UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

ANDRÉ BARIONI GONÇALVES

**Estudos da Eficiência da Reação Peroxioxalato em
Misturas de Líquidos Iônicos com Solventes Moleculares**

Versão corrigida da dissertação

São Paulo

Data de depósito na SPG:

27/02/2018

ANDRÉ BARIONI GONÇALVES

**Estudos da Eficiência da Reação Peroxioxalato em Misturas de
Líquidos Iônicos com Solventes Moleculares**

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
a obtenção do Título de Mestre em Ciências
(Programa de Química)**

**Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm
Baader**

**São Paulo
2018**

Ficha Catalográfica

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP
Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

G635e Gonçalves, André Barioni Gonçalves
Estudos da Eficiência da Reação Peroxioxalato em
Misturas de Líquidos Iônicos com Solventes
Moleculares / André Barioni Gonçalves Gonçalves. -
São Paulo, 2018.
86 p. + Oitenta e seis

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientador: Baader, Josef Wilhelm Baader

1. Química Orgânica. 2. Físico-Química Orgânica. 3.
Líquidos Iônicos. 4. Cinética. I. T. II. Baader,
Josef Wilhelm Baader, orientador.

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus por me dar o dom da vida, me proteger e me guiar por todos meus caminhos.

A meus pais, Cláudia e Adailto, por todo carinho e amor, desde o meu nascimento até os dias de hoje. Sem a dedicação e o incentivo deles, não teria chegado até aqui de jeito nenhum. A toda minha família, em especial minha madrinha Érika, minha avó Neusa e meu querido avô Cláudio, que hoje mora no céu e olha por mim lá de cima.

A minha linda namorada e amor da minha vida, Isabela, por todo amor, carinho, cuidado, apoio, incentivo, felicidade, cumplicidade e por todos momentos incríveis partilhados. Agradeço-a por sempre me ouvir e oferecer ajuda em qualquer tipo de problema que enfrentei. Agradeço a toda família da minha namorada, em especial minha sogra Di e meu sogro José, por todo carinho comigo e incentivo de sempre acreditar em Deus.

A todos meus amigos de infância, faculdade e vida Hygor, Caio, Marcos, Gabriel, Flávia, Leonardo, Renan, Fabiano, Ricardo, Felipe, Rodrigo, Vanessa, Stephanie, Junior, Vitor, Edgar, Danilo, Débora, Felix, Guilherme, Juliana, Thiago, Té, Carolina e Vinicius.

A meu querido orientador, por toda paciência, ensino, conversas e apoio que recebi durante meu período de Mestrado. Além de um excelente orientador, um grande amigo e uma grande pessoa.

Aos professores Shirley, Paulete, Marcelo, Sérgio, Omar, Liliana, Toninha, Cassius, Jairo, Jonas, Hans, Alcindo, Zaim, Elizabeth e Vidinha por serem exemplos de profissionais e me influenciarem na escolha dessa profissão.

Aos colegas e amigos de IQ que não são poucos Thais, Mayara, Cézar, Paulinho, Pooria, Naved, Haq, Amr, Magdalena, Made, Glalci, Biff, Sandro, Liena, João, Beatriz, Juliana, Luzia, Ana, Maju, Daniela, Marc, Jéssica, Bruno, Panda, Clark, Gustavo, Amanda, Renan, Bárbara, Arthur, Aninha, Larissa, Carol, Ana Skitles, Fred, Cássio, Gustavo, Natasha, Caio, Letícia, Akira, Ryudi, Vanessa, Nadine, Izabela, Mika, Juan, Michele, Letícia, Agnes, Roberta, Fernanda, Guilherme, Carina, Aline, David, Gilvan, Lucas, Andrea, Luiz, Suzana, Milton, Marcelo, Gláucia e Vanderlei.

Ao CNPq, por financiar o meu projeto.

Por fim, o meu muito obrigado a qualquer pessoa que de forma direta ou indireta pôde me ajudar nessa longa caminhada.

“Eu levei 17 anos e 114 dias para fazer sucesso da noite pro dia.”

Lionel Messi

Resumo

Gonçalves, A. B. **Estudos da eficiência da reação peroxioxalato em misturas de líquidos iônicos com solventes moleculares**. 2018. 88 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Uma reação relativamente simples vem auxiliando cada vez mais uma variedade de aplicações analíticas na determinação de diversos compostos. A reação peroxioxalato, que produz o fenômeno de quimiluminescência, pode identificar compostos como peróxido de hidrogênio e compostos orgânicos fluorescentes presentes em diferentes meios. O estudo dessa reação em líquidos iônicos utilizados como solvente se torna cada vez mais interessante, por se tratar de solventes “verdes”, beneficiando assim o meio ambiente.

Neste projeto, foi estudado a reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) com peróxido de hidrogênio, em 1,2-dimetoxietano (DME), carbonato de propileno (CP) e misturas binárias de líquido iônico e DME, catalisada por imidazol. Dois líquidos iônicos (LIs) foram utilizados, sendo eles o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImBF₄) e o tetrafluoroborato de 1-decil-3-metilimidazólio (DecMeImBF₄). As misturas binárias foram preparadas com até 50% de sua composição constituída de LI, definindo assim diferentes condições experimentais no estudo da reação, podendo ser aproveitado em futuras aplicações analíticas.

Estudos cinéticos mostraram que o imidazol age não somente como catalisador básico mas também nucleofílico, tanto nos solventes orgânicos puros quanto nos meios contendo LI. Nos solventes puros e nas misturas binárias destes com líquidos iônicos determinaram-se os valores das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S). Os valores de k_{obs} se tornam maiores nas misturas contendo LI em sua composição, entretanto, os valores de Φ_S não sofrem alteração significativa, mostrando uma leve tendência de diminuição. A determinação dos parâmetros de polaridade e viscosidade das misturas binárias DME/LI mostra que ambos aumentam com o aumento da concentração do LI. A baixa sensibilidade dos rendimentos quânticos à composição dos meios DME/LI pode ser entendida por um efeito de composição da viscosidade e polaridade do meio. Enquanto o aumento da viscosidade deve aumentar a eficiência de quimiexcitação, o aumento da polaridade pode levar à diminuição do rendimento devido a separação dos íons radicais envolvidos no passo de quimiexcitação ocorrendo pelo mecanismo CIEEL (Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence).

De acordo com os estudos realizados, foi demonstrado que a reação peroxioxalato pode ser conduzida em meios contendo líquidos iônicos, favorecendo assim uma maior utilização destes solventes “verdes”.

Palavras chave: quimiluminescência, peroxioxalato, líquidos iônicos, viscosidade, polaridade.

Abstract

Gonçalves, A. B. **Studies of the efficiency of the peroxyoxalate reaction in ionic liquids mixtures with molecular solvents.** 2018. 88 p. Master Thesis - Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo.

A relatively simple chemical reaction has increasingly shown utility in a variety of analytical applications for the determination of various compounds. The peroxyoxalate reaction, which produces the chemiluminescence phenomenon, can be used to identify and quantify several compounds, such as hydrogen peroxide and fluorescent organic compounds in different reaction media. The study of this reaction in media containing ionic liquids is of increasing interest, because of its possible utilization as "green", environmental compatible, solvents in analytical assays.

In this project, the kinetics of the imidazole catalyzed reaction of bis(2,4,6-trichlorophenyl) oxalate (TCPO) with hydrogen peroxide in 1,2-dimethoxyethane (DME), propylene carbonate (CP) and binary mixtures of ionic liquids and DME, is studied, using the two ionic liquids (LIs) 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BuMeImBF₄) and 1-decyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (DecMeImBF₄). The binary mixtures were prepared with up to 50% of their composition consisting of LI, thus, defining different experimental conditions in the study of the reaction, which could be used in future analytical applications.

Kinetic studies show that imidazole acts not only as base, but also studied as nucleophilic catalyst, in molecular solvents as well as in LI-containing media. In the binary mixtures studied, the values of the observed rate constants (k_{obs}) and singlet quantum yields (Φ_{S}) were determined. The k_{obs} values are higher in mixtures containing LIs in their composition, however, Φ_{S} values do not change significantly, showing only a slight tendency to decrease. The determination of the polarity and viscosity parameters of the binary DME / LI mixtures shows that both increase with increasing LI concentration. The low sensitivity of quantum yields to the composition of the DME / LI media can be understood by a combined medium effect of the viscosity and polarity. While increased viscosity should increase the efficiency of chemiexcitation, increased polarity may lead to decreased quantum yields due to separation of the radical ions involved in the chemiexcitation step occurring by the Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence (CIEEL) mechanism.

According to the studies, it has been demonstrated that the peroxyoxalate reaction can be conducted in media containing ionic liquids, indicating that analytical assays with the peroxyoxalate reaction might be performed in these "green" solvents.

Key words: chemiluminescence, peroxyoxalate, ionic liquids, viscosity, polarity.

SUMÁRIO

ANDRÉ BARIONI GONÇALVES.....	1
ANDRÉ BARIONI GONÇALVES.....	2
1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. QUIMILUMINESCÊNCIA.....	15
1.1.1. Aspectos históricos.....	15
1.1.2. Princípios da quimiluminescência.....	16
1.1.3. Mecanismos de quimiexcitação.....	19
1.2. SISTEMA PEROXIOXALATO.....	24
1.2.1. Aspectos históricos.....	24
1.2.2. Estudos mecanísticos.....	25
1.2.3. Estudos do intermediário de alta energia.....	26
1.2.4. Aplicações da reação peroxioxalato.....	28
1.3. LÍQUIDOS IÔNICOS.....	28
2. OBJETIVOS.....	31
3. RESULTADOS.....	32
3.1. ESTUDOS CINÉTICOS EM 1,2-DIMETOXIETANO.....	32
3.2. ESTUDOS CINÉTICOS EM CARBONATO DE PROPILENO.....	35
3.3. SISTEMA PEROXIOXALATO EM MISTURAS BINÁRIAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS E DME.....	38
3.3.1. Misturas binárias de DME/líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImBF ₄).....	38
3.3.2. Misturas binárias de DME/líquido iônico tetrafluorborato de 1-decil-3-metilimidazólio (DecMeImBF ₄).....	46
3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS LI/DME.....	52
4. DISCUSSÃO.....	55
4.1. ESTUDOS CINÉTICOS DO SISTEMA PEROXIOXALATO EM SOLVENTES PUROS.....	56
4.2. SISTEMA PEROXIOXALATO EM MISTURAS BINÁRIAS DE LÍQUIDOS IÔNICOS E DME.....	60
4.3. EFEITO DAS PROPRIEDADES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS SOBRE A REAÇÃO PERÓXIOXALATO.....	65
5. CONCLUSÕES.....	70
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	71
6.1. REAGENTES.....	71
6.2. SOLVENTES.....	71
6.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	72

6.4.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO 1-DECIL-3-METILIMIDAZÓLIO.....	72
6.5.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	73
6.5.1.	<i>Preparação da solução estoque anidra de peróxido de hidrogênio e determinação da concentração de peróxido</i>	<i>73</i>
6.5.2.	<i>Ensaios Cinéticos de emissão de luz</i>	<i>74</i>
6.5.3.	<i>Calibração do espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse</i>	<i>77</i>
6.5.4.	<i>Análise dos dados.....</i>	<i>78</i>
6.6.	MEDIDAS DA VISCOSIDADE E ÍNDICE DE REFRAÇÃO	79
6.7.	ESTUDO SOLVATOCRÔMICO.....	79
REFERÊNCIAS.....		81

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AcOEt – Acetato de Etila

ACT - Ativador

AE – Aceptor de Energia

BuMeImBF₄ – tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazólio

BuMeImCl – cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio

CIEEL – Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence (Luminescência iniciada quimicamente por troca de elétron)

CLIV - Clivagem

CP – Carbonato de Propileno

cP – centiPoise

DecMeImBF₄ – tetrafluoroborato de 1-decil-3-metil-imidazólio

DecMeImCl – cloreto de 1-decil-3-metil-imidazólio

DPA – 9,10-diphenylanthracene (9,10difenilantraceno)

E_T(30) – parâmetro de polaridade empírica

FIA – flow injection analysis

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

IAE – Intermediário de Alta Energia

IMI-H – imidazol

IMI-Me – 3-metilimidazol

ISC – Intersystem Crossing

k_{bim} – constante de velocidade bimolecular

k_{CLIV} – constante de velocidade de clivagem

k_{obs} – constante de velocidade observada

k_{RTE} – constante de velocidade de retrotransferência de elétron

K_{TC} – complexo de transferência de carga

k_{TE} – constante de velocidade de transferência de elétron

k_{tri} – constante de velocidade trimolecular

LI – Líquido Iônico

MeOH - Metanol

MHz – Mega Hertz

P – Produto

PF – Ponto de Fusão

R - Reagente

S₀ – estado fundamental singlete

S₁ – estado excitado singlete

T₁ – estado excitado triplete

TCPO – oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila)

TE – Transferência de Elétron

u.a. – Unidades Arbitrárias

VOC's – volatile organic compounds

χ – fração molar

Φ_s – rendimento quântico singlete

η – viscosidade cinemática

$\lambda_{\text{máx.}}$ – comprimento de onda máximo

σ – orbital ligante

σ^* – orbital antiligante

LISTA DE ESTRUTURAS RELEVANTES

TCPO

IMI-H

IMI-Me

DPA

CP

DME

BuMeImBF₄

DecMeImBF₄

1. INTRODUÇÃO

1.1. Quimiluminescência

1.1.1. Aspectos históricos

A luz, depois de descoberta no período paleolítico, foi se tornando cada vez mais essencial a sobrevivência humana, até chegarmos aos dias de hoje, onde comprovada sua grande importância, torna inimaginável um cenário em que não tenhamos mais a presença de luz no nosso cotidiano. Primeiramente com fogueiras e tochas, posteriormente com velas e lamparinas, até chegarmos aos dias de hoje com lâmpadas, lanternas e lightsticks. Com o avanço de pesquisas e curiosidades, pôde-se observar o surgimento de luz em reações químicas. A quimiluminescência se caracteriza por um processo químico, sem a presença de enzima, capaz de emitir luz fria visível como um dos produtos da reação. Outra reação semelhante capaz de produzir luz acontece em certos seres vivos, caracterizando assim a bioluminescência, acontecendo na presença de enzimas¹. Os primeiros relatos sobre essas reações são bem antigos. Em 1669, o médico H. Brandt realizou uma destilação exaustiva de urina com areia, e com isso produziu um material que possuía a propriedade de brilhar no escuro. A “reação química artificial” foi denominada de “phosphorus mirabilis”, que significa “maravilhoso portador de luz”. Através dela, se conhece atualmente a propriedade do fósforo que em contato com o oxigênio do ar produz luz.² Já a bioluminescência, definida como reações quimiluminescentes produzidas por seres vivos, é observada há longínquos 1500-1000 a.C. no Livro de Odes, um dos treze clássicos datados dessa época. Lá estão as primeiras referências e relatos “mitológicos” sobre alguns animais luminosos. Um exemplo fácil de se imaginar seria o vagalume, que produz a luz como produto de uma reação. Fenômenos como a floresta incandescente foram descritas em escrituras de civilizações, como a romana e a grega.³

Reações quimiluminescentes e bioluminescentes estão presentes no nosso cotidiano e podem ser observadas em vários exemplos. Esta reação é caracterizada pela emissão de luz como produto da reação, não vindo necessariamente acompanhado de calor. Isto é explicado pelo fato da energia da reação exotérmica ser transformado em energia de excitação eletrônica ao invés de ser liberada na forma de calor. Um exemplo bem conhecido pela alta exposição de séries policiais e amplamente utilizado pela química forense é a reação que ocorre entre o peróxido de hidrogênio e o luminol⁴⁻⁹. Essa reação, especialmente, é catalisada por alguns

metais de transição, entre eles o Fe^{2+} , sendo possível identificar vestígios de sangue. Isto faz com que ele seja amplamente utilizado pela polícia científica em cenas de crime. Além dele há outros compostos orgânicos, que estão presentes em reações quimiluminescentes. Também temos o exemplo da lofina, que sob aquecimento na presença de oxigênio, sofre uma auto-oxidação, gerando uma intensa emissão de luz.¹⁰ (**Figura 1**).

