécula é um orbital π^* da ligação $C=O$, diferentemente do

orbital σ^* da ligação O—O observado nas outras. Foram obtidos também caminhos de reação para a decomposição destes ânions radicais, em que se observa que para a 1,2-dioxetanona um processo de transferência de elétron pode oferecer um caminho sem barreira para esse processo, semelhante ao previsto pelo mecanismo CIEEL.

Não foi possível usar o sistema peroxioxalato para obter informação sobre a decomposição induzida de fenolatos, já que a reação era muito rápida e pouco reprodutível nas condições reacionais em que esses poderiam ser usados como ativadores. No entanto, se conseguiu caracterizar um sistema usando DBU como catalisador, apesar de todas as complicações observadas. A partir dos valores obtidos para a dependência da constante de velocidade observada com a [DBU] e a [H₂O₂], foi proposto um mecanismo para essa interação, envolvendo um pré-equilíbrio rápido entre essas moléculas e ataque direto do ânion hidroperóxido ao éster oxálico.

Nos experimentos de adição retardada de ativador para caracterizar estruturalmente o intermediário de alta energia dessa reação se pôde caracterizar o sistema e obter constantes de velocidade para algumas etapas do mecanismo CIEEL. Infelizmente, no entanto, não se observou um pico que poderia ser atribuído ao intermediário de alta energia esperado no sistema.

Por último, foram investigadas as etapas de reação do sistema que levam à produção desse intermediário, sendo verificado que todas as etapas são exotérmicas, exceto a formação do anel de quatro membros. Este passo foi estudado em detalhe, sendo proposto um mecanismo tipo B_{AC}2. O valor de ρ de Hammett obtido em uma das etapas está condizente com o observado experimentalmente, indicando que esta pode ser a etapa lenta da reação.

6. Materiais e métodos

6.1. Materiais

6.1.1. Reagentes

Acetato de sódio (Merck), ácido acético glacial (Merck), ácido etilenodiaminotetraacético dissódico (EDTA, Vetec), benzofenona (Velsicol), clorofórmio (Synth, grau P. A.), 1,8-diazabicycloundec-eno (DBU, Sigma-Aldrich), 9,10-difenilantraceno (DPA, Aldrich), 2,6-dimetilpiridina (lutidina, LUT, Aldrich), 2,4-dinitrofenol (DNP, Aldrich), etanol (Synth, 96°GL, utilizado na lavagem de vidrarias), hexano (Synth, P. A.), *o*-, *m*- e *p*-hidroxibenzaldeído (*o*-, *m*-, e *p*-HBA, todos Aldrich), *m*-hidroxibenzoato de metila (*m*-HBM, Aldrich, 99%), hidróxido de potássio (Synth), imidazol (IMI-H, Sigma, 99+% por titulação, branco de fluorescência, $\leq 0,005\%$ β -NADH), iodeto de potássio (Merck), naftaleno (NAF, Merck), oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) (DNPO, Aldrich), peroxidase de raiz forte HRP-VI (Sigma, *hydrogen-peroxidase oxidoreductase*, EC 1.11.1.7, tipo VI-A, de raiz forte), sódio metálico, (Fluka), tolueno (Synth, P. A.), 2,4,6-triclorofenol (TCP, Aldrich), trietilamina (TEA, Synth) e 2,4,6-trimetilpiridina (colidina, COL, Aldrich) foram utilizados como recebidos.

Cloreto de cálcio (Synth), peneira molecular 4 Å (Sigma-Aldrich) e sulfato de magnésio (Synth) foram ativados em um forno à vácuo a 1 mmHg e 180 °C por 72 h.

Cloreto de oxalila (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) foi destilado (PE = 63,5 °C)³³ sob atmosfera inerte, recolhendo-se as frações que destilaram a 60 °C.

Oxalato de bis(4-metoxifenila) (PMPO) foi sintetizado de acordo com procedimento da literatura.¹⁴ Oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO, Aldrich) foi recristalizado de uma mistura 14:5 de clorofórmio:hexano, obtendo-se cristais incolores em rendimento de aproximadamente 60%.

Soluções estoque de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foram preparadas a partir de uma solução 60% em água (Solvay Peróxidos do Brasil Ltda.).

6.1.2. Solventes

Acetatos de metila (Sigma-Aldrich) ou etila (Synth) foram agitados com CaCl₂ ou MgSO₄ durante a noite e filtrados no dia seguinte. Foram colocados em agitação com EDTA durante 1 h, filtrados, agitados com KOH em banho de gelo por 40 min e posteriormente filtrados e destilados, sendo conservados sob peneira molecular 4 Å durante a noite. No dia seguinte foram filtrados novamente e destilados em aparelhagem grande de peneira molecular 4 Å sob gás inerte.

1,2-Dimetoxietano (Aldrich, 99,5%) foi refluxado e destilado de fios de sódio metálico na presença de benzofenona.

6.2. Equipamentos

6.2.1. Espectrofotometria UV-Vis

Espectros de absorção de luz na região do ultravioleta e do visível foram obtidos em um espectrofotômetro Varian Cary 50 Probe, no modo espectro, com espaço para até dezoito cubetas e termoestatizado por um banho Varian Cary PCB 150 a 25,0 ± 0,5 °C.

6.2.2. Medidas de emissão de luz

Ensaio cinético de medição da luz emitida por uma reação foram realizados em um espectrofluorímetro Varian Eclipse, com agitação magnética e operando com cela termostaticada por um banho Varian Cary PCB 150 a $25,0 \pm 0,5$ °C, sendo sua sensibilidade regulada variando-se a voltagem da fotomultiplicadora e a fenda de emissão. Para sistemas que emitem uma baixa intensidade de luz foram realizadas medidas em um luminômetro Berthold Sirius, que não possui ajuste de sensibilidade.

6.2.3. Espectrometria de massas

Ensaio de espectrometria de massas foram realizados em um espectrômetro Amazon Speed ETD da Bruker, com capilaridade 4500 V, nebulizador em 27 psi, fluxo de gás 7 L min^{-1} e temperatura 300 °C.

6.3. Procedimentos de rotina

6.3.1. Preparação de solução tampão HAc/Ac⁻ pH 3,8

Tampão ácido acético/acetato de sódio pH 3,8 foi feito com adição de uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de sódio a uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético, acompanhando-se o pH em um pHmetro Corning 430 (calibrado com soluções padrão pH 4,0, 7,0 e 10,0). Ao se atingir pH 3,8 a solução tampão foi completada para um litro com água destilada.

6.3.2. Preparação de solução estoque de H₂O₂

Soluções estoque de peróxido de hidrogênio para uso em ensaios cinéticos foram preparadas pela diluição de aproximadamente 1 mL de solução 60% de peróxido de hidrogênio em água em aproximadamente 20 mL do

solvente adequado. Adicionou-se então sulfato de magnésio para secar a solução e esta foi deixada em repouso por pelo menos oito horas a 4 °C, sendo posteriormente filtrada e armazenada a 4 °C até a utilização nos experimentos.

6.3.3. Ensaio iodométrico

A medida exata da concentração das soluções estoque de peróxido de hidrogênio (por volta de 1 mol L⁻¹) foi feita com o ensaio iodométrico.⁴⁸ Em uma cubeta de quartzo de absorção com volume de 3 mL e caminho ótico de 1 cm, foram adicionados 2,985 mL de uma solução de iodeto de potássio (0,05 mol L⁻¹ em tampão HAc/Ac pH 3,8), 10 µL de uma solução aquosa de HRP-VI (1 mg mL⁻¹) e se registrou a linha base desta cubeta. Foram adicionados então 5 µL da solução estoque de peróxido de hidrogênio, diluída previamente cem vezes. Após agitação, se registrou o espectro de absorção da solução e, pelo valor da absorbância em 353 nm (λ_{max} de absorção do ânion triiodeto, $\varepsilon = 25500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pode se obter diretamente a [H₂O₂] da solução estoque. Para melhorar a confiabilidade do resultado, esse experimento foi repetido em quintuplicata.

6.3.4. Análise e ajustes matemáticos

As curvas obtidas nos ensaios cinéticos foram ajustadas com uma equação de decaimento mono exponencial (**Equação 5**), envolvendo a linha base (y_0), o fator pré-exponencial (A_1) e a constante de velocidade da reação (k_1).

$$y = y_0 + A_1 e^{(-k_1 x)} \quad \text{Equação 5}$$

6.4. Ensaios de absorção de luz

A obtenção de espectros de absorção foi feita usando cubetas de quartzo de absorção com volume de 3 mL e caminho ótico de 1 cm. Em uma cubeta foi adicionada quantidade de acetato de etila ou 1,2-dimetoxietano necessária, calculada anteriormente, para atingir volume final de 3 mL e foi obtido o branco. Após isso foram adicionadas quantidades específicas dos reagentes ou misturas reacionais cujos espectros eram desejados e foram obtidos os respectivos espectros. Os volumes utilizados foram transferidos com o auxílio de pipetas graduadas e microseringas de injeção. As cubetas foram lavadas com etanol e secas sob fluxo de ar, quando se utilizou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos grandes as cubetas foram lavadas também com tolueno. Todas as soluções utilizadas foram preparadas no dia do experimento, exceto a solução estoque de peróxido de hidrogênio. Todas as medidas foram realizadas em pelo menos três réplicas.

6.5. Ensaios cinéticos de emissão de luz

6.5.1. Procedimento geral para os ensaios cinéticos do sistema peroxioxalato com ativador mais simples eletronicamente

Em um tubo de vidro de boro silicato, foi adicionada uma quantidade de acetato de etila calculada anteriormente para atingir um volume final de 3 mL, peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]_{\text{padrão}} = 10 \text{ mmol L}^{-1}$), imidazol ($[IMI-H]_{\text{padrão}} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$) e naftaleno ($[NAF]_{\text{padrão}} = 1,7 \text{ mmol L}^{-1}$). O tubo foi colocado no luminômetro e se iniciou a aquisição. Foi então adicionado, no escuro, oxalato de bis(2,4-dinitrofenila) ($[DNPO]_{\text{padrão}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) e registrou-se a emissão de luz da reação. Os volumes necessários foram transferidos com pipetas

graduadas e microseringas de injeção. Os tubos foram lavados com etanol e secos sob fluxo de ar. As soluções utilizadas foram preparadas no dia do experimento, exceto a solução estoque de peróxido de hidrogênio. Todas as medidas foram realizadas em pelo menos três réplicas.