Figura 1: Exemplos de compostos substratos de reações quimiluminescentes.^{10,11}

1.1.2. Princípios da quimiluminescência

Transformações quimiluminescentes sempre envolvem a formação de um estado eletrônico excitado, em sua maioria a partir de uma sequência reacional exotérmica. A formação de estados eletrônicos excitados não é algo exclusivo de todas as reações exotérmicas. Através da **Figura 2**, em **(A)** com o choque randômico entre as moléculas, o reagente R absorve energia, o que ocasiona a quebra da ligação química de sua moléculas. Com isso, ele pode atingir um estado de maior energia, sendo este o seu estado de transição ($\ddagger$). Seguindo o curso da reação, é formado o produto P, inicialmente em estado vibracional excitado (P^*). Ao decair para o estado fundamental, este libera energia na forma de calor.¹² É extremamente importante a observação de que a energia do produto no estado excitado (P^*) é superior a energia do estado de transição. Agora, voltando-se para a parte **(B)**, novamente através do choque entre as moléculas, o reagente R adquire energia suficiente para levá-lo a um estado de transição ($\ddagger$), mas nesse caso, este possui energia maior que a energia do estado eletrônico excitado do produto. Num passo exotérmico, o reagente passa do estado de transição para um produto formado no estado excitado ($*$).¹³ Quando este produto libera energia retornando ao estado fundamental, ocorre emissão de luz.

Figura 2: Diagramas de energia de (A) uma reação exotérmica comum, e (B) de uma reação exotérmica quimiluminescente.¹³

Reações quimiluminescentes possuem basicamente três passos de suma importância. Primeiramente, a formação de um intermediário de alta energia (IAE), com transformações químicas que ocorrem no estado fundamental podendo ser mais de um processo químico. Após a formação do IAE, temos o passo de quimiexcitação, que resume a decomposição unimolecular do IAE ou a interação deste com moléculas de outros reagentes presentes na solução, ocasionando a formação de estados eletrônicos excitados. E o passo final, a emissão de luz resultando do decaimento do estado excitado para o estado fundamental, que dependendo da multiplicidade dos spins, pode acontecer por fluorescência ou fosforescência.^{14,15}

As reações quimiluminescentes podem ser melhor entendidas quando comparadas com transformações fotoquímicas. As reações fotoquímicas são caracterizadas quando temos um determinado reagente que ao absorver um fóton, atinge um estado eletrônico excitado de maior energia. Ao atingir um estado de maior energia, este reagente não sofre uma reação química, formando produtos no estado fundamental. Em uma reação de quimiluminescência, tem-se a presença de dois ou mais reagentes no estado fundamental. Estes interagem, levando a formação de um intermediário. O intermediário se decompõe, gerando produtos que podem estar no estado eletronicamente excitado. Ao retornar ao estado fundamental, ocorre emissão

de luz. A emissão de luz pode ser originada de fluorescência, quando o estado excitado formado é um estado singlete, ou de fosforescência, quando no estado excitado se trata de um estado triplete.

O fenômeno de fluorescência é normalmente observado a partir da absorção de luz por uma molécula, a qual é elevada a um estado eletronicamente excitado singlete, no qual os spins de todos os elétrons são emparelhados, mas um elétron se encontra em um orbital de mais alta energia, comparado com o estado fundamental (S_0). Caso um estado excitado singlete superior seja formado, este vai decair rapidamente para o estado excitado singlete de mais baixa energia (S_1). Dependendo das propriedades fotofísicas da molécula, este pode fazer vários processos, sendo um deles a emissão de luz, chamada de fluorescência.^{16,17}

Por outro lado, a partir do estado excitado singlete pode ocorrer um processo de cruzamento entre sistemas (“intersystem crossing” – ISC) com a formação de um estado excitado triplete. Este ISC, um processo proibido pela regra de conservação de spin, ocorre de maneira lenta e vai ser mais eficiente quando existem estados singlete e triplete de energias semelhantes e a molécula possui um acoplamento spin-órbita significativo, o qual permite a inversão de spin eletrônico.^{18,19} O estado excitado triplete assim formado pode levar à emissão de fosforescência em um processo lento (devido à proibição da inversão de spin) e de baixa eficiência (baixo rendimento quântico) devido à possibilidade de ocorrência de outros processos como desativação vibracional e sequestro por outras moléculas, inclusive de solvente.

No caso de reações quimiluminescentes, a formação dos estados eletronicamente excitados ocorre através de uma transformação química (não por irradiação com luz) e ambos estados singlete (S_1) ou triplete (T_1) podem ser gerados diretamente na transformação. A emissão de luz pela reação quimiluminescente pode ocorrer a partir do estado excitado diretamente formado na reação (quimiluminescência direta) (**Figura 3**); esta vai ser eficiente quando se trata de um estado singlete S_1 . Porém, quando o estado excitado é triplete, não ocorre emissão de quimiluminescência eficiente, conforme explicado acima. Além da quimiluminescência direta, pode ocorrer também a quimiluminescência indireta, onde a espécie inicialmente formada no estado excitado pela reação química transfere a sua energia eletrônica para acceptor de energia (AE) adequado que é formada no estado excitado (**Figura 3**). A emissão de luz a partir do AE excitado constitui a quimiluminescência indireta. A quimiluminescência indireta pode ocorrer quando há na reação química a formação de um estado excitado singlete que transfere a energia para um acceptor singlete que possui rendimento quântico de fluorescência mais alto que a espécie excitada formada inicialmente,

levando assim a um aumento da intensidade de emissão de quimiluminescência. Quando ocorre a formação de estados excitados triplete numa reação este pode transferir a sua energia de excitação para um AE triplete adequado, formando o AE no seu estado excitado singlete, sendo que a emissão de quimiluminescência indireta observada é devido à fluorescência do AE.

Além de quimiluminescência direta e indireta, existe um terceiro modo geral de quimiluminescência, que é chamada de quimiluminescência ativada, na qual ocorre a formação de um IAE em uma transformação química. Este IAE interage com uma molécula de ativador (ACT), levando à decomposição do IAE, catalisada pelo ACT, e à formação do ACT no seu estado eletronicamente excitado singlete. Ao retornar para seu estado fundamental, há emissão de luz (**Figura 3**).

Figura 3: Três tipos de quimiluminescência conhecidos.

1.1.3. Mecanismos de quimiexcitação

Os estudos sobre os mecanismos envolvidos em reações quimiluminescentes, especificamente, sobre a decomposição de peróxidos cíclicos, levaram à formulação de três mecanismos gerais de quimiexcitação: (i) a decomposição unimolecular de 1,2-dioxetanos e peróxidos similares; (ii) a decomposição catalisada de 1,2-dioxetanonas e outros peróxidos cíclicos ou lineares e (iii) a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos contendo substituintes doadores de elétrons.

A classe de peróxidos cíclicos mais estudada nesta época foram os 1,2-dioxetanos, devida à relativa facilidade de sua síntese²⁰. Na decomposição térmica destes peróxidos, formava-se quantidades baixas de estados excitados singlete ($\leq 0,10\%$) e relativamente maiores de estados excitados triplete (até 30%). Logo, os rendimentos quânticos de emissão

são baixos, visto que formam predominantemente estados excitados triplete e estes são desativados por processos não radioativos.²¹⁻²³ Durante o processo de decomposição, um anel de quatro membros tem sua tensão aliviada graças a uma clivagem peroxídica. Essa quebra de ligação é facilitada por se tratar de uma fraca ligação peroxídica presente na estrutura. Foram postulados três mecanismos para a clivagem dos peróxidos cíclicos: (i) um mecanismo de decomposição concertado²⁴, com as ligações O-O e C-C sendo clivadas ao mesmo tempo; (ii) um mecanismo birradicalar²⁵, onde ocorre primeiramente a quebra da ligação O-O com a formação de um birradical, o qual gera dois compostos carbonílicos pela clivagem da ligação C-C do intermediário; (iii) finalmente, sugeriu-se o mecanismo mesclado²⁶, que possui aspectos dos dois mecanismos anteriores, correlacionando a formação dos produtos no estado excitado pelo mecanismo concertado e as características cinéticas do mecanismo birradicalar. Neste mecanismo ocorre a clivagem da ligação C-C junto com a da ligação O-O, mas esta última é mais avançada, sendo que há um caráter birradicalar nos dois oxigênios do peróxido, mas sem que uma espécie birradicalar seja formada como intermediário (**Esquema 1**).

Esquema 1: Mecanismos propostos para a decomposição térmica de 1,2-dioxetanos.

Também na década de 70, mais um mecanismo foi utilizado para um melhor entendimento do funcionamento de reações quimiluminescentes e bioluminescentes. O mecanismo “Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence” (CIEEL) intermolecular, traduzido para luminescência quimicamente iniciada por troca de elétron.^{13,27} Inicialmente criado para explicar a reação quimiluminescente intermolecular entre 1,2-dioxetanonas e ativadores (ACT)²⁸, é utilizado atualmente na elucidação do passo de quimiexcitação da reação peroxioxalato.²⁹ Nesses estudos, os experimentos cinéticos levaram a conclusão de que, proporcionalmente ao aumento da concentração de ACT, as constantes de velocidade para o decaimento de emissão também aumentavam. Paralelamente, os valores de rendimento quântico de quimiluminescência também se tornavam maiores conforme concentrações mais altas de ACT. No **Esquema 2**, mostram-se os principais passos do mecanismo CIEEL intermolecular utilizando a 1,2-dioxetanona genérica como IAE. As etapas da reação ocorrem dentro da chamada cavidade de solvente, devido a aproximação do ACT ao IAE, formando um complexo de transferência de carga (K_{TC}). Ligações O-O são fracas e, com o alongamento da ligação, o orbital ligante (σ) aumenta ainda mais em energia, desta maneira a energia do orbital antiligante (σ^*) diminui. Como consequência, a transferência de elétron do ativador para o orbital antiligante (σ^*) da ligação peroxídica (k_{TE}) fica menos endergônica, e com isso cineticamente possível. Como a transferência de elétron ocorre junto com a clivagem da ligação O-O, este passo é irreversível (**Esquema 2**). Subsequentemente, ocorre a clivagem da ligação C-C do ânion-radical da 1,2-dioxetanodiona formado, liberando uma molécula neutra (CO_2) e um novo ânion radical (k_{CLIV}). O cátion-radical do ACT e este novo ânion-radical interagem para promover uma retrotransferência de elétron (k_{RTE}). É importante que estes passos todos ocorram dentro da cavidade do solvente, mantendo o contato entre o ACT e IAE, tendo em vista que uma vez separado o par de íons radicais, estes, por serem muito reativos não vão mais poder encontrar outro íon radical de carga oposta. O ACT, após o passo de retrotransferência de elétron, absorve energia suficiente para atingir um estado eletronicamente excitado de maior energia (S_1). Paralelamente a isto, outra molécula neutra (CO_2) é liberada. Quando o ACT retorna para o estado fundamental (S_0), há emissão de luz por fluorescência.

Esquema 2: Mecanismo CIEEL intermolecular para a decomposição de uma 1,2-dioxetanona catalisada por um ACT e levando à emissão de luz.

O mecanismo CIEEL foi muito empregado para entender os mais variados processos de quimiexcitação em transformações quimiluminescentes e também bioluminescentes¹⁶, porém, recentemente, verificou-se que os sistemas modelo utilizados para a sua formulação são, na verdade, muito menos eficientes do que inicialmente reportado.^{5,13} Verificou-se que os rendimentos quânticos determinados para decomposição catalisada de 1,2-dioxetanonas foram várias ordens de grandeza mais baixos que os inicialmente determinados.^{28,30}

Por outro lado, existe um sistema quimiluminescente que é altamente eficiente; a decomposição induzida de 1,2-dioxetanos, para a qual deve ocorrer o mecanismo CIEEL intramolecular. Este sistema representa um dos mais eficientes exemplos da quimiluminescência, podendo chegar em alguns casos a rendimentos de geração de estados eletronicamente excitados de 100%.^{31,32} Além disso, este sistema mostra similaridades com sistemas bioluminescentes, como o da luciferina do vagalume³³. Os elevados rendimentos são justificados pelo fato de que a transferência de elétron, como o próprio nome sugere, ocorre, de forma intramolecular. Há na estrutura um grupo interno rico em elétrons, que é responsável pela doação de elétrons à ligação peroxídica, desencadeando o processo de formação de estados eletronicamente excitados. Alguns derivados de 1,2-dioxetanos são empregados para elucidar o mecanismo. De maneira geral, são três partes da molécula importantes para o mecanismo: fonte de energia, fluoróforo e gatilho (**Figura 4**). Tratando-se de 1,2-dioxetanos, o anel de quatro membros com ligação O-O atua como fonte de energia. Há também o fluoróforo, responsável pela emissão de luz, e por fim, o gatilho, parte da molécula

funcionando como agente químico, tendo como função principal “ativar” a reação através da doação de elétrons.

Figura 4: Sistemas modelo de 1,2-dioxetanos em reações envolvendo o mecanismo CIEEL intramolecular.

No **Esquema 3**, ilustra-se o mecanismo CIEEL intramolecular para uma estrutura de um derivado de 1,2-dioxetano. A reação inicia-se com a desprotonação do fenol, formando assim um fenolato de dioxetano. Em alguns casos, a reação inicia-se pela desproteção do grupo silila. Com a formação do fenolato, o oxigênio do grupo, agora com grande densidade eletrônica, doa elétrons de forma intramolecular para a ligação peroxídica (TE), clivando-a e gerando dois produtos: uma espécie carbonílica neutra e um fragmento de ânion birradical (CLIV). A retro-transferência intramolecular de elétron do radical ânion carbonílico para o radical fenoxila leva à formação do composto carbonílico no seu estado excitado singlete. Este composto volta ao estado fundamental com a emissão de fluorescência.