6.5.2. Procedimento geral para os ensaios cinéticos do sistema peroxioxalato com base forte não nucleofílica

Em uma cubeta de quartzo de emissão de volume máximo 3 mL foi adicionada a quantidade de 1,2-dimetoxietano adequada para completar o volume a 3 mL, peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{padrão}} = 10 \text{ mmol L}^{-1}$), 1,8-diazabicycloundec-7-eno ($[\text{DBU}]_{\text{padrão}} = 0,25 \text{ mmol L}^{-1}$) e 9,10-difenilantraceno ($[\text{DPA}]_{\text{padrão}} = 0,17 \text{ mmol L}^{-1}$). A cubeta foi colocada no fluorímetro e a aquisição foi iniciada. No escuro foram adicionados o oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) ou de bis(4-metoxifenila) ($[\text{TCPO}]_{\text{padrão}} = [\text{PMPO}]_{\text{padrão}} = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$). Os volumes usados foram medidos em pipetas graduadas e microseringas de injeção. As cubetas foram lavadas com etanol e tolueno e secas sob fluxo de ar. Todas as soluções utilizadas foram preparadas no mesmo dia do experimento, exceto a solução estoque de peróxido de hidrogênio. Todas as medidas foram realizadas em pelo menos três réplicas.

6.5.3. Procedimento geral para os ensaios cinéticos do sistema peroxioxalato com adição retardada de ativador em acetato de metila

Em uma cubeta de quartzo de emissão de volume máximo 3 mL foi adicionada uma quantidade de acetato de metila para atingir o volume final de 2 mL, peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{padrão}} = 4 \text{ mmol L}^{-1}$), cloreto de oxalila ($[\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2]_{\text{padrão}} = 1 \text{ mmol L}^{-1}$) e iniciada a aquisição. Após certo tempo de

retardo (padrão = 100 s) foi adicionado no escuro 9,10-difenilantraceno ($[DPA]_{\text{padrão}} = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$), observando-se o flash de luz característico do sistema. Experimentos com “retardo de 0 s” foram feitos com adição inicial de acetato de metila, H_2O_2 e DPA, início da aquisição e adição de $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ no escuro. Os volumes adequados foram medidos em microseringas de injeção e pipetas graduadas. As cubetas foram lavadas com etanol e tolueno e secas sob fluxo de ar. As soluções utilizadas foram preparadas no mesmo dia do experimento, exceto a solução estoque de peróxido de hidrogênio. Todas as medidas foram realizadas em pelo menos três réplicas. A intensidade de emissão obtida foi normalizada com o fator de calibração da fotomultiplicadora, calculado com o padrão luminol, conforme descrito por nosso grupo de pesquisa.⁵

6.6. Ensaio de detecção de massas

6.6.1. Tentativa de detecção direta do intermediário de alta energia do sistema peroxioxalato

Para efeito de controle foram realizados testes de retardo na injeção de ativador no sistema peroxioxalato no início e final dos experimentos, com protocolo descrito no item anterior. Os experimentos de espectrometria de massas foram efetuados no modo ESI+, com injeção de acetato de metila puro, com injeção da solução de cloreto de oxalila em acetato de metila e injeção direta da mistura reacional. As injeções foram realizadas com microseringas de injeção e as soluções utilizadas foram preparadas no mesmo dia do experimento.

6.7. Métodos teóricos

6.7.1. Detalhes computacionais

Todos os cálculos descritos nos itens a seguir foram feitos utilizando o programa Gaussian 09,⁴⁹ exceto pelos cálculos utilizando métodos multiconfiguracionais (CASSCF/CASPT2) para os quais foi utilizado o programa Molcas 8.0.⁵⁰ Foram obtidas as frequências de todas as estruturas otimizadas, para confirmar se estas correspondiam a mínimos (zero frequências negativas) ou máximos (apenas uma frequência negativa) na superfície de energia potencial. Solvatação foi levada em conta utilizando o modelo do contínuo polarizável com formalismo integral de equações (IEFPCM) e termos do modelo de solvatação baseado em densidade.^{51,52}

6.7.2. Etapas do sistema peroxioxalato

Esses cálculos foram realizados empregando a teoria do funcional de densidade, com os funcionais híbridos de Truhlar e Zhao (M06 e M06-2X), que apresentam bom desempenho na descrição da termoquímica, barreiras de energia, interações não covalentes e cinética de reações,²⁵ e base atômica 6-311+g(d,p)⁵³ em fase gasosa e em acetato de etila.

6.7.3. Ciclização de derivados perácidos de ésteres oxálicos

Esses cálculos foram feitos usando DFT com os funcionais de Becke com três parâmetros e correção de Lee, Young e Parr (B3LYP),²⁶⁻²⁸ sua versão com correção para interações de longa distância (CAM-B3LYP)²⁹ e também um funcional híbrido de Truhlar e Zhao (M06),²⁵ além de usar a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2),³⁰ em todos os casos com base atômica 6-31+g(d).⁵⁴ Estados de transição foram simulados a partir

dos respectivos produtos e reagentes com o método quasi-newtoniano síncrono guiado por trânsito.⁵⁵ Para cálculo das reações de desprotonação dos derivados estudados, utilizou-se uma reação isodésmica empregando o ácido perbenzoico ($pK_a = 7,64$)⁵⁶ como padrão.⁵⁷

6.7.4. Estudo de ânions radicais de peróxidos cíclicos

Cálculos de energia e a otimização das geometrias dos peróxidos cíclicos utilizados, inclusive os derivados metilados e todos os ânions radicais envolvidos, foram feitas usando a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e base atômica 6-31++g(d,p).^{30,54} Também foram realizados cálculos de coordenada intrínseca de reação nas superfícies neutra e ânion radical de cada peróxido. Para isso foram estudados os alongamentos das ligações peroxídicas dos ânions radicais e algumas dessas estruturas foram otimizadas sem restrições, chegando a alguns mínimos de energia. Então foram obtidos estados de transição juntando esses mínimos, que serviram de estrutura inicial para o cálculo de coordenada intrínseca de reação. Também foram realizadas interpolações entre as superfícies neutra e ânion radical em diversos pontos da curva, auxiliando a obtenção de perfis de decomposição dos peróxidos.

6.7.5. Estudo dos complexos de transferência de carga formados entre peróxidos cíclicos e naftaleno

Naftaleno e os complexos de transferência de carga envolvendo todos os peróxidos foram otimizados usando MP2 e base atômica 6-31++g(d,p),^{30,54} Os valores de energia de ligação de todos os complexos foram calculados pela subtração da energia das moléculas isoladas da energia do seu respectivo complexo, levando em consideração o erro de superposição de base atômica.⁵⁸

As energias de transição dos complexos foram obtidas usando métodos multiconfiguracionais, como o de campo auto consistente com espaço ativo completo normalizado por estado (SA-CASSCF).²¹ O espaço ativo escolhido para o complexo entre naftaleno e o 1,2-dioxetano foram 4 orbitais π/π^* do naftaleno, 2 orbitais n dos oxigênios e 2 orbitais σ/σ^* da ligação O—O, totalizando 10 elétrons em 8 orbitais. Para o complexo com a 1,2-dioxetanona foram incluídos 2 orbitais π/π^* da ligação C=O, aumentando o sistema para 12 elétrons em 10 orbitais. Para o complexo com a 1,2-dioxetanodiona foram também incluídos os 2 orbitais π/π^* da outra ligação C=O, aumentando o espaço ativo para 14 elétrons em 12 orbitais. No complexo com o 1,2-dioxetano foram analisados 60 estados, enquanto para os outros foram analisados 30. Nesses cálculos foi usada a base atômica consistente para correlações triplo zeta relativística de orbitais naturais atômicos⁵⁹ e correlação dinâmica de elétrons foi incluída usando a teoria de perturbação de segunda ordem com espaço ativo completo (CASPT2), num procedimento chamado SA-CASSCF/CASPT2.³⁵

7. Referências Bibliográficas

-
- ¹ Baader, W. J., Stevani, C. V., Bastos, E. L.; "Chemiluminescence of organic peroxides". In Patai's Chemistry of Functional Groups, The Chemistry of Peroxides vol. 2; John Wiley & Sons, Ltd., 2006, 1211–1278.
- ² Lechtken, P., Turro, N. J.; "Peroxyoxalate chemiluminescence. Chemiexcitation of high-energy excited states in acceptor molecules". *Mol. Photochem.* **6**, 1974, 95–99.
- ³ Bartoloni, F. H., Bastos, E. L., 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., Baader W. J.; "Luz: um raro produto de reação". *Quim. Nova* **34**, 2011, 544–554.
- ⁴ Marcus, R. A.; "On the theory of chemiluminescent electron-transfer reactions". *J. Chem. Phys.* **43**, 1965, 2654–2657.
- ⁵ Augusto, F. A., Souza, G. A., Souza Junior, S. P., Khalid, M., Baader, W. J.; "Efficiency of electron transfer initiated chemiluminescence". *Photochem. Photobiol.* **89**, 2013, 1299–1317.
- ⁶ Schmidt, S. P., Schuster, G. B.; "Dioxetanone chemiluminescence by the chemically initiated electron exchange pathway. Efficient generation of excited singlet states". *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1978, 1966–1968.
- ⁷ Koo, J.-A., Schmidt, S. P., Schuster, G. B.; "Bioluminescence of the firefly: key steps in the formation of the electronically excited state for model systems". *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **75**, 1978, 30–33.
- ⁸ Oliveira, M. A., Bartoloni, F. H., Augusto, F. A., Ciscato, L. F. M. L., Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Revision of singlet quantum yields in the catalyzed decomposition of cyclic peroxides". *J. Org. Chem.* **77**, 2012, 10537–10544.
- ⁹ Ciscato, L. F. M. L., Bartoloni, F. H., Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Direct kinetic observation of the chemiexcitation step in peroxyoxalate chemiluminescence". *J. Org. Chem.* **74**, 2009, 8974–8979.
- ¹⁰ Ciscato, L. F. M. L., Augusto, F. A., Weiss, D., Bartoloni, F. H., Albrecht, S., Brandl, H., Zimmermann, T., Baader, W. J.; "The chemiluminescent peroxyoxalate system: state of the art almost 50 years from its discovery". *ARKIVOC*, 2012, 391–430.
- ¹¹ Stevani, C. V., Lima, D. F., Toscano, V. G., Baader, W. J.; "A kinetic study on the peroxyoxalate reaction: imidazol as nucleophilic catalyst". *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1996, 989–995.
- ¹² Silva, S. M., Casallanovo, F., Oyamaguchi, K. H., Ciscato, L. F. M. L., Stevani, C. V., Baader, W. J.; "Kinetic studies on the peroxyoxalate chemiluminescence reaction: determination of the cyclization rate constant". *Luminescence* **17**, 2002, 313–320.
- ¹³ Chandross, E. A.; "A new chemiluminescent system". *Tetrahedron Lett.* **4**, 1963, 761–765.
- ¹⁴ Rauhut, M. M., Bollyky, L. J., Roberts, B. G., Loy, M., Whitman, R. H., Iannotta, A. V., Semsel, A. M., Clarke, R. A.; "Chemiluminescence from reactions of electronegatively substituted aryl oxalates with hydrogen peroxide and fluorescent compounds". *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1967, 6515–6522.
- ¹⁵ Schaap, A. P., Gagnon, S. D.; "Chemiluminescence from a phenoxide-substituted 1,2-dioxetane: a model for firefly bioluminescence". *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1982, 3504–3506.