Esquema 3: Mecanismo de decomposição induzida de um 1,2-dioxetano contendo um grupo fenólico protegido.

1.2. Sistema peroxioxalato

1.2.1. Aspectos históricos

A reação peroxioxalato vem sendo utilizada em uma variedade de aplicações analíticas e bioanalíticas³⁴. Uma interessante aplicação recente é o uso da quimiluminescência desta reação, utilizando-se hidrazonas como fluoróforos, para a quantificação de metais de transição³⁵. Um dos motivos dessa grande utilização é a alta sensibilidade do método, devido ao alto rendimento quântico de quimiluminescência desta reação em condições ótimas. O sistema peroxioxalato é o único a operar pelo mecanismo CIEEL intermolecular com alta eficiência, possuindo rendimentos quânticos de até 60%, sendo o sistema não enzimático de maior eficácia.³⁶

Por outro lado, o mecanismo da reação peroxioxalato ainda é motivo de bastante discussão, principalmente no que diz respeito ao passo de quimiexcitação, no qual ocorre, como o nome sugere, a transformação da “energia química” em “energia de excitação”.³⁶

Chandross foi um dos primeiros cientistas interessado no estudo de sistemas quimiluminescentes, em particular, em reações químicas, envolvendo a interação entre o cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio¹¹. Foi descoberto, então, que na reação entre esses dois reagentes na presença de substâncias fluorescentes (DPA) era observado emissão de luz azul. E ainda notou-se que os vapores produzidos dessa reação, poderiam induzir a fluorescência com determinados indicadores, como por exemplo o antraceno.

As primeiras ponderações dos mecanismos do sistema peroxioxalato foram realizadas alguns anos mais tarde. Rauhut *et. al.*^{37,38} substituiu o cloreto de oxalila por ésteres oxálicos contendo substituintes aromáticos. Seus primeiros estudos também envolviam no sistema a presença de compostos aromáticos com baixo potencial de oxidação e altos rendimentos quânticos de fluorescência, que foram chamados de ativadores (ACT). Além disso, também adicionava-se uma base servindo de catalisador.

1.2.2. Estudos mecanísticos

Na primeira proposição de mecanismo de Rauhut, a reação envolvia a formação de um intermediário de alta energia (IAE), que ao interagir com o ACT presente no meio, transformava a “energia química” em energia eletrônica. Através de um processo de transferência de elétrons entre estas espécies citadas, observa-se a formação de estados excitados do ACT. Este passo de quimiexcitação está relacionado com o mecanismo CIEEL intermolecular, proposto anteriormente por Schuster²⁸.

Stevani et al. realizaram cinéticas utilizando a reação de oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) com peróxido de hidrogênio, na presença de 9,10-difenilantraceno (DPA) como ACT e catalisada por imidazol, com a finalidade de determinar as constantes de velocidade para os vários passos reacionais. Os experimentos foram realizados de duas maneiras: observando-se a intensidade de emissão e medindo-se a absorbância do sistema, ambas em função do tempo. Nos experimentos de emissão, media-se a intensidade de emissão de luz produzida pela reação na presença do ACT. Já nas medidas de absorção, devido a formação de fenol na transformação, é possível monitorar o aumento da absorbância do fenol por UV-Vis. Esse experimento de absorção deve ser feito na ausência de ACT, porque a grande maioria dos ativadores utilizados nesta reação (hidrocarbonetos aromáticos policondensados) possui absorção intensa na região do UV-Vis. Nestes estudos cinéticos, foram obtidas as constantes de velocidade das etapas determinantes para a velocidade da reação e atribuídas a processos elementares da transformação.³⁹⁻⁴²

A partir destes estudos cinéticos se pode chegar a algumas conclusões gerais sobre o mecanismo da transformação. Verificou-se que imidazol age como catalisador básico e nucleofílico, devido à observação da relação de segunda ordem da constante de velocidade com a [IMI-H].^{37,39} Sendo assim, a reação inicia-se com o ataque de uma molécula de imidazol a carbonila do éster oxálico (TCPO), este passo é catalisado por outra molécula de imidazol, levando à formação do intermediário 1,1'-oxalilimidazolidico (**Esquema 4**). No

próximo passo, ocorre o ataque da molécula de peróxido de hidrogênio à carbonila, sendo esse ataque também catalisado por uma molécula de imidazol. O perácido formado sofre uma ciclização através de um ataque intramolecular do perácido ao grupo carbonila vizinho, levando à liberação de outra molécula de imidazol, formando assim o IAE, a 1,2-dioxetanodiona. O último passo corresponde a interação do ativador com o intermediário de alta energia pelo mecanismo CIEEL intermolecular, levando à formação de gás carbônico, ativador no estado fundamental e emissão de luz (**Esquema 4**).^{29,43}

Esquema 4: Mecanismo simplificado da reação peroxioxalato com imidazol como catalisador nucleofílico.

1.2.3. Estudos do intermediário de alta energia

O intermediário de alta energia da reação peroxioxalato já despertava curiosidade desde sua descoberta nas primeiras reações do sistema. Inicialmente com Chandross¹¹, buscava-se o entendimento dos passos de sua transformação e também em formas de detectá-lo e caracterizá-lo³⁷. Como já ilustrado anteriormente no mecanismo simplificado da reação

peroxioxalato (**Esquema 4**), os primeiros passos antecessores à formação do IAE (ataque nucleofílico de IMI-H à carbonila do TCPO e ataque nucleofílico do peróxido à carbonila da 1,1'-oxalilimidazolidina) são os passos lentos da reação, devido ao fato da velocidade da reação variar conforme o aumento ou diminuição da concentração da base e de peróxido. Entretanto, não se observa mudança de velocidade de acordo com a variação da concentração de ACT. Entende-se, então, que a interação de velocidade entre IAE e ACT, correspondente à etapa de quimiexcitação, não é um passo determinante da reação.⁷

As primeiras tentativas de uma detecção do IAE foram realizadas por Rauhut *et al.*³⁸ e consistiam em ensaios em que se adicionava o ativador ao sistema de maneira retardada. Isso fazia com que, após um certo intervalo de tempo, com todos os outros reagentes misturados, o IAE ia se formando e acumulando. O consumo do IAE acumulado era observado apenas após a adição de ACT. De maneira semelhante, Cordes *et al.*⁴⁴ e De Corpo *et al.*⁴⁵ também observaram intensa emissão de luz após a adição retardada de ACT, porém ambos não tinham êxito na missão de identificar a estrutura do IAE, tanto pela utilização de espectrometria de massas, quanto por absorção no infravermelho. No entanto, o método de infravermelho pôde comprovar a liberação de CO₂ (banda em 2336 cm⁻¹), dando indícios de que a 1,2-dioxetanodiona poderia ser o IAE da reação. Isso se tornou ainda mais crível, quando estudos indicaram que a reação entre cloreto de oxalila com peróxido de hidrogênio, e também a reação entre ésteres oxálicos com peróxido de hidrogênio, formavam o mesmo IAE.⁴⁶

Após inúmeras tentativas de caracterização da estrutura do IAE, Bos *et al.* finalmente obteve respostas positivas para comprovação da 1,2-dioxetanodiona como IAE da reação peroxioxalato.⁴⁷ Utilizando cloreto de oxalila, duplamente marcado com ¹³C, numa reação em que contava também com DPA e H₂O₂, foi possível a determinação estrutural do IAE, contando com o auxílio da técnica RMN¹³C. Um pico em 154,5 ppm e cálculos teóricos atribuíram a existência da 1,2-dioxetanodiona, além disso foram observados picos característicos de CO e CO₂.

Mesmo sendo a interação do ACT com o IAE não limitante para a velocidade da reação, foi possível verificar que a eficiência deste passo depende do potencial de oxidação do ACT utilizado e determinaram-se constantes de velocidade relativas para esta interação que se mostram também dependentes da natureza do ACT.⁴⁸ Desta maneira, foi possível confirmar que no passo de quimiexcitação da reação peroxioxalato deve ocorrer o mecanismo CIEEL, neste caso, obviamente na sua versão intermolecular. Mais recentemente, utilizando-se um desenho experimental no qual o ACT foi adicionado após um tempo de espera ao sistema reacional contendo cloreto de oxalila e peróxido de hidrogênio, foi possível observar

diretamente a cinética da interação entre o IAE e o ACT, confirmando a ocorrência do mecanismo CIEEL intermolecular na reação peroxioxalato.²⁹

1.2.4. Aplicações da reação peroxioxalato

As aplicações do sistema peroxioxalato vem ganhando espaço, principalmente no ramo analítico. O exemplo mais conhecido talvez seja sua utilização na confecção de “light sticks”, bastões contendo reagentes que produzem uma reação quimiluminescente. Estes são utilizados como sinalizadores em ambientes durante a noite. Além deles, o sistema peroxioxalato pode ser aproveitado na detecção quantitativa de H_2O_2 , compostos aromáticos fluorescentes com baixo potencial de oxidação e composto que podem ocasionalmente, suprimir uma emissão de luz.⁴¹ Por ser um experimento extremamente sensível pela necessidade de usar pequenas concentrações de H_2O_2 , uma grande variedade de testes quimiluminescentes pôde ser adequado utilizando um HPLC em conjunto, podendo identificar assim inúmeros compostos.^{49,50} No mesmo ramo, destacam-se também a aplicação do peroxioxalato em conjunto com método FIA para determinações de atividades antioxidantes de óleos comestíveis⁵¹ e o monitoramento de peróxido de hidrogênio exalado na respiração humana⁵².

Testes no campo bioquímico também puderam ser auxiliados com o peroxioxalato, sendo relevantes na determinação de colesterol⁵³ e oxalato⁵⁴ em soro humano, todos acoplados com a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. Também há estudos para determinação de berberina em compostos farmacêuticos⁵⁵, reconhecimento seletivo de histidina e triptofano por método quimiluminescente fortificado de nanopartícula de ZnSe⁵⁶ e estudos de tomografia auxiliado por um ultrassom reforçado com sistema quimiluminescente em tecidos biológicos⁵⁷.

1.3. Líquidos iônicos

Mesmo com inúmeros testes, características principais e comportamento definido que podem ser atribuídos ao líquido iônico, ainda existem divergências sobre a definição exata dos mesmos. A princípio, são compostos puros, constituídos exclusivamente de cátions e ânions, característica principal de um sal iônico, com ponto de fusão menor ou igual a 100 °C.⁵⁸ Grande parte dos sais iônicos possuem pontos de fusão altíssimos (mais de 500 °C), tendo em vista que a atração entre íons é muito forte e necessita de muita energia para ser

quebrada. Os líquidos iônicos também podem ser definidos como sais constituídos de cátions orgânicos volumosos e ânions de diferentes tamanhos e como o nome já sugere, são líquidos a temperatura ambiente. Vem ganhando cada vez mais espaço na indústria e laboratórios de pesquisa como uma nova classe de solventes.

A preocupação com o meio ambiente se torna cada vez mais necessária e a diminuição do impacto ambiental sobre as atividades químicas ganha cada vez mais atenção de grandes indústrias. Uma grande vantagem de alguns líquidos iônicos é que são considerados solventes verdes⁵⁹, justificada pela sua pressão de vapor ser muito baixa, representando assim uma classe de substâncias não agressivas ao meio ambiente e incentivando a aplicação de rotas que envolvam a utilização de fontes renováveis. Com a aplicação dos líquidos iônicos como solventes, na substituição de solventes nocivos e voláteis, gera-se uma otimização do processo industrial para um desenvolvimento renovável. Uma diminuição da emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's) se torna benéfica para a manutenção de um meio ambiente saudável.

A preparação dos líquidos iônicos de segunda geração se mantém a mesma desde as primeiras sínteses, realizadas em 1914. Essas sínteses são realizadas em temperatura ambiente e consistem basicamente de dois passos: a formação do cátion, geralmente uma protonação ou quaternização de uma amina ou fosfina⁶⁰, e o segundo passo, sendo esse opcional a troca do ânion.⁶¹ Para a preparação de muitos líquidos iônicos, alguns dos reagentes mais utilizados são o 1-metilimidazol, piridina, aminas, entre outros. Pode-se iniciar uma síntese realizando uma reação de alquilação. (**Figura 5**).

Figura 5: Exemplos de cátions e ânions, orgânicos ou inorgânicos, constituintes de líquidos iônicos.⁶²

Os líquidos iônicos vem se destacando por suas características que atendem a demanda de campos industriais e de pesquisa, sendo cada vez mais observado um maior aproveitamento e utilização dessa nova classe de solvente⁶³. Em estudos cinéticos, podem atuar como catalisadores, sendo gerados com o objetivo de interagir especificamente em determinada reação, nomeadas de “task specifics”.⁶⁴ Além disso, possui propriedades que o possibilitam aumentar a velocidade de uma reação, tendo como exemplo uma reação com transferência de elétron numa oxidação aeróbia em meio a LI's.⁶⁵

São também aproveitados no fracionamento e refinação da biomassa lignocelulósica, para a dissolução do polissacárideo, desenvolvimento de sensores químicos ópticos⁶⁶, para a preparação e regeneração de fibras celulósicas⁶⁷ e, em particular, como meios de reação para a preparação homogênea de derivados de polissacárideos altamente modificados.⁶² Em biorefinarias, por exemplo, substituem solventes tóxicos e inflamáveis para síntese de compostos orgânicos, além de serem usados como catalisadores em muitos casos.

2. OBJETIVOS

Os objetivos desse projeto baseiam-se no estudo da eficiência do sistema peroxioxalato em meios contendo uma mistura de líquidos iônicos ,tetrafluorato de 1-butil-3-metilimidazólio (**BuMeImBF₄**) e tetrafluorato de 1-decil-3-metilimidazólio (**DecMeImBF₄**), com solventes moleculares, no caso 1,2-dimetoxietano. Deseja-se também verificar a influência dos parâmetros de solvente destes meios sobre a cinética da reação.

Desses estudos, deseja-se definir condições experimentais para a reação peroxioxalato em meios contendo ambos líquidos iônicos para analisar a eficiência da formação de estados eletronicamente excitados nestas misturas. O ajuste desta parte experimental pode ser aproveitado futuramente em aplicações analíticas. Os resultados obtidos serão aproveitados para comparação com as cinéticas realizadas em DME puro. Isso se torna importante para avaliação do efeito do líquido iônico sobre o processo de quimiexcitação.

3. RESULTADOS

3.1. Estudos cinéticos em 1,2-dimetoxietano

Os primeiros estudos cinéticos do sistema peroxioxalato no presente projeto foram realizados tendo como padrão a reação entre o éster TCPO, peróxido de hidrogênio, catalisada por imidazol (IMI-H), na faixa de concentração de 1 à 50 mmol L⁻¹, e na presença do ativador DPA. O solvente escolhido para a reação foi o 1,2-dimetóxi-etano (DME) por ser um solvente amplamente utilizado por nosso grupo neste tipo de reação. Assim como o acetato de etila.