-
- ¹⁶ Nery, A. L. P., Röpke, S., Catalani, L. H., Baader, W. J.; "Fluoride-triggered decomposition of m-sililoxyphenyl-substituted dioxetanes by an intramolecular electron transfer (CIEEL) mechanism". *Tetrahedron Lett.* **40**, 1999, 2443–2446.
- ¹⁷ Nery, A. L. P., Weiss, D., Catalani, L. H., Baader, W. J.; "Studies on the intramolecular electron transfer catalyzed thermolysis of 1,2-dioxetanes". *Tetrahedron* **56**, 2000, 5317–5327.
- ¹⁸ Adam, W., Reinhardt, D., Saha-Möller, C. R.; "From the firefly bioluminescence to the dioxetane-based (AMPPD) chemiluminescence immunoassay: a retroanalysis". *Analyst* **121**, 1996, 1527–1531.
- ¹⁹ McCapra, F.; "Charge transfer dioxetanes - a simple rationalisation". *Tetrahedron Lett.* **34**, 1993, 6941–6944.
- ²⁰ Crawford, T. D., Schaefer III, H. F.; "An introduction to coupled cluster theory for computational chemists". In *Reviews in computational chemistry*, volume 14; Wiley-VCH, 2000, 33–136.
- ²¹ Roos, B. O., Taylor, P. R., Siegbahn, P. E. M.; "A complete active space SCF method (CASSCF) using a density-matrix formulated super-CI approach". *Chem. Phys.* **48**, 1980, 157–173.
- ²² De Vico, L., Liu, Y.-J., Krogh, J. W., Lindh, R.; "Chemiluminescence of 1,2-dioxetane. Reaction mechanism uncovered". *J. Phys. Chem. A* **111**, 2007, 8013–8019.
- ²³ Liu, F., Liu, Y., De Vico, L., Lindh, R.; "Theoretical study of the chemiluminescent decomposition of dioxetanone". *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2009, 6181–6188.
- ²⁴ Yue, L., Liu, Y.-J.; "Mechanism of AMPPD chemiluminescence in a different voice". *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2013, 2300–2312.
- ²⁵ Zhao, Y., Truhlar, D. G.; "The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals". *Theor. Chem. Acc.* **120**, 2008, 215–241.
- ²⁶ Becke, A. D.; "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A* **38**, 1988, 3098–3100.
- ²⁷ Lee, C., Yang, W., Parr, R. G.; "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B* **37**, 1988, 785–789.
- ²⁸ Becke, A. D.; "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.* **98**, 1993, 5468–5652.
- ²⁹ Yanai, T., Tew, D. P., Handy, N. C.; "A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)". *Chem. Phys. Lett.* **393**, 2004, 51–57.
- ³⁰ Head-Gordon, M., Pople, J. A., Frisch, M. J.; "MP2 energy evaluation by direct methods". *Chem. Phys. Lett.* **153**, 1988, 503–506.
- ³¹ Hammett, L. P.; "The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives". *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1937, 96–103.
- ³² Eyring, H.; "The activated complex in chemical reactions". *J. Chem. Phys.* **3**, 1935, 107–115.
- ³³ CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th edition, Internet Version 2016. Haynes, W. M., Editor-in-chief.

- ³⁴ Hammett, L. P.; "The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives". *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 1937, 96–103.
- ³⁵ Andersson, K., Malmqvist, P.-Å., Roos, B. O., Sadlej, A. J., Wolinski, K.; "Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function". *J. Phys. Chem.* **94**, 1990, 5483–5488.
- ³⁶ Murov, S. L., Carmichael, I., Hug, G. L.; "Handbook of photochemistry", 2^a edição, Marcel Dekker, New York, 1993.
- ³⁷ McGrier, P. L., Solntsev, K. M., Miao, S., Tolbert, L. M., Miranda, O. R., Rotello, V. M., Bunz, U. H. F.; "Hydroxycruciforms: amine-responsive fluorophores". *Chem. Eur. J.* **14**, 2008, 4503–4510.
- ³⁸ Chrystiuk, E., Williams, A.; "A single transition state in the transfer of the methoxycarbonyl group between isoquinoline and substituted pyridines in aqueous solution". *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 1987, 3040–3046.
- ³⁹ Lente, G., Espenson, J. H.; "A kinetic study of the early steps in the oxidation of chlorophenols by hydrogen peroxide catalyzed by a water-soluble iron(III) porphyrin". *New J. Chem.* **28**, 2004, 847–852.
- ⁴⁰ Castro, E. A., Arellano, D., Pavez, P., Santos, J. G.; "Kinetic study of the phenolysis of O-methyl and O-phenyl O-2,4-dinitrophenyl thiocarbonates and O-ethyl 2,4-dinitrophenyl dithiocarbonate". *J. Org. Chem.* **68**, 2003, 6192–6196.
- ⁴¹ Anslyn, E. V., Dougherty, D. A.; "Modern physical organic chemistry". University Science Books, 2006.
- ⁴² Silva, S. M.; "Estudo da etapa de quimiexcitação do sistema peroxioxalato", 2004. Tese de doutorado.
- ⁴³ Lang, A. P.; "Estudo de perácidos intermediários da reação peróxi-oxalato", 2008. Dissertação de mestrado.
- ⁴⁴ Bos, R., Tonkin, S. A., Hanson, G. R., Hindson, C. M., Lim, K. F., Barnett, N. W.; "In search of a chemiluminescence 1,2-dioxy biradical". *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 2009, 2770–2771.
- ⁴⁵ Aquino, A. A., Borges Jr., I., Nieman, R., Köhn, A., Lischka, H.; "Intermolecular interactions and charge transfer transitions in aromatic hydrocarbon-tetracyanoethylene complexes". *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 2014, 20586–20597.
- ⁴⁶ Bartoloni, F. H., Oliveira, M. A., Ciscato, L. F. M. L., Augusto, F. A., Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Chemiluminescence efficiency of catalyzed 1,2-dioxetanone decomposition determined by steric effects". *J. Org. Chem.* **80**, 2015, 3745–3751.
- ⁴⁷ Stevani, C. V., Silva, S. M., Baader, W. J.; "Studies on the mechanism of the excitation step in peroxyoxalate chemiluminescence". *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 4037–4046.
- ⁴⁸ Cotton, M. L., Dunford, H. B.; "Studies on horseradish peroxidase. XI. On the nature of compounds I and II as determined from the kinetics of the oxidation of ferrocyanide". *Can. J. Chem.* **51**, 1973, 582–587.
- ⁴⁹ Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr., J. A., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S.,

Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., Fox, D. J., Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

⁵⁰ Aquilante, F., Autschbach, J., Carlson, R. K., Chibotaru, L. F., Delcey, M. G., De Vico, L., Fdez.-Galván, I., Ferré, N., Frutos, L. M., Gagliardi, L., Garavelli, M., Giussani, A., Hoyer, C. E., Li Manni, G., Lischka, H., Ma, D., Malmqvist, P.-Å., Müller, T., Nenov, A., Olivucci, M., Pedersen, T. B., Peng, D., Plasser, F., Pritchard, B., Reiher, M., Rivalta, I., Schapiro, I., Segarra-Martí, J., Stenrup, M., Truhlar, D. G., Ungur, L., Valentini, A., Vancouillie, S., Veryazov, V., Vysotskiy, V. P., Weingart, O., Zapata, F., Lindh, R.; "Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table". *J. Comput. Chem.* **37**, 2016, 506–541.

⁵¹ Tomasi, J., Mennucci, B., Cammi, R.; "Quantum mechanical continuum solvation models". *Chem. Rev.* **105**, 2005, 2999–3094.

⁵² Marenich, A. V., Cramer, C. J., Truhlar, D. G.; "Universal solvation model based on solute electron density and a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions". *J. Phys. Chem. B* **113**, 2009, 6378–6396.

⁵³ Krishnan, R., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A.; "Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wavefunctions". *J. Chem. Phys.* **72**, 1980, 650–654.

⁵⁴ Frisch, M. J., Pople, J. A., Binkley, J. S.; "Self-consistent molecular orbital methods 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets". *J. Chem. Phys.* **80**, 1984, 3265–3269.

⁵⁵ Peng, C., Ayala, P. Y., Schlegel, H. B., Frisch, M. J.; "Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states". *J. Comp. Chem.* **17**, 1996, 49–56.

⁵⁶ Davies, D. M., Jones, P., Mantle, D.; "The kinetics of formation of horseradish peroxidase compound I by reaction with peroxobenzoic acids". *Biochem. J.* **157**, 1976, 247–253.