Foram obtidas as curvas cinéticas de intensidade de emissão (**Figura 6**) e calcularam-se as constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) (**Tabela 1; Figura 7**). Nos experimentos, nota-se um aumento da intensidade de emissão de maneira extremamente rápida, sendo que os ajustes matemáticos só foram possíveis de se realizar no decaimento da intensidade de emissão, designando o k_{obs} como a constante de velocidade de decaimento.

Figura 6: Curvas cinéticas da intensidade de emissão da reação peroxioxalato com diferentes concentrações de imidazol em DME. **Condições:** [IMI-H] = 1-50 mmol L⁻¹; [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹; [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹.

Tabela 1: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_S) com a concentração de imidazol, na reação de TCPO com H_2O_2 em DME, utilizando-se DPA como ativador.

[IMI-H] (mmol/L)	k_{obs} (s^{-1})	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol^{-1})
1,0	$0,00297 \pm 0,00003$	288 ± 6
2,0	$0,0084 \pm 0,0001$	143 ± 2
5,0	$0,0406 \pm 0,0003$	40 ± 20
7,5	$0,082 \pm 0,001$	20 ± 10
10,0	$0,141 \pm 0,005$	10 ± 2
20,0	$0,44 \pm 0,04$	9 ± 4
50,0	$1,1 \pm 0,1$	16 ± 5

Condições: [TCPO] = $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; [H_2O_2] = 5 mmol L^{-1} e [DPA] = $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 7: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (B) com a [IMI-H] na reação de TCPO ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$) com H_2O_2 ($5,0 \text{ mmol L}^{-1}$) usando DPA ($0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) em DME. O ajuste foi realizado usando a equação $k_{\text{obs}} = y_0 + k_{\text{bim}}[\text{IMI-H}] + k_{\text{tri}}[\text{IMI-H}]^2$, onde $y_0 = -0,002 \pm 0,001$, $k_{\text{bim}} = (3 \pm 1) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{tri}} = (844 \pm 230) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $R = 0,97187$.

Observa-se que as constantes de velocidade de decaimento aumentam conforme se aumenta a concentração de imidazol no meio. A constante de decaimento (k_{obs}) apresenta dependência de segunda ordem com a concentração de imidazol. Já o rendimento quântico (Φ_S) diminui com o aumento da concentração de imidazol. Em cerca de um aumento de 50 vezes da concentração, o rendimento diminui em 18 vezes (**Figura 7**).

Foram realizados também experimentos tendo como padrão a reação entre o éster TCPO, peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração de 1 à 50 mmol L^{-1} , catalisada por imidazol (IMI-H) e na presença do ativador DPA. Foram obtidas as curvas cinéticas de

intensidade de emissão e calcularam-se as constantes de velocidades observadas (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) (**Tabela 2**). Os ajustes matemáticos só foram possíveis de se realizar no decaimento da intensidade de emissão, designando o k_{obs} como a constante de velocidade de decaimento. (**Figura 8**).

Tabela 2: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e dos rendimentos quântico singlete (Φ_S) com a concentração de H_2O_2 , na reação de TCPO com IMI-H em DME, utilizando-se DPA como ativador.

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,0349 ± 0,0004	34 ± 4
2,0	0,0395 ± 0,0007	50 ± 5
5,0	0,0431 ± 0,0006	66 ± 2
7,5	0,0447 ± 0,0002	57 ± 1
10,0	0,0464 ± 0,0002	67 ± 2
20,0	0,051 ± 0,001	53 ± 5
50,0	0,060 ± 0,002	35 ± 4

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 8: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (**A**) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (**B**) com $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na reação de TCPO (0,1 mmol L⁻¹) com IMI-H (5,0 mmol L⁻¹) usando DPA (0,2 mmol L⁻¹) em DME.

As constantes de velocidade de decaimento sofrem um acréscimo conforme o aumento da concentração de H_2O_2 . Os valores variam de 0,03 a 0,06 s⁻¹ na mudança de 1,0 a 50,0 mmol L⁻¹ de concentração de H_2O_2 . No caso do rendimento quântico, este se mantém relativamente constante (**Tabela 2**).

3.2. Estudos cinéticos em carbonato de propileno

Mantendo as mesmas condições experimentais da reação peroxioxalato em DME, realizaram-se novos ensaios cinéticos com a mudança do solvente. O solvente escolhido para a reação foi o carbonato de propileno (CP), por ser um solvente considerado “verde”, e também contando com a esperança de se tornar um solvente que alcance melhores rendimentos quânticos do sistema.

As curvas cinéticas da intensidade de emissão foram obtidas variando-se a concentração de IMI-H (**Figura 9**) e a partir das mesmas foram calculadas as constantes de velocidades observadas (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_s) (**Tabela 3**). O perfil de emissão segue o mesmo padrão da reação em DME. (**Figura 10**).

Figura 9: Curvas cinéticas da intensidade de emissão da reação peroxioxalato com diferentes concentrações de imidazol em CP. **Condições:** [IMI-H] = 0,5-10 mmol L⁻¹; [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹; [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹.

Tabela 3: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_s) com a concentração de imidazol, na reação de TCPO com H_2O_2 em CP, utilizando-se DPA como ativador.

[IMI-H] (mmol L^{-1})	k_{obs} (s^{-1})	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol^{-1})
0,5	$0,011 \pm 0,001$	19 ± 9
1,0	$0,032 \pm 0,001$	8 ± 2
2,0	$0,090 \pm 0,005$	6 ± 2
5,0	$0,39 \pm 0,07$	5 ± 5
10,0	$1,4 \pm 0,2$	40 ± 20

Condições: [TCPO] = $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; [H_2O_2] = 10 mmol L^{-1} e [DPA] = $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 10: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_s) (B) com a [IMI-H] na reação de TCPO com H_2O_2 em CP. **Condições:** [TCPO] = $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; [H_2O_2] = 10 mmol L^{-1} e [DPA] = $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$. O ajuste foi realizado usando a equação $k_{\text{obs}} = y_0 + k_{\text{bim}}[\text{IMI-H}] + k_{\text{tri}}[\text{IMI-H}]^2$, onde: $y_0 = -0,0035 \pm 0,0029$; $k_{\text{bim}} = (25 \pm 5) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{tri}} = (11110 \pm 1910) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $R = 0,9999$.

Observa-se que as constantes de velocidade de decaimento aumentam conforme se aumenta a concentração de imidazol no meio. O k_{obs} apresenta dependência de segunda ordem com a concentração de imidazol. Variando a concentração de imidazol, de 0,5 para 10 mmol L^{-1} , o rendimento quântico segue um comportamento esperado, diminuindo até a penúltima concentração. Na última concentração, o Φ_s volta a subir.

Mantendo as mesmas condições do experimento da reação peroxioxalato entre o éster TCPO e o peróxido de hidrogênio com variação da concentração da base IMI-H, agora foram realizados os experimentos cinéticos com a variação do peróxido de hidrogênio. As curvas cinéticas da intensidade de emissão foram obtidas variando-se a concentração de H_2O_2 e a partir das mesmas foram calculadas as constantes de velocidades observadas (k_{obs}) e os

rendimentos quânticos singlete (Φ_S) (**Tabela 4**). O perfil da curva de emissão segue o mesmo padrão da reação em DME, com a subida de intensidade rápida e um decaimento lento. (**Figura 11**).

Tabela 4: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e dos rendimentos quântico singlete (Φ_S) da concentração do peróxido, na reação de TCPO com IMI-H em CP, utilizando-se DPA como ativador.

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,5	0,24 ± 0,02	3 ± 1
1,0	0,26 ± 0,01	5 ± 6
2,0	0,27 ± 0,01	10 ± 5
5,0	0,31 ± 0,01	20 ± 4
10,0	0,34 ± 0,03	18 ± 3

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 11: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (**A**) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (**B**) com a $[H_2O_2]$ na reação de TCPO (0,1 mmol L⁻¹) com IMI-H (10,0 mmol L⁻¹) usando DPA (0,2 mmol L⁻¹) em CP.

Os valores de k_{obs} apresentam um aumento de cerca de 1,4 vezes com a variação da concentração do peróxido aumentando de 20 vezes. Já os Φ_S , apresentam um aumento de cerca de seis vezes com o mesmo aumento da $[H_2O_2]$ (**Tabela 4**, **Figura 11**).

3.3. Sistema Peroxioxalato em Misturas Binárias de Líquidos Iônicos e DME.

Após as cinéticas realizadas com solventes puros (DME e CP), optou-se pela escolha do DME para ser utilizado nas misturas binárias, por ter um método mais simples de purificação e por apresentar rendimentos quânticos superiores. Os primeiros ensaios realizados envolviam o planejamento da mistura entre líquidos iônicos que estavam disponíveis no laboratório, todos com contra íon cloreto (Cl^-), mas estes não apresentavam miscibilidade com DME. Com o auxílio de uma coluna de troca iônica, o novo contra-íon utilizado foi o tetrafluorborato (BF_4^-), porque os LIs contendo este contra íon se mostraram miscíveis com o solvente DME em uma ampla faixa de composição.

3.3.1. Misturas binárias de DME/líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImBF_4).

3.3.1.1. *Preparação do líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImBF_4).*⁶⁸

Os primeiros ensaios envolvendo líquidos iônicos foram realizados com o tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImBF_4). O mesmo foi preparado a partir do correspondente cátion de alquil metil-imidazol contendo cloreto como contra íon (BuMeImCl). Para a conversão de BuMeImCl em BuMeImBF_4 , utilizou-se uma resina aniônica (Amberlite IRN78 $1,20 \text{ mol L}^{-1}$). Para este experimento, foram dissolvidos 18,4 g (105 mmol) de BuMeImCl em 500 ml de MeOH, obtendo uma concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ da solução LI/MeOH. Esta solução foi passada lentamente numa coluna contendo 180 ml de uma suspensão da resina mencionada anteriormente tendo o MeOH como eluente. Para o teste da eficiência da troca Cl^-/OH^- , efetuou-se o teste do Cl^- utilizando uma solução aquosa de $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Com o teste sendo negativo para a presença de cloreto (não formação de precipitado branco), o líquido iônico resultante, contendo OH^- como contra-íon, foi neutralizado com ácido tetrafluorbórico (6,6 ml) (**Esquema 5**), contendo assim a quantidade equimolar sobre o número de mols de LI com íons OH^- ($0,105 \text{ mol}$). Após a remoção do metanol com o auxílio do rotaevaporador, o líquido resultante foi tratado com carvão ativado e posteriormente seco a 60°C sob pressão reduzida (3mm Hg). Este procedimento segue um processo análogo encontrado na literatura.

Esquema 5: Reação de neutralização do líquido iônico com ácido tetrafluorobórico.

A caracterização do produto foi realizada por RMN¹H. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios foram atribuídos conforme indicado na literatura.⁶⁹ H7 representa o hidrogênio mais desblindado (10,49 ppm) por estar entre dois átomos de nitrogênio (alta eletronegatividade) e é um singleto por não acoplar com nenhum hidrogênio vizinho. Os outros hidrogênios do anel heterocíclico, H5 e H6, ambos dubletos por terem apenas 1 hidrogênio vizinho, possuem deslocamentos parecidos de *ca.* 7,2 ppm, por ambos estarem situados no anel aromático e terem um nitrogênio próximo. (**Figura 12**)

O deslocamento do grupo metila (H8) é próximo a 4 ppm por ser ligado a um átomo de nitrogênio. Os sinais do grupo n-butil ligado ao nitrogênio imidazólio são observados em deslocamentos e desdobramentos esperados, entre 0,9 e 1,9 ppm para a metila (H1) e os dois grupos CH₂ mais distantes do nitrogênio (H2 e H3) e um tripleto para o grupo CH₂ ligado ao nitrogênio em 4,3 ppm (**Figura 12**). Observa-se ainda sinais de impureza do solvente de lavagem acetato de etila em 1,24, 2,1 e 3,71 ppm.

Figura 12: Espectro de RMN¹H de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (300 MHz, CDCl₃).

Após tentativas falhas de cinéticas com a utilização do LI sintetizado, cogitou-se a possibilidade da presença de uma impureza presente no solvente impedir a emissão de luz do sistema. Com isso, optou-se pela compra do produto junto à Sigma-Aldrich.

3.3.1.2. Estudos cinéticos da reação peroxioxalato em meios contendo tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImBF₄).

A fim de se obter informações sobre a influência dos parâmetros do solvente, como viscosidade e polaridade, no sistema peroxioxalato, foram realizadas cinéticas tendo como solvente uma mistura binária entre DME e BuMeImBF₄. As curvas cinéticas da intensidade de emissão foram obtidas mantendo-se a concentração de base e peróxido constantes e variou-se a fração molar (χ) de BuMeImBF₄ na mistura, e a partir das mesmas foram calculadas as constantes de velocidades observadas (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) (Tabela 5). O perfil de emissão segue o mesmo padrão da reação em solventes puros. (Figura 13).

Tabela 5: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e dos rendimentos quântico singlete (Φ_s) com a proporção de líquido iônico, na reação de TCPO com H_2O_2 e IMI-H, utilizando-se DPA como ativador em mistura binária DME/Líquido Iônico.

χ BuMeImBF ₄	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,000	0,0414 ± 0,0005	28 ± 2
0,060	0,115 ± 0,002	25 ± 2
0,119	0,126 ± 0,004	27 ± 2
0,189	0,13 ± 0,01	42 ± 3
0,357	0,06 ± 0,01	32 ± 2

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹; [H_2O_2] = 5 mmol L⁻¹.

Figura 13: Dependência de constante de velocidade observada (k_{obs}) (A) e rendimento quântico singlete (Φ_s) (B) com χ BuMeImBF₄ na reação de TCPO com IMI-H em mistura DME/LI. **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹; [H_2O_2] = 5 mmol L⁻¹.

Na variação da proporção de BuMeImBF₄ em mistura com DME/LI, observa-se um aumento de k_{obs} (aproximadamente três vezes), em relação ao aumento da proporção de LI. Já o rendimento quântico, se mantém praticamente constante, com exceção do ponto em 30% (v/v) de LI, que aumenta o dobro.

Para um estudo mais aprofundado da influência do solvente neste sistema binário, foram realizados estudos cinéticos variando-se a concentração de imidazol em misturas contendo 10% e 30% de BuMeImBF₄ ($\chi = 0,060$ e $\chi = 0,189$, respectivamente). Essas misturas foram escolhidas por apresentarem os extremos entre o menor e maior rendimento quântico. As curvas cinéticas da intensidade de emissão foram obtidas variando-se a concentração de IMI-H, e a partir das mesmas foram calculadas as constantes de velocidade

observadas (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) (Tabelas 6 e 7). O perfil de emissão segue o mesmo padrão da reação em DME. (Figuras 14 e 15).

Tabela 6: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e dos rendimentos quântico singlete (Φ_S) da concentração do imidazol, na reação de TCPO com H_2O_2 , utilizando-se DPA como ativador em DME 90:10 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,060).