⁵⁷ Freitas, A. A., Shimizu, K., Dias, L. G., Quina, F. H.; "A computational study of substituted flavylum salts and their quinonoidal conjugate-bases: $S_0 \rightarrow S_1$ electronic transition, absolute pK_a and reduction potential calculations by DFT and semiempirical methods". *J. Braz. Chem. Soc.* **18**, 2007, 1537–1546.

⁵⁸ Simon, S., Duran, M., Dannenberg, J. J.; "How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen bonded dimers?". *J. Chem. Phys.* **105**, 1996, 11024–11031.

⁵⁹ Roos, B. O., Lindh, R., Malmqvist, P.-Å., Veryazov, V., Widmark, P.-O.; "Main group atoms and dimers studied with a new relativistic basis set". *J. Phys. Chem. A* **108**, 2004, 2851–2858.

Súmula Curricular

DADOS PESSOAIS

Nome: Felipe Alberto Augusto

Local e data de nascimento: São Paulo, 10 de dezembro de 1988

EDUCAÇÃO

Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 2010.

Bacharel em Química

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos completos publicados em periódicos

Khalid, M., Souza Junior, S. P., Bartoloni, F. H., **Augusto, F. A.**, Baader, W. J.; "Chemiexcitation Efficiency of Intermolecular Electron-Transfer Catalyzed Peroxide Decomposition Shows Low Sensitivity to Solvent-Cavity Effects". *Photochem. Photobiol.* **92**, 2016, 537–545.

Souza Junior, S. P., Khalid, M., **Augusto, F. A.**, Baader, W. J.; "Peroxyoxalate efficiency in polar medium is moderately enhanced by solvent viscosity". *J. Photochem. Photobiol. A* **321**, 2016, 143–150.

Bartoloni, F. H., De Oliveira, M. A., Ciscato, L. F. M. L., **Augusto, F. A.**, Bastos, E. L., Baader, W. J.; "The chemiluminescence efficiency of catalyzed 1,2-dioxetanone decomposition is determined by steric effects". *J. Org. Chem.* **80**, 2015, 3745–3751.

Augusto, F. A., Souza, G. A., Souza Junior, S. P., Khalid, M., Baader, W. J.; "Efficiency of Electron Transfer Initiated Chemiluminescence". *Photochem. Photobiol.* **89**, 2013, 1299–1317.

Ciscato, L. F. M. L., **Augusto, F. A.**, Weiss, D., Bartoloni, F. H., Albrecht, S., Brandl, H., Zimmermann, T., Baader, W. J.; "The chemiluminescent peroxyoxalate system: state of the art almost 50 years from its discovery". *ARKIVOC*, 2012, 391–430.

De Oliveira, M. A., Bartoloni, F. H., **Augusto, F. A.**, Ciscato, L. F. M. L., Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Revision of Singlet Quantum Yields in the Catalyzed Decomposition of Cyclic Peroxides". *J. Org. Chem.* **77**, 2012, 10537–10544.

Bartoloni, F. H., De Oliveira, M. A., **Augusto, F. A.**, Ciscato, L. F. M. L., Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Synthesis of Unstable Peroxides for Chemiluminescence Studies". *J. Braz. Chem. Soc.* **23**, 2012, 2093–2103.

Bartoloni, F. H., Bastos, E. L., 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., Baader, W. J.; "Luz: um raro produto de reação". *Quim. Nova* **34**, 2011, 544–554.

Bartoloni, F. H., Ciscato, L. F. M. L., **Augusto, F. A.**, Baader, W. J.; "Transferência de elétron inversa na quimiexcitação da reação peróxi-oxalato usando ativadores facilmente redutíveis". *Quim. Nova* **33**, 2010, 2055–2063.

Artigos aceitos para publicação

Augusto, F. A., Francés-Monerris, A., Fdez. Galván, I., Roca-Sanjuán, D., Bastos, E. L., Baader, W. J., Lindh, R.; "Mechanism of activated chemiluminescence of cyclic peroxides: 1,2-dioxetane and 1,2-dioxetanone". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, no prelo.

Resumos publicados em anais de congressos

Khalid, M., Souza Junior, S. P., Bartoloni, F. H., Ciscato, L. F. M. L., **Augusto, F. A.**, Baader, W. J.; "Medium effects on the efficiency of electron transfer catalyzed chemiluminescence". Abstracts of the 19th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2016.

Souza Junior, S. P., Khalid, M., Bastos, E. L., Silva, S. M., **Augusto, F. A.**, Baader, W. J.; "Solvent viscosity and polarity effects on the efficiency of peroxyoxalate chemiluminescence". Abstracts of the 19th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2016.

Augusto, F. A., Frias, C. P., Baader, W. J.; "On the efficiency of the peroxyoxalate system using a simple experimental and theoretical approach". Abstracts of the 18th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2014.

Bartoloni, F. H., Pagano, A. P. E., **Augusto, F. A.**, Baader, W. J.; "Peroxyoxalate reaction in aqueous carbonate buffer media". Abstracts of the 18th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2014.

Augusto, F. A., Pradie, N. A., Borin, A. C., Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Theoretical study of oxalic peracid derivatives: insights on the high-energy intermediate of the peroxyoxalate system". Abstracts of the 18th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2014.

Bartoloni, F. H., De Oliveira, M. A., Ciscato, L. F. M. L., **Augusto, F. A.**, Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Experimental evidence of the occurrence of an intermolecular electron transfer in the catalyzed decomposition of spiro-alkyl-1,2-dioxetanones". Abstracts of the 18th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2014.

Augusto, F. A., Bartoloni, F. H., Baader, W. J.; "Peroxyoxalate chemiluminescence in aqueous medium: concurrence between hydrolysis and perhydrolysis". Abstracts of the 17th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2012.

Baader, W. J., **Augusto, F. A.**, Bartoloni, F. H., Ciscato, L. F. M. L.; "Peroxyoxalate chemiluminescence: mechanisms and applications". Abstracts of the 17th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2012.

Augusto, F. A., Pradie, N. A., Borin, A. C., Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Studies on the chemiluminescence properties of oxalic peracid derivatives". Libro de Resúmenes del XI Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, 2012.

Bartoloni, F. H., De Oliveira, M. A., **Augusto, F. A.**, Ciscato, L. F. M. L., Bastos, E. L., Baader, W. J.; "Singlet quantum yields in the catalyzed decomposition of 1,2-dioxetanones". Libro de Resúmenes del XI Encuentro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología, 2012.

Augusto, F. A., Bartoloni, F. H., Baader, W. J.; "Estudo da relação entre hidrólise e peridrólise do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) para misturas H₂O:DME". CD de resumos da 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

Frias, C. P., **Augusto, F. A.**, Baader, W. J.; "Estudos do sistema peroxioxalato empregando ativadores eletronicamente simples". CD de resumos da 28^a Semana da Química do IQ-USP, 2011.

Bartoloni, F. H., Pagano, A. P. E., **Augusto, F. A.**, Baader, W. J.; "Estudo cinético da quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso tamponado com carbonato". CD de resumos da 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

Augusto, F. A., Bartoloni, F. H., Baader, W. J.; "Importância da qualidade do grupo de partida do éster oxálico na quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso". CD de resumos da 33^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

Augusto, F. A., Bartoloni, F. H., Baader, W. J.; "Síntese a baixa temperatura de uma nova 1,2-dioxetanona". CD de resumos do 18^o Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2010.

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

Santos, A. P. F., **Augusto, F. A.**, Bartoloni, F. H., Baader, W. J.; "Kinetic Studies on the Peroxy-oxalate Chemiluminescent Reaction: Mechanistic Investigation Using Different Esters and Solvent Mixtures". SERMACS 2009 Abstract Book, 2009.

Augusto, F. A., Bartoloni, F. H., Baader, W. J.; "Sistema Peróxi-oxalato: Efeito do Grupo de Partida na Peridrólise de Ésteres Oxálicos em Meio Aquoso". CD de resumos do 17º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2009.

Bartoloni, F. H., **Augusto, F. A.**, De Oliveira, M. A., Baader, W. J.; "On the Mechanism of Excited State Formation in the Chemiluminescent Decomposition of 1,2-Dioxetanones". SERMACS 2009 Abstract Book, 2009.

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

Augusto, F. A., Bartoloni, F. H., Baader, W. J.; "Estudo da hidrólise e peridrólise de ésteres oxálicos em misturas aquosas". CD de resumos do 16º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2008.

Apresentações orais em congressos

"On the efficiency of the peroxyoxalate system using a simple experimental and theoretical approach", no 18th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2014, Uppsala, Suécia.

"Peroxyoxalate chemiluminescence in aqueous medium: concurrence between hydrolysis and perhydrolysis", no 17th International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence, 2012, Guelph, Canadá.

"Estudo da relação entre hidrólise e peridrólise do oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) para misturas H₂O:DME", na sessão coordenada de Fotoquímica da 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis.

Outras informações relevantes

Menção honrosa do 3º Prêmio Qualidade em Publicação da Comissão Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da USP em 2012.

Painel premiado na sessão coordenada de Fotoquímica da 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em 2010.

Monitor das disciplinas QFL0341 – Química Orgânica I (2013), QFL2340 – Estrutura e Propriedades de Compostos Orgânicos (2012), QFL2342 –

Reatividade de Compostos Orgânicos (2012), QFL2454 – Química Quântica (2011) e, durante a graduação, QFL2349 – Reatividade de Compostos Orgânicos II (2010).

Representante discente da pós-graduação na Comissão de Pós-Graduação em 2013, na Comissão de Coordenadores do Programa de Química em 2012 e suplente no Conselho do Departamento de Química Fundamental em 2012 e 2013.

Representante discente da graduação no Conselho Gestor do Centro de Vivências do Conjunto das Químicas em 2010, na Congregação do Instituto de Química de 2008 a 2010 e no Conselho do Departamento de Química Fundamental de 2008 a 2010.

Organizador da 23^a a 27^a Semana da Química do IQ-USP (2006 a 2010), do II Congresso Institucional do IQ-USP em 2012 e do IV e V Encontros da Pós-Graduação do IQ-USP (2013 e 2015).

Presidente do Centro de Estudos Químicos Heinrich Rheinboldt (CEQHR) em 2008 e 1^o vice-presidente em 2010. Vice-presidente da Associação Atlética Acadêmica Ana Rosa Kucinski (AAAARK) em 2009.