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,00430 ± 0,00004	182 ± 2
2,0	0,0202 ± 0,0002	81 ± 4
5,0	0,085 ± 0,009	8 ± 4
10,0	0,35 ± 0,04	20 ± 4
15,0	0,7 ± 0,1	14 ± 6

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 14: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (B) com IMI-H em DME 90:10 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,060). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹. O ajuste foi realizado usando a equação $k_{\text{obs}} = y_0 + k_{\text{bim}}[\text{IMI-H}] + k_{\text{tri}}[\text{IMI-H}]^2$, onde: $y_0 = -0,00641 \pm 0,0029$; $k_{\text{bim}} = (8 \pm 1) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{tri}} = (2570 \pm 397) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ R = 0,9993.

As constantes de velocidade de decaimento sofrem um acréscimo conforme o aumento da concentração de IMI-H para a mistura DME/ BuMeImBF₄ (90/10) (v/v). Os valores variam de 0,004 a 0,7 s⁻¹ na mudança de 1,0 a 15,0 mmol L⁻¹ de concentração de IMI-H. No caso do rendimento quântico, este diminui cerca de 20 vezes, com o aumento da concentração de imidazol.

Tabela 7: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_S) com a [IMI-H], na reação de TCPO com H_2O_2 , utilizando-se DPA como ativador em DME 70:30 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,189).

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,0082 ± 0,0001	90 ± 10
2,0	0,0124 ± 0,0005	50 ± 10
5,0	0,11 ± 0,01	9 ± 1
7,5	0,28 ± 0,03	5 ± 1
10,0	0,48 ± 0,05	7 ± 1
20,0	1,36 ± 0,05	13 ± 1

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 15: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (B) com [IMI-H] na reação de TCPO com H_2O_2 em DME 70:30 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,189). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹. O ajuste foi realizado usando a equação $k_{\text{obs}} = y_0 + k_{\text{bim}}[\text{IMI-H}] + k_{\text{tri}}[\text{IMI-H}]^2$, onde: $y_0 = -0,00641 \pm 0,0029$; $k_{\text{bim}} = (7 \pm 2) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{tri}} = (3910 \pm 450) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ R = 0,9520.

As constantes de velocidade de decaimento se tornam maiores conforme o aumento da concentração de IMI-H para a mistura DME/ BuMeImBF₄ (70/30) (v/v). Os valores variam de 0,008 a 1,4 s⁻¹ na mudança de 1,0 a 20,0 mmol L⁻¹ de concentração de IMI-H. No caso do rendimento quântico, este diminui cerca de 9 vezes, com o aumento da concentração de imidazol.

Conjuntamente aos testes de variação da concentração de imidazol, foram realizadas cinéticas variando-se a concentração de peróxido em misturas contendo 10% e 30% de BuMeImBF₄ ($\chi = 0,060$ e $\chi = 0,189$, respectivamente). As curvas cinéticas da intensidade de emissão foram obtidas variando-se a concentração de H_2O_2 e a partir das mesmas foram

calculadas as constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S). (Tabelas 8 e 9). O perfil de emissão segue o mesmo padrão da reação em DME. (Figuras 16 e 17).

Tabela 8: Dependência das constantes de velocidade observada (k_{obs}) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_S) com a concentração do peróxido, na reação de TCPO com IMI-H, utilizando-se DPA como ativador em DME 90:10 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,060).

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,26 ± 0,03	10 ± 3
2,0	0,25 ± 0,03	4 ± 5
5,0	0,28 ± 0,02	29 ± 2
10,0	0,24 ± 0,02	8 ± 7
15,0	0,28 ± 0,03	33 ± 3

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 16: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (B) com $[H_2O_2]$ na reação de TCPO com IMI-H em DME 90:10 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,060). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Os valores de k_{obs} não apresentam uma mudança significativa, mantendo-se constante numa variação de 15 vezes a concentração do peróxido na mistura DME 90% : 10% BuMeImBF₄. O Φ_S , mostra mudança significativa com a concentração de peróxido, entretanto não se observa uma variação sistemática com esta concentração (Tabela 8, Figura 16).

Usando a mistura DME 70:30 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,189), os valores de k_{obs} apresentam um leve aumento com a $[H_2O_2]$, variando de 0,091 s⁻¹ a 0,149 s⁻¹ para a variação

de 20 vezes da concentração do peróxido. Por outro lado, o Φ_S se mostrou independente da concentração de peróxido (**Tabela 9, Figura 17**).

Tabela 9: Dependência das constantes de velocidade observada (k_{obs}) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_S) com a concentração do peróxido, na reação de TCPO com IMI-H, utilizando-se DPA como ativador em DME 70:30 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,189).

$[H_2O_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,091 ± 0,001	18 ± 5
2,0	0,097 ± 0,005	19 ± 1
5,0	0,110 ± 0,004	19 ± 9
7,5	0,11 ± 0,02	22 ± 3
10,0	0,13 ± 0,02	24 ± 5
20,0	0,149 ± 0,004	19 ± 1

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 17: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (**A**) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (**B**) com $[H_2O_2]$ na reação de TCPO com IMI-H em DME 70:30 BuMeImBF₄ (χ LI = 0,189). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

3.3.2. Misturas binárias de DME/líquido iônico tetrafluorborato de 1-decil-3-metilimidazólio (DecMeImBF₄).

3.3.2.1. *Preparação do líquido iônico tetrafluorborato de 1-decil-3-metilimidazólio (DecMeImBF₄).*

Os seguintes ensaios envolvendo líquidos iônicos foram realizados com o tetrafluorborato de 1-decil-3-metilimidazólio (DecMeImBF₄). O mesmo foi preparado a partir do correspondente cátion de alquil metil-imidazol contendo cloreto como contra íon (DecMeImCl). Para a conversão de DecMeImCl em DecMeImBF₄, utilizou-se uma resina aniônica (Amberlite IRN78 1,20 mol L⁻¹). Para este experimento, foram dissolvidos 14,4 g (55,6 mmol) de DecMeImCl em 300 ml de MeOH, obtendo uma concentração de 0,2 mol L⁻¹ da solução LI/MeOH. Esta solução foi passada lentamente numa coluna contendo 100 ml de uma suspensão da resina mencionada anteriormente tendo o MeOH como eluente. Para o teste da eficiência da troca Cl⁻/OH⁻, efetuou-se o teste do Cl⁻ utilizando uma solução aquosa de AgNO₃/HNO₃ (0,1 mol L⁻¹). Com o teste sendo negativo para a presença de cloreto (não formação de precipitado branco), o líquido iônico resultante, contendo OH⁻ como contra-íon, foi neutralizado com ácido tetrafluorbórico (3,3 ml) (**Esquema 5**), contendo assim a quantidade equimolar sobre o número de mols de LI com íons OH⁻ (0,0558 mol). Após a remoção do metanol com o auxílio do rotaevaporador, o líquido resultante foi tratado com carvão ativado e posteriormente seco a 60°C sob pressão reduzida (3mm Hg). Este procedimento segue um processo análogo encontrado na literatura.⁶⁸

A caracterização do produto foi realizada com o auxílio de um espectro de RMN¹H. Os valores dos deslocamentos químicos dos hidrogênios foram correlacionados com valores encontrados na literatura da literatura.⁷⁰ (**Figura 18**). H2 representa o hidrogênio mais desblindado (8,70 ppm) por estar entre dois átomos de nitrogênio (alta eletronegatividade) e é um singlete por não acoplar com nenhum hidrogênio vizinho. Os outros hidrogênios do anel heterocíclico, H4 e H5, ambos dubletos por terem apenas 1 hidrogênio vizinho, possuem deslocamentos parecidos de ca. 7,3 ppm, por ambos estarem situados no anel aromático e terem um nitrogênio próximo. O deslocamento do grupo metila (H6) é próximo a 3,9 ppm por ser ligado a um átomo de nitrogênio. Os sinais do grupo n-decil ligado ao nitrogênio imidazólico são observados em deslocamentos e desdobramentos esperados, entre 0,8 e 1,3 ppm para a metila (H16) e os oito grupos CH₂ mais distantes do nitrogênio (H8-H15) e um tripleto para o grupo CH₂ ligado ao nitrogênio em 4,1 ppm.

Figura 18: Espectro de RMN¹H 300 MHz do líquido iônico cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio em CDCl₃.

3.3.2.2. Estudos cinéticos da reação peroxioxalato em meios contendo tetrafluorborato de 1-decil-3-metilimidazólio (DecMeImBF₄).

A fim de se obter informações sobre a influência dos parâmetros do solvente, como viscosidade e polaridade no sistema peroxioxalato, foram realizadas cinéticas mantendo a concentração de peróxido e imidazol fixas, com alteração apenas do volume do líquido iônico DecMeImBF₄ contido no solvente. As curvas cinéticas da intensidade de emissão foram obtidas mantendo-se a concentração de IMI-H e H₂O₂ constantes e variando a fração molar (χ) de DecMeImBF₄, e a partir das mesmas foram calculadas as constantes de velocidade observada (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) (Tabela 10, Figura 19).

Tabela 10: Dependência das constantes de velocidade observada (k_{obs}) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_S) com a proporção de líquido iônico, na reação de TCPO com H_2O_2 e IMI-H, utilizando-se DPA como ativador em mistura binária DME/Líquido Iônico.

χ DecMeImBF ₄	% Volume (mL)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
0,000	0,00	0,040 ± 0,001	13 ± 4
0,043	0,20	0,045 ± 0,004	16 ± 4
0,093	0,40	0,043 ± 0,002	13 ± 3
0,148	0,60	0,047 ± 0,001	17 ± 4
0,282	1,00	0,073 ± 0,005	6 ± 2

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹; [H_2O_2] = 5 mmol L⁻¹.

Figura 19: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (B) com χ DecMeImBF₄ na reação de TCPO com IMI-H em mistura DME/LI. **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹; [H_2O_2] = 5 mmol L⁻¹.

Na variação da proporção de DecMeImBF₄ em mistura DME/LI, observa-se um leve aumento de k_{obs} (aproximadamente duas vezes) com o aumento da proporção de LI, sendo que somente para a maior fração molar estudada ocorre aumento significativo. O rendimento quântico se mantém praticamente constante até uma fração molar de 0,148, porém, na maior fração molar o rendimento se mostra significativamente mais baixo (**Tabela 10, Figura 19**).

Para uma melhor caracterização do sistema peroxioxalato nas misturas entre LI e solvente molecular, foram realizados estudos cinéticos do sistema variando-se as concentrações dos reagentes na misturas contendo 10% e 30% de DecMeImBF₄ em DME (χ = 0,043 e χ = 0,148, respectivamente). Essas misturas foram escolhidas para comparação com

o líquido iônico BuMeImBF₄, estudado em misturas nessas proporções. As curvas cinéticas da intensidade de emissão foram obtidas variando-se a concentração de IMI-H e a partir das mesmas foram calculadas as constantes de velocidade observada (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) (Tabelas 11 e 12, Figuras 20 e 21).

Tabela 11: Dependência das constantes de velocidade observada (k_{obs}) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_S) com a concentração do imidazol, na reação de TCPO com H₂O₂ utilizando-se DPA como ativador em DME 90:10 DecMeImBF₄ (χ LI = 0,043).

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,0030 ± 0,0001	74 ± 4
2,0	0,0092 ± 0,0002	37 ± 2
5,0	0,044 ± 0,001	14 ± 6
7,5	0,085 ± 0,006	7 ± 3
10,0	0,145 ± 0,005	12 ± 4
20,0	0,46 ± 0,02	2 ± 1

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 20: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (B) com [IMI-H] na reação de TCPO com H₂O₂ em DME 90:10 DecMeImBF₄ (χ LI = 0,043). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹. O ajuste foi realizado usando a equação $k_{obs} = y_0 + k_{bim}[IMI-H] + k_{tri}[IMI-H]^2$, onde: $y_0 = -0,00114 \pm 0,00048$; $k_{bim} = (3,0 \pm 0,5) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{tri} = (1110 \pm 77) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ R = 0,9960.

As constantes de velocidade de decaimento sofrem um acréscimo conforme o aumento da concentração de IMI-H para a mistura DME/LI (90/10) (v/v). Os valores variam de 0,003 a 0,5 s⁻¹ na mudança de 1,0 a 20,0 mmol L⁻¹ de concentração de IMI-H. No caso do rendimento quântico, este diminui cerca de 40 vezes, com o aumento da concentração de imidazol.

Tabela 12: Dependência das constantes de velocidade observada (k_{obs}) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_s) com a concentração do imidazol, na reação de TCPO com H_2O_2 , utilizando-se DPA como ativador em DME 70:30 DecMeImBF₄ (χ LI = 0,148).

[IMI-H] (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_s \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,0036 ± 0,0001	76 ± 2
2,0	0,0101 ± 0,0002	36 ± 2
5,0	0,046 ± 0,001	15 ± 1
7,5	0,094 ± 0,005	5 ± 4
10,0	0,153 ± 0,009	1 ± 1
20,0	0,47 ± 0,06	4 ± 4

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 21: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_s) (B) com [IMI-H] na reação de TCPO com H_2O_2 em DME 70% : 30% DecMeImBF₄ (χ LI = 0,148). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹. O ajuste foi realizado usando a equação $k_{\text{obs}} = y_0 + k_{\text{bim}}[\text{IMI-H}] + k_{\text{tri}}[\text{IMI-H}]^2$, onde: $y_0 = -0,0006 \pm 0,0004$; $k_{\text{bim}} = (2,8 \pm 0,4) \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{\text{tri}} = (1270 \pm 78) \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ R = 0,9984.

As constantes de velocidade de decaimento sofrem um acréscimo conforme o aumento da concentração de IMI-H para a mistura DME/LI (70/30) (v/v). Os valores variam de 0,004 a 0,5 s⁻¹ na mudança de 1,0 a 20,0 mmol L⁻¹ de concentração de IMI-H. No caso do rendimento quântico, este diminui cerca de 20 vezes, com o aumento da concentração de imidazol.

Conjuntamente aos experimentos de variação da concentração de imidazol no sistema peroxioxalato, foram realizadas estudos cinéticos variando-se a concentração de peróxido em misturas contendo 10% e 30% de DecMeImBF₄ ($\chi = 0,043$ e $\chi = 0,148$, respectivamente). Essas misturas foram escolhidas por apresentarem os extremos entre o menor e maior rendimento quântico, resultado observado na variação da proporção de LI. As curvas cinéticas

da intensidade de emissão foram obtidas variando-se a concentração de H_2O_2 , e a partir das mesmas foram calculadas as constantes de velocidade observada (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S). (Tabelas 13 e 14; Figuras 22 e 23).

Tabela 13: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e dos rendimentos quântico singlete (Φ_S) da concentração do peróxido, na reação de TCPO com IMI-H, utilizando-se DPA como ativador em DME 90:10 DecMeImBF₄ (χ LI = 0,043).

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,0365 ± 0,0005	37 ± 1
2,0	0,042 ± 0,001	3 ± 1
5,0	0,0464 ± 0,0002	3 ± 2
7,5	0,050 ± 0,001	7 ± 7
10,0	0,0510 ± 0,0002	15 ± 1
20,0	0,057 ± 0,004	11 ± 2

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 22: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (B) com $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na reação de TCPO com IMI-H em DME 90:10 DecMeImBF₄ (χ LI = 0,043). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mM; [IMI-H] = 5 mM e [DPA] = 0,2 mM.

Os valores de k_{obs} apresentam um aumento, variando de 0,04 s⁻¹ a 0,06 s⁻¹ numa variação de 20 vezes a concentração do peróxido na mistura DME/LI (90/10) (v/v). Já o Φ_S , se mantém relativamente constante.

Tabela 14: Dependência das constantes de velocidade observada (k_{obs}) e dos rendimentos quântico singlete (Φ_S) com a concentração do H_2O_2 , na reação de TCPO com IMI-H, utilizando-se DPA como ativador em DME 70:30 DecMeImBF₄ (χ LI = 0,148).

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L ⁻¹)	k_{obs} (s ⁻¹)	$\Phi_S \times 10^5$ (E mol ⁻¹)
1,0	0,044 ± 0,002	10 ± 10
2,0	0,047 ± 0,001	4 ± 1
5,0	0,050 ± 0,003	2 ± 2
7,5	0,053 ± 0,001	2 ± 1
10,0	0,058 ± 0,002	6 ± 4
20,0	0,069 ± 0,002	9 ± 1

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 23: Dependência da constante de velocidade de decaimento da intensidade de emissão (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_S) (B) com $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na reação de TCPO com IMI-H em DME 70% : 30% DecMeImBF₄ (χ LI = 0,148). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Os valores de k_{obs} apresentam um aumento, variando de 0,04 s⁻¹ a 0,07 s⁻¹ numa variação de 20 vezes a concentração do peróxido na mistura DME/LI (70/30) (v/v). Já o Φ_S , por apresentar valores tão próximos, pode ser considerado constante.

3.4. Caracterização das misturas LI/DME

Das misturas entre os LIs tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BuMeImBF₄) e o tetrafluorborato de 1-decil-3-metilimidazólio (DecMeImBF₄) e DME foram determinados

os parâmetros de solvente de viscosidade e polaridade, para as composições utilizadas nos estudos cinéticos.

Como parâmetro da polaridade, foi determinada a polaridade empírica de Reichardt⁷¹ para cada mistura utilizada. Foram realizadas medidas do parâmetro de polaridade empírica $E_T(33)$ (**Tabela 15**) para se verificar a influência deste parâmetro do solvente sobre a cinética do sistema peroxioxalato. Para isso, foram efetuadas misturas entre o LI e o DME de diferentes proporções, para assim se observar o efeito dos LI's sobre a polaridade do meio.

Foram preparadas soluções de uma sonda solvatocrômica $E_T(30)$ em acetona em frascos com tampa, posteriormente a acetona foi evaporada numa estufa a 50 °C à pressão reduzida. As soluções de DME e das misturas binárias de DME/LI foram adicionadas aos tubos contendo a sonda sólida com o auxílio de uma pipeta de vidro e as mesmas foram dissolvidas e agitadas até a obtenção de solução límpida. A concentração final da sonda nas soluções foi 1.10^{-4} mol L⁻¹. Os espectros de UV- VIS foram obtidos por triplicata. Com base nos dados de $\lambda_{\text{máx}}$ (da banda de transferência de carga intramolecular da sonda), calcula-se a escala empírica de polaridade, $E_T(33)$ a partir da **Equação 1**.

$$E_T(33), \text{ kcal/mol} = 28591,5 / \lambda_{\text{máx}} (\text{nm}) \quad (1)$$

onde, $E_T(33)$ é a polaridade empírica e $\lambda_{\text{máx}}$ é o comprimento de onda de máxima absorção da banda de transição de carga intramolecular.

Tabela 15: Valores de $E_T(33)$ para as misturas binárias LI/DME a 25 °C.

LI/DME (v/v)	BuMeImBF ₄	DecMeImBF ₄
	$E_T(33) (\text{kcal mol}^{-1})$	
0/100	38,0 ± 0,1	38,0 ± 0,1
10/90	46,6 ± 0,1	45,3 ± 0,1
20/80	47,4 ± 0,1	45,7 ± 0,1
70/30	47,6 ± 0,2	46,4 ± 0,2
50/50	49,9 ± 0,1	48,3 ± 0,2

Observa-se que, com o aumento de volume de LI na solução, há um deslocamento hipsocrômico (da região do vermelho pro azul) da banda de transferência de carga, ou seja, isso indica que a polaridade do meio aumenta com a adição de LI. Os valores de $E_T(33)$ de BuMeImBF₄ mostram-se superiores aos de DecMeImBF₄. Portanto, pode-se dizer que por

possuir mais carbonos na cadeia ligada ao nitrogênio no anel aromático, o meio contendo DecMeImBF₄ é menos polar que um meio contendo BuMeImBF₄.

Foram também realizadas medidas do parâmetro de viscosidade para se verificar a influência deste efeito microscópico do solvente sobre a cinética do sistema peroxioxalato. Para isso, foram efetuadas misturas entre o LI e o DME em diferentes proporções, para assim se observar o efeito dos LI's sobre a viscosidade do meio. (**Tabela 16**). Os valores para DME puro foram obtidos na literatura.⁷² As medidas de viscosidade foram realizadas com o auxílio de um reômetro rotacional.

Tabela 16: Valores de viscosidade (η) para as misturas binárias LI/DME a 25 °C.

LI/DME (v/v)	BuMeImBF ₄	DecMeImBF ₄
	η (cP)	
0/100	0,45	0,45
10/90	1,40	1,79
20/80	2,06	2,39
70/30	2,29	2,87
50/50	3,00	3,50

Em todos os casos, verifica-se que a viscosidade aumenta com o acréscimo de volume de líquido iônico. Por conta das análises terem sido realizados em diferentes condições e um diferente reômetro rotacional, nota-se nos valores uma diferença significativa para os valores encontrados de viscosidade do líquido iônico BuMeImBF₄ para outros trabalhos do grupo de pesquisa, em que o valor de viscosidade para 0,45 a 23 cP.⁷³ Com os dados acima da tabela, é possível afirmar que as misturas binárias contendo DecMeImBF₄ tem uma maior viscosidade comparado com aos meios com BuMeImBF₄. Em todas as proporções, inclusive de 10%, observa-se um valor superior para as amostras contendo o líquido iônico com a maior quantidade de carbonos no grupamento alquil.

4. DISCUSSÃO

A reação peroxioxalato já foi estudada anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa, utilizando-se da reação entre o oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila) (TCPO) e peróxido de hidrogênio, catalisada por imidazol (IMI-H), na presença de 9,10-difenilantraceno (DPA) como ativador (ACT), com acetato de etila (AcOEt) como solvente.^{39,40} Nos estudos cinéticos efetuados observando-se a intensidade de emissão ou a mudança da absorbância do sistema devido à formação de 2,4,6-triclorofenol, foi possível atribuir constantes de velocidade a diferentes passos do esquema mecanístico formulado (**Esquema 4**). Verificou-se que imidazol age como catalisador nucleofílico no passo mais lento da transformação (**Esquema 4**, k_1). A constante de velocidade deste passo é obtida, nos estudos cinéticos, do decaimento da intensidade de emissão de luz e mostra dependência de segunda ordem com a concentração do imidazol, indicando que o ataque nucleofílico do imidazol ao éster é catalisado pelo próprio imidazol (**Esquema 4**, k_1). O segundo passo lento foi identificado como o ataque do peróxido de hidrogênio ao intermediário 1,1'-oxalildiimidazolida, catalisado pelo imidazol como catalisador básico, levando à formação de um perácido oxálico intermediário (**Esquema 4**, k_2)^{74,75}. Este passo é observado no aumento inicial rápido da curva cinética da intensidade de emissão; a constante de velocidade obtida desta parte da curva cinética mostra dependência linear tanto com a concentração do peróxido quanto de imidazol.⁴⁰

A ciclização do perácido oxálico para o intermediário de alta energia, a 1,2-dioxetanodiona (**Esquema 4**, k_3), é observada nos estudos cinéticos somente em altas concentrações de peróxido de hidrogênio, manifestando-se como curva de saturação na dependência da constante de velocidade do aumento inicial da intensidade de emissão com a concentração de peróxido. Foi verificado que, também neste passo, o imidazol age como catalisador básico.³⁹ Finalmente, o passo de quimiexcitação, que envolve a interação entre o IAE e o ACT (**Esquema 4**, k_4), não pode ser observado em medidas cinéticas do sistema peroxioxalato completo por ser muito rápido. Em estudos anteriores do grupo, foi verificado que o passo de quimiexcitação na reação peroxioxalato ocorre pelo mecanismo CIEEL.^{42,48} Em estudos realizados em 2009, conseguiu-se observar diretamente a cinética da interação entre IAE e ACT, utilizando-se um arranjo experimental com a adição retardada do ACT.²⁹

A interação da 1,2-dioxetanodiona com um ACT, ocorrendo pelo mecanismo CIEEL intermolecular, envolve inicialmente a formação de um complexo de transferência de carga entre o IAE e o ACT, (**Esquema 6**, K_{TC}). Com o alongamento da ligação O-O, a energia do orbital antiligante (σ^*) diminui, facilitando a transferência de elétron do ativador para o

peróxido (k_{TE}), que ocorre em conjunto com a clivagem da ligação O-O, fazendo este passo irreversível. O ânion-radical da 1,2-dioxetanodiona, formado após a clivagem da ligação O-O, sofre clivagem da ligação C-C, resultando em uma molécula neutra (CO_2) e um ânion radical de dióxido de carbono (k_{CLIV}). O cátion-radical do ACT e este novo ânion-radical interagem para promover uma retrotransferência de elétron (k_{RTE}). É importante que todos os passos ocorram com os radical íons contidos na cavidade do solvente, favorecendo assim a retrotransferência de elétron entre o ACT e IAE. Esta retrotransferência de elétron forma uma molécula neutra de CO_2 e libera energia suficiente para possibilitar a formação do ACT no seu estado eletronicamente excitado singlete de menor energia (S_1).⁴² Quando o ACT retorna para o estado fundamental (S_0), há emissão de luz por fluorescência.

Esquema 6: Mecanismo CIEEL intermolecular para a interação da 1,2-dioxetanodiona com um ACT no passo de quimiexcitação da reação peroxioxalato.

4.1. Estudos cinéticos do sistema peroxioxalato em solventes puros

Os primeiros estudos cinéticos do sistema peroxioxalato no presente projeto foram realizados tendo como base a reação entre o éster TCPO, peróxido de hidrogênio, catalisada por imidazol (IMI-H) e na presença do ativador DPA. O comportamento cinético da reação nos diferentes meios foi comparado e se apresentou bastante distinto no que se diz respeito ao rendimento quântico em comparação com DME. Na variação de $[H_2O_2]$, o k_{obs} mostra um comportamento totalmente diferente nos dois solventes. Em DME, ele permanece relativamente constante, já em carbonato de propileno ele aumenta junto com o acréscimo de concentração de peróxido, além dos valores da constante de decaimento em carbonato possuírem o dobro do valor comparado ao DME. Já para a comparação do Φ_S nos dois solventes, na variação de $[H_2O_2]$, os valores de rendimento permanecem constante, independente da variação da $[H_2O_2]$, porém mostram-se superiores em DME, em cerca de uma ordem de grandeza nas concentrações mais baixas (**Figura 24**).

Figura 24: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) (A) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_s) (B) com a $[H_2O_2]$ na reação de TCPO com IMI-H em carbonato de propileno e 1,2-dimetóxietano. **Condições:** $[TCPO] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $[IMI-H] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[DPA] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Para variação de $[IMI-H]$, os k_{obs} em ambos os solventes apresentaram um comportamento similar, ou seja, um aumento nos valores com o aumento da concentração de base, observando-se sempre a dependência de segunda ordem. Entretanto, os valores da constante de velocidade observada (k_{obs}), e também os das constantes bimolecular (k_{bim}) e trimolecular (k_{tri}) no carbonato de propileno foram superiores aos de DME, caracterizando assim a reação mais rápida nesse solvente em comparação com o outro. (Tabela 17). Na variação da concentração de imidazol, os valores de Φ_s se apresentam cerca de 10 vezes maiores em DME do que em carbonato de propileno (Figura 25).

Figura 25: Dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) (A) e dos rendimentos quânticos singlete (Φ_s) (B) com a $[IMI-H]$ na reação de TCPO com IMI-H em carbonato de propileno e 1,2-dimetóxietano. **Condições:** $[TCPO] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[DPA] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Tabela 17: Constantes de velocidade bimoleculares (k_{bim}) e trimoleculares (k_{tri}) da reação peroxioxalato em 1,2-dimétoxietano (DME) e carbonato de propileno (CP).

	DME	CP
$k_{\text{bim}} (\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	3 ± 1	25 ± 5
$k_{\text{tri}} (\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1})$	800 ± 200	11100 ± 200

Em estudos anteriores do grupo se verificou que a constante de decaimento não mostra dependência significativa com a concentração de peróxido em baixas concentrações,⁴⁰ entretanto, em concentrações altas de H_2O_2 , se pôde observar dependência linear da constante de decaimento com a concentração do peróxido.^{39,40} A primeira observação experimental se encontra de acordo com o mecanismo proposto para a transformação no qual o peróxido de hidrogênio não participa no primeiro passo da reação que é o mais lento (**Esquema 4**). A dependência da constante de decaimento com a concentração de peróxido foi explicada com a ocorrência de uma reação de concorrência com a substituição nucleofílica pelo imidazol: a reação direta do peróxido com o TCPO catalisada pela base imidazol (**Esquema 7**).

O comportamento cinético aqui observado nos solventes DME e CP pode ser explicado com a ocorrência de ambos caminhos mecanísticos em paralelo, em DME o processo ocorre predominantemente através da substituição nucleofílica pelo imidazol (**Esquema 4**), justificando a pequena variação de k_{obs} com a $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Por outro lado, o aumento de k_{obs} com a concentração de peróxido observado em CP indica a ocorrência significativa do ataque direto do peróxido ao TCPO, em paralelo com o caminho de catálise nucleofílica pelo imidazol (**Esquema 7**). O fato de que o rendimento quântico não mostra variação significativa com o aumento da concentração de peróxido encontra-se de acordo com resultados anteriores, nos quais uma diminuição do Φ_{S} foi observado somente para altas concentrações do peróxido.^{39,40}

Esquema 7. Mecanismo alternativo para a reação peroxioxalato catalisada por imidazol, no qual ocorre um ataque nucleofílico direto de peróxido de hidrogênio ao éster oxálico, catalisado por imidazol como base.

As constantes de decaimento (k_{obs}) apresentam dependência de segunda ordem com a concentração de imidazol para ambos solventes (**Figura 25**), sinalizando que o ataque nucleofílico do imidazol ao éster oxálico é catalisado por outra molécula de imidazol (**Esquema 4**). A partir do ajuste de segunda ordem da correlação de k_{obs} com a $[H_2O_2]$, obtém-se as constantes de velocidade bi e trimoleculares (k_{bim} e k_{tri}), representando a interação entre uma molécula de TCPO e apenas uma molécula de imidazol (k_{bim}), ou a interação de duas moléculas de imidazol com o TCPO (k_{tri}), a catálise do ataque nucleofílico do imidazol pelo próprio imidazol (**Esquema 4**).⁴⁰ Sendo assim, o comportamento do sistema peroxioxalato nos solventes DME e CP se mostrou muito similar ao observado em acetato de etila; o fato da velocidade da reação ser muito maior em CP que em DME (**Tabela 17**) pode ser devido a maior polaridade do CP.⁷⁶

O rendimento quântico singlete (Φ_s) diminui conforme o aumento da concentração de imidazol para ambos os solventes (**Figura 25**). Isso pode ser explicado devido a uma possível interação entre uma molécula de imidazol e o IAE, que é formado nesta etapa da reação.⁴⁰ Com essa reação secundária, o IAE é destruído pelo imidazol e deixa de interagir com o ativador.

4.2. Sistema Peroxioxalato em Misturas Binárias de Líquidos Iônicos e DME.

Para a caracterização da reação peroxioxalato em meios de reação compostos por misturas binárias entre um solvente orgânico e um líquido iônico, foram feitos, primeiramente, estudos cinéticos em misturas entre DME e os dois LIs escolhidos, variando-se as concentrações de imidazol e peróxido de hidrogênio. O DME foi escolhido como o solvente orgânico devido aos rendimentos quânticos serem consideravelmente mais altos neste solvente, além de apresentar cinética de reação mais lenta, o que confere melhor reprodutibilidade ao sistema.

Para os experimentos realizando a variação de [IMI-H] nas misturas binárias contendo líquido iônico, os k_{obs} em ambas as misturas apresentaram um comportamento similar, ou seja, um aumento nos valores com o aumento da concentração de base. Os valores de k_{obs} para meios com DecMeImBF₄ são ligeiramente mais altos comparados aos de BuMeImBF₄. A constante de decaimento (k_{obs}) apresenta dependência de segunda ordem com a concentração de imidazol, sinalizando que o ataque nucleofílico do imidazol ao éster oxálico é catalisado por outra molécula de imidazol, gerando às constantes de velocidade bi e trimoleculares (k_{bim} e k_{tri}). Sendo assim, o mecanismo parece não se diferenciar em meio de solvente puro (DME) e em misturas binárias DME/LI (**Tabela 18**). As constantes de velocidade em misturas com DME/DecMeImBF₄ se mostraram similares aos obtidos em DME, com um aumento significativo somente na constante trimolecular. Porém, nas misturas de DME/BuMeImBF₄ obtém-se constantes consideravelmente maiores com maior efeito também sobre a constante trimolecular (**Tabela 18**). Os rendimentos quânticos singlete (Φ_s) diminuem com o aumento da concentração de imidazol, conforme também observado em solvente puro (**Figuras 26 e 27**). Além disso, os rendimentos quânticos da reação são menores nas misturas binárias contendo líquido iônico que no solvente puro (**Figuras 26 e 27**).

Tabela 18: Constantes de velocidade bimoleculares (k_{bim}) e trimoleculares (k_{tri}) da reação peroxioxalato obtidos pela variação da [IMI-H] em DME puro e misturas binárias DME/BuMeImBF₄ e DME/DecMeImBF₄.

	DME	DME/BuMeImBF ₄ (90/10)	DME/BuMeImBF ₄ (70/30)
k_{bim} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3 ± 1	8 ± 1	7 ± 2
k_{tri} (L ² mol ⁻² s ⁻¹)	800 ± 200	2600 ± 400	4000 ± 400

	DME	DME/DecMeImBF ₄ (90/10)	DME/DecMeImBF ₄ (70/30)
k_{bim} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	3 ± 1	3,0 ± 0,5	2,8 ± 0,4
k_{tri} (L ² mol ⁻² s ⁻¹)	800 ± 200	1100 ± 80	1300 ± 80

Condições: [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ p/ BuMeImBF₄ e 5 mmol L⁻¹ p/ DecMeImBF₄; [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 26: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_s) (B) da [IMI-H] na reação de TCPO com H₂O₂ em DME, DME/BuMeImBF₄ (90/10) e DME/ BuMeImBF₄ (70/30). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 10 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Figura 27: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_s) (B) da [IMI-H] na reação de TCPO com H₂O₂ em DME, DME/DecMeImBF₄ (90/10) e DME/DecMeImBF₄ (70/30). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [H₂O₂] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Os resultados obtidos nos estudos sobre a influência da [H₂O₂] na cinética e os rendimentos quânticos da reação em misturas de DME/LI mostram comportamento diferente para os dois LIs usados. Nos estudos com BuMeImBF₄, observa-se constantes de velocidade

maiores na presença do LI em relação ao solvente puro. As constantes mostram-se independentes da concentração de peróxido na mistura 90/10 (obtidos com uma $[\text{IMI-H}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$), porém aumentam com o aumento da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na mistura 70/30 (obtidos com uma $[\text{IMI-H}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$) (**Figuras 28 e 29**). Como os dados com este LI foram obtidos com duas concentrações diferentes de imidazol, foi necessário mostrá-lo em figuras distintas.

Os rendimentos quânticos obtidos nas misturas contendo BuMeImBF_4 são sempre menores que no solvente puro; além disso, mostram-se pouco dependentes com a concentração de peróxido (**Figuras 28 e 29**).

Figura 28: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) (**A**) do rendimento quântico singlete (Φ_s) e (**B**) da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na reação de TCPO com H_2O_2 em DME e DME/ BuMeImBF_4 (90/10). **Condições:** $[\text{TCPO}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{IMI-H}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{DPA}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Figura 29: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_s) (B) da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na reação de TCPO com H_2O_2 em DME e DME/BuMeImBF₄ (70/30). **Condições:** $[\text{TCPO}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{IMI-H}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{DPA}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$.

Os estudos cinéticos nas misturas binárias DME/DecMeImBF₄ foram realizados na mesma concentração de imidazol (5mM), podendo ser mostrados no mesmo gráfico, contendo também os valores de DME puro (**Figura 30**). Com este LI, os valores de k_{obs} se mostraram somente pouco maiores nas misturas, comparadas com o solvente puro, aumentando levemente com a concentração de peróxido em todas as condições (**Figura 30A**). Os rendimentos quânticos singlete se mostraram significativamente mais baixos na presença de DecMeImBF₄ que no solvente puro, mostrando variação não sistemática com a concentração do peróxido (**Figura 30B**).

Figura 30: Dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) (A) e do rendimento quântico singlete (Φ_s) (B) da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ na reação de TCPO com H_2O_2 em DME, DME/DecMeImBF₄ (90/10) e

DME/ DecMeImBF₄ (70/30). **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Os resultados obtidos dos estudos cinéticos da reação peroxioxalato em misturas binárias dos LIs com DME podem ser entendidos da seguinte maneira: o comportamento cinético do sistema nos meios com LIs se mostra similar ao comportamento em solventes puros, obtendo-se dependência da constante de velocidade com a concentração de imidazol de segunda ordem e baixa dependência de k_{obs} com a concentração de peróxido. A obtenção de valores de k_{obs} maiores na presença de LIs pode ser entendido pela maior polaridade das misturas de LIs, comparado com o DME puro. Ainda, o maior aumento observado com o LI contendo o grupo n-butila pode ser entendido pela suposta maior polaridade deste LI (*vide* abaixo). Estes dados encontram-se de acordo com a ocorrência da transformação segundo o esquema mecanístico proposto anteriormente em meio de acetato de etila (**Esquema 4**);³⁹⁻⁴¹ sendo o caminho principal de reação envolvendo a catálise nucleofílica pelo imidazol no passo lento (dependência de k_{obs} com [IMI-H]², independente da [H₂O₂]). O leve aumento de k_{obs} com a concentração do peróxido pode ser entendido pela ocorrência do ataque direto deste ao TCPO, catalisado por imidazol, conforme discutido anteriormente (**Esquema 6**).

A diminuição dos rendimentos quânticos com a [IMI-H] e a sua constância com a [H₂O₂] pode ser racionalizado com a interação de imidazol com o IAE (diminuindo assim a eficiência da interação do IAE com o ACT), enquanto que o peróxido não mostra esta interação. Esta interação entre o IAE e o imidazol foi inicialmente proposta para explicar o efeito de imidazol sobre os rendimentos quânticos,⁴⁰ o que foi comprovado mais recentemente.⁷⁷ Os rendimentos quânticos singlete se mostraram, infelizmente, sempre menores nas misturas de LIs que no solvente puro DME, um fato que poderia ser inicialmente explicado com a suposta maior polaridade das misturas DME/LI que o solvente puro. A maior polaridade do sistema na presença de LI pode levar a uma diminuição do rendimento quântico devido a uma maior separação do par de íons radicais durante o passo de quimiexcitação,

levando à formação de íons radicais separados por solvente e íons radicais separados. Estes últimos não devem mais se encontrar para efetuar a retro-transferência de elétrons, podendo levar à formação do estado excitado do ACT (**Esquema 5**).

4.3. Efeito das propriedades dos líquidos iônicos sobre a reação peróxioxalato

Os estudos cinéticos mostram que o perfil das curvas de decaimento e a dependência das constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) da reação peróxioxalato em misturas binárias DME/LI possuem similaridade com os resultados obtidos anteriormente em DME puro. Mesmo com líquidos iônicos presentes no meio, as reações tendem a ser mais rápidas com o aumento de [IMI-H], que atua como catalisador básico e nucleofílico na reação. Os rendimentos quânticos singlete (Φ_S) também diminuem com o aumento da concentração da base, visto que o IAE formado é destruído pelo imidazol. Sendo assim, não existem evidências de que o mecanismo envolvido nestas cinéticas seja diferente do apresentado pelo **Esquema 4** discutido anteriormente.

Por conta disso, para um melhor entendimento da influência das propriedades físicas do meio sobre o passo de quimiexcitação, foram realizados estudos visando a caracterização das misturas DME/LI, envolvendo a determinação da viscosidade e da polaridade dos meios de reação utilizados. Esses são dois fatores que influenciam diretamente na eficiência da interação IAE-ACT que ocorre na cavidade do solvente.

O passo de quimiexcitação é de suma importância nesta transformação. Sabe-se que todos os passos ocorrentes nesta etapa devem se passar dentro da cavidade do solvente, para uma melhor interação entre IAE e ACT, promovendo assim uma maior eficiência na formação de estados eletronicamente excitados, gerando luz ao final do processo (**Esquema 5**).

A viscosidade do meio está associada diretamente a eficiência de “aprisionamento” das espécies dentro da cavidade do solvente. Quando o solvente possui viscosidade elevada, as espécies tem sua movimentação cada vez mais reduzida, diminuindo a probabilidade de difusão de íons de radicais dentro da cavidade. Sendo assim, com uma maior viscosidade do meio, o passo de transferência e retrotransferência de elétrons que ocorre dentro da “gaiola” do solvente se torna mais eficaz.⁷⁸ Em estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa verificou-se o efeito da viscosidade do meio de reação sobre os rendimentos quânticos obtidos em vários sistemas quimiluminescentes, utilizando misturas binárias de solventes com viscosidades diferentes e polaridades similares. Nestes estudos, foi verificado que o aumento da viscosidade do meio leva a um aumento nos rendimentos quânticos singlete, tanto em sistemas de quimiexcitação intermoleculares quanto intramoleculares.⁷⁹⁻⁸²

A polaridade é outro fator que poderia influenciar na eficiência da formação de estados eletronicamente excitados. Com o entendimento do mecanismo CIEEL, a quimiexcitação se torna eficiente quando a etapa de retrotransferência do elétron (k_{RTE}) acontece dentro da cavidade do solvente. Logo, a polaridade do solvente tem papel fundamental nesse passo, pois solventes apróticos com polaridade baixa não estabilizam o par de íons radicais formados na “gaiola” do solvente. Com isso, o rendimento diminui pelo fato da eficiência da formação de estados eletronicamente excitados ser menor. Solventes apróticos de polaridade elevada solvatam o par iônico formada entre IAE e ACT, provocando assim a separação de ambos. O resultado disso é também a obtenção de menores valores de rendimentos quânticos.²³ Além disso, solventes polares próticos, pela possibilidade da formação de pontes de hidrogênio, também levam a valores de rendimento quântico menores.⁸³

Os rendimentos quânticos singlete mostram-se independentes da concentração de BuMeImBF₄, observando-se porém um leve aumento com o aumento da concentração do LI.

O valor consideravelmente maior na relação 70/30 deve ser devido a um erro experimental (Tabela 5, Figura 31). A presença do líquido iônico DecMeImBF₄ também não causa modificação significativa no rendimento quântico singlete, sendo que somente o rendimento na concentração mais alta do LI se mostrou consideravelmente mais baixo (Tabela 10, Figura 31).

Figura 31: Dependência dos rendimentos quânticos singlete (Φ_s) com a composição do meio (fração molar) para as misturas LI/DME com BuMeImBF₄ e DecMeImBF₄, na reação de TCPO com H₂O₂, catalisada por IMI-H. **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Para verificar uma eventual correlação do rendimentos quânticos com os parâmetros de solvente do meio, foram determinadas a viscosidade e a polaridade empírica das misturas binárias DME/LI, Já que ambos os fatores devem influenciar diretamente sobre a eficiência do passo de quimiexcitação ocorrendo pelo mecanismo CIEEL intermolecular (Figura 32).

Figura 32: Dependência da viscosidade (A) e da polaridade empírica (B) com a fração molar (χ) das misturas de DME e líquido iônico na reação de TCPO com H₂O₂, catalisada por IMI-H. **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Os valores de viscosidade, como era de se esperar, aumentam conforme o acréscimo de líquido iônico, visto que o líquido iônico possui uma cadeia volumosa, o que aumenta o valor de viscosidade. Os líquidos iônicos, como o próprio nome sugere, por serem íons, possuem a polaridade elevada. Com isso, o meio se torna consideravelmente mais polar com o aumento da concentração do líquido iônico no meio.

Os parâmetros de solvente determinados para a misturas de DME e os LIs foram utilizados para a correlação com os rendimentos quânticos singlete medidos nas diferentes condições (**Figura 33**).

Figura 33: Dependência do rendimento quântico singlete (Φ_S) com a viscosidade do meio (A) e com a polaridade do meio (B), na reação de TCPO com H₂O₂, catalisada por IMI-H. **Condições:** [TCPO] = 0,1 mmol L⁻¹; [IMI-H] = 5 mmol L⁻¹ e [DPA] = 0,2 mmol L⁻¹.

Os rendimentos quânticos mostram uma leve tendência de aumento com a viscosidade do meio para o LI contendo Butil, enquanto que para o LI com o grupo Decil, a tendência parece contrário. Porém, em todos os caso a diferença dos valores de rendimento é baixa e não deixa observar uma tendência clara (**Figura 33A**). Da mesma maneira, não há tendência clara na dependência dos rendimentos com a polaridade empírica, apesar de parecer haver diminuição do rendimento com o aumento da polaridade no caso do LI com Dec (**Figura 33B**). Em resumo, pode-se constatar que a variação dos parâmetros viscosidade e polaridade das misturas DME/LI da reação peroxioxalato não leva a uma variação sistemática do rendimento quântico singlete. Em uma tentativa de explicar estes fatos experimentais, deve-se ter em mente que a variação da composição das misturas DME/LI afeta tanto a viscosidade como a polaridade do meio, sendo que ambos parâmetros aumentam significativamente com o aumento da concentração dos LI. Pelo mecanismo de quimiexcitação proposto, esperaria-se um aumento do rendimento com o aumento da viscosidade pelo efeito da gaiola do solvente. Entretanto, o aumento da polaridade pode inicialmente (para baixas polaridades) aumentar o rendimento, mas um maior acréscimo deste parâmetro pode levar à diminuição do rendimento. Sendo assim, como as polaridade na presença do LI são relativamente altas (**Figura 33B**), este parâmetro pode levar à diminuição do rendimento, compensando assim o aumento esperado pelo incremento da viscosidade do meio.

5. CONCLUSÕES

Com os estudos cinéticos realizados, conclui-se que a reação peroxioxalato em 1,2-dimetóxietano ocorre por mecanismo semelhante ao verificado anteriormente em trabalhos realizados com acetato de etila como solvente. O imidazol atua como catalisador nucleofílico na reação. O ataque nucleofílico sobre o éster oxálico acontece no passo limitante da velocidade da reação. Este ataque também é catalisado por outra molécula de imidazol. Em concorrência do ataque da molécula de imidazol ao éster oxálico, há também a possibilidade do ataque direto da molécula de peróxido de hidrogênio sobre o éster. Este passo também é realizado catalisado por uma molécula de imidazol. Esta possibilidade é relevante quando altas concentrações de peróxido estão presentes no meio.

A reação peroxioxalato pode ser estudada em misturas binárias de 1,2-dimetóxietano e os líquidos iônicos BuMeImBF₄ e DecMeImBF₄. Estudos cinéticos realizados nestas misturas binárias mostram que o mecanismo empregado para a reação peroxioxalato em 1,2-dimetóxietano puro também pode ser utilizado para explicar o comportamento da reação nestes meios.

Os rendimentos quânticos singlete diminuem com o aumento da concentração de imidazol nas misturas DME/LI para ambos líquidos iônicos. Para as cinéticas realizadas com variação da concentração de peróxido de hidrogênio, não há mudança significativa. Em solventes puros, o comportamento também apresenta essas características.

Não há mudança significativa e sistemática nos rendimentos quânticos com a composição das misturas binárias LI/DME para ambos os LIs, indicando, em primeiro instante, que a viscosidade e a polaridade do meio reacional possuem baixa influência sobre o passo de quimiexcitação nestes meios. Entretanto, o baixo efeito da presença do LI sobre os rendimentos quânticos da reação peroxioxalato podem também ser devido a um efeito de compensação dos dois parâmetros de solvente.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1. Reagentes

O éster oxálico utilizado nos ensaios cinéticos, o TCPO, foi obtido comercialmente (Sigma, $\geq 99\%$) e recristalizado em uma mistura 14:5 clorofórmio:hexano (PF: 189 a 191°C, literatura 190°C)⁸⁴. O 9,10-difenilantraceno (DPA, Aldrich), imidazol (Imi-H, Fluka, $\geq 99,5\%$), luminol (5-amino-2,3-diidroftalazina-1,4-diona, Sigma Aldrich, 97%), hemina (cloreto de ferriprotoporfirina IX, Sigma Aldrich), peróxido de hidrogênio solução aquosa 60% (m/m) (Solvay Peróxidos do Brasil Ltda.), ácido fosfórico (H_3PO_4 , Synth, 85%), fosfato de sódio dibásico heptaidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Synth) e fosfato de sódio tribásico dodecaidratado ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Synth) foram obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação. Para a síntese dos líquidos iônicos foram utilizados 1-clorobutano (Alfa-Aesar), 1-clorodecano (Aldrich), sem prévia purificação e *N*-metilimidazol (Alfa-Aesar, 99%). O *N*-metilimidazol foi destilado a pressão reduzida com agitação na presença de sódio metálico (75°C, 6 mm Hg).

Para troca dos íons Cl^- por BF_4^- , foi utilizado o ácido tetrafluorobórico (Sigma-Aldrich), nitrato de prata (Aldrich) e por fim, a resina utilizada para a troca iônica foi a AMBERLITE IRN-78 (Aldrich).

6.2. Solventes

Para obter-se 1,2-dimetoxietano (DME) anidro, para o uso nos ensaios cinéticos, o solvente comercial (Aldrich, 99,5%) foi inicialmente destilado (85 °C, 760 mm Hg) e refluxado com fios de sódio, adicionou-se benzofenona e continuou-se o refluxo até a mistura se tornar azul intensa, indicando a obtenção de um meio anidro; a destilação final forneceu o solvente anidro para a utilização nos ensaios cinéticos.

Acetonitrila (Synth, 99,5%) foi utilizada na síntese dos líquidos iônicos, e tratada previamente com agitação com CaH_2 e destilada a pressão ambiente (82 °C, 760 mm Hg).

Carbonato de propileno (Acros, 99,5%) foi destilado a pressão reduzida com agitação na presença de CaH_2 . (100 °C, 6 mm Hg).

Acetato de etila (Synth) utilizado na lavagem dos líquidos iônicos não foi previamente purificado.

Metanol (Aldrich) para a eluição da troca iônica foi utilizado sem prévia purificação.

6.3. Síntese e caracterização do líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio

Foram adicionados 10,44g (127 mmol) de N-metil-imidazol, 12,34 g (133 mmol) de 1-clorobutano e 15 ml de acetonitrila como solvente em um reator de aço-inox. O sistema foi selado, e a mistura de reação foi mantida sob agitação vigorosa e aquecimento a 80 °C por 6 horas. A acetonitrila foi removida da mistura de reação com o auxílio do rotaevaporador, o sólido resultante lavado com acetato de etila, e posteriormente, seco a 60°C sob pressão reduzida (3mm Hg) por 16 horas. O rendimento alcançado foi de 18,4g (83,2 %). O produto foi caracterizado pelo espectro de RMN¹H. (**Figura 12**).

6.4. Síntese e caracterização do líquido iônico 1-decil-3-metilimidazólio

Foram adicionados 7,05 g (85 mmol) de N-metil-imidazol, 18,2 g (103 mmol) de 1-clorodecano e 15 ml de acetonitrila como solvente um reator de aço-inox. O sistema foi selado, e a mistura de reação foi mantida sob agitação vigorosa e aquecimento a 80 °C por 6 horas. A acetonitrila foi removida da mistura de reação com o auxílio do rotaevaporador, o sólido resultante lavado com acetato de etila, e posteriormente, seco a 60°C sob pressão reduzida (3mm Hg) por 16 horas. O rendimento alcançado foi de 14,4 g (65,03 %). O produto foi caracterizado pelo espectro de RMN¹H. (**Figura 18**).

6.5. Procedimentos experimentais

6.5.1. Preparação da solução estoque anidra de peróxido de hidrogênio e determinação da concentração de peróxido

As soluções anidras de peróxido de hidrogênio para os ensaios cinéticos foram preparadas através da diluição de 1,0 mL da solução aquosa 60% (m/m) em 20 mL de solvente, resultando em uma solução de concentração aproximada de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Adicionou-se MgSO_4 anidro para secagem e a mistura foi mantida por ao menos quatro horas na temperatura de 4°C . Após esse período, removeu-se o MgSO_4 por filtração simples e a concentração exata da solução estoque foi determinada espectrofotometricamente pela absorvância de I_3^- em 353 nm ($\epsilon_{353\text{nm}} = 2,55 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) após adição de excesso de iodeto de potássio.⁸⁵ A uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm, adicionaram-se 3,0 mL de uma solução aquosa de iodeto de potássio ($0,050 \text{ mol L}^{-1}$) em tampão ácido acético/acetato de sódio ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$) pH 3,8; 10 μL de uma solução de peroxidase de raiz forte (HRP-VI – 1mg/mL^{-1}) e 5,0 μL da solução estoque de peróxido de hidrogênio obtida pela diluição 1:100 da solução estoque do peróxido preparada inicialmente. A partir do espectro da absorção medido obtém-se a absorvância em 353 nm da qual a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ pode ser calculada com o valor de $\epsilon_{353\text{nm}} = 2,55 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) da absorvância de I_3^- formado pela oxidação de iodeto para iodo pelo peróxido (Equação 2).⁸⁵ As medidas foram realizadas em triplicata e a média das três absorvâncias foi utilizada para o cálculo da $[\text{H}_2\text{O}_2]$.

6.5.2. Ensaios Cinéticos de emissão de luz

6.5.2.1. Ensaios realizados em DME

As medidas cinéticas de emissão foram realizadas em cubetas de quartzo em um espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, em uma temperatura de $25,0 \pm 0,2$ °C. O volume final de cada solução nos experimentos foi de 2,0 mL. As soluções de todos os reagentes foram preparadas no próprio solvente que estava sendo utilizado, visto que todos os reagentes eram solúveis em DME.

As soluções estoque foram preparados em DME anidro nas seguintes concentrações: TCPO: 12 mmol L^{-1} , IMI-H: 75 mmol L^{-1} , DPA: 10 mmol L^{-1} , e H_2O_2 : $1,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Nos ensaios em que se variou a $[\text{H}_2\text{O}_2]$, em uma cubeta de quartzo para fluorescência foram adicionados 1,53 mL de DME, 60 μL da solução estoque de DPA (10 mmol L^{-1}), 400 μL da solução estoque de IMI-H (75 mmol L^{-1}), 0,5 μL a 10 μL da solução estoque de peróxido de hidrogênio ($1,1 \text{ mol L}^{-1}$) e 25 μL da solução estoque de TCPO (12 mmol L^{-1}) para iniciar a reação. A medida no instrumento foi iniciada ($t = 0,0$) junto com a adição da solução de TCPO. O volume final na cubeta foi sempre de 2,00 mL e as concentrações finais dos reagentes foram: TCPO: $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$; DPA: $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; IMI-H: $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$: $0,5 - 50,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Os experimentos, em que se variou a concentração de imidazol, foram efetuados de maneira análoga, utilizando-se uma concentração final de peróxido de hidrogênio de 10 mmol L^{-1} e $[\text{IMI-H}] = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ a 50 mmol L^{-1} . Os experimentos, em que se variou a concentração de DPA, foram efetuados utilizando-se concentrações finais de peróxido de hidrogênio de 10 mmol L^{-1} e de $[\text{IMI-H}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, com concentrações de DPA de $0,5$ a $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

Os experimentos mostram resultados de emissão de luz em função do tempo. Vemos uma semelhança entre todas as medidas que a intensidade aumenta abruptamente no início, seguido por um rápido decaimento da intensidade (**Figura 34**). Dependendo das condições do

experimento, a intensidade sobe de forma brusca, impedindo assim a interpretação correta dos resultados, sendo importante a realização dos testes em diferentes concentrações.

Figura 34: Intensidade de emissão versus tempo de reação entre TCPO ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), imidazol ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$), peróxido de hidrogênio (10 mmol L^{-1}) e 9,10-difenilantraceno (DPA, $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) em DME.

6.5.2.2. Ensaios realizados em carbonato de propileno

No mesmo espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse, foram realizadas as medidas cinéticas de emissão em cubetas de quartzo. O volume final de cada solução na análise foi de 2,0 mL. Nesse ensaio, as soluções de TCPO, DPA e peróxido de hidrogênio foram preparadas em DME. A solução de imidazol foi preparada no mesmo solvente que foi utilizado como solvente da reação (carbonato de propileno).

O experimento consistiu na preparação de soluções estoque de TCPO (8 mmol L^{-1}), IMI-H (75 mmol L^{-1}), DPA (10 mmol L^{-1}), e H_2O_2 ($1,1 \text{ mol L}^{-1}$), variando o solvente de acordo com a solubilidade. Em uma cubeta de quartzo para fluorescência foram adicionados em torno de 1,7 mL de carbonato de propileno, 40 μL da solução estoque de DPA, 200 μL da solução estoque de Imi-H, 25 μL da solução estoque de TCPO e 1 μL a 20 μL da solução

estoque de peróxido de hidrogênio nos ensaios em que se variou a $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Nos ensaios em que se variou a concentração de imidazol, a concentração de peróxido de hidrogênio foi fixada em 10 mmol L^{-1} . Nos estudos cinéticos das variações de concentração entre imidazol e H_2O_2 , verificou-se a eficiência da reação no intervalo de concentração de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ a 10 mmol L^{-1} .

Os experimentos mostram resultados de emissão de luz em função do tempo. Nas primeiras medidas, observamos que a intensidade aumenta abruptamente no início, seguido por um lento decaimento da intensidade (**Figura 35**). Mas isso não se aplica para todas as concentrações. Dependendo das condições do experimento, a intensidade sobe de forma brusca, impedindo assim a interpretação correta dos resultados, sendo importante a realização dos testes em diferentes concentrações.

Figura 35: Intensidade de emissão versus tempo de reação entre TCPO ($0,1 \text{ mmol L}^{-1}$), imidazol ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$), peróxido de hidrogênio (10 mmol L^{-1}) e 9,10-difenilantraceno (DPA, $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) em carbonato de propileno.

6.5.3. Calibração do espectrofluorímetro Varian Cary Eclipse

A calibração da fotomultiplicadora do espectrofluorímetro foi feita através da metodologia padrão utilizando luminol. Preparou-se uma solução estoque de luminol 10^{-4} mol L^{-1} em tampão fosfato de sódio pH 11,6, cuja concentração exata foi determinada espectrofotometricamente em 347 nm ($\epsilon_{347nm} = 7,6 \cdot 10^3$ L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$). Preparou-se duas soluções de hemina com absorbâncias, em 414 nm, iguais a 0,2 (solução diluída) e 0,6 (solução concentrada) através da dissolução de 2,5 mg de hemina em 5,0 mL de NaOH 1,0 mol L^{-1} . A solução de peróxido de hidrogênio 0,30% foi preparada através da diluição de 1,25 mL da solução aquosa de peróxido de hidrogênio 60% em 250 mL de água Milli-Q.

Para uma cubeta de quartzo para fluorescência com caminho óptico de 10 mm foram transferidos 1,86 mL da solução de luminol, 67 μ L da solução de H_2O_2 0,30%, iniciou-se aquisição de dados, em seguida, adicionou-se 67 μ L da solução de hemina com absorbância 0,2, quando a intensidade de luz emitida chegou a 2% da intensidade inicial, adicionou-se 67 μ L da solução de hemina com absorbância 0,6. Este procedimento foi repetido até que todo luminol fosse consumido. Foi feita a calibração da fotomultiplicadora em 600 V e fendas 5, 10 e 20 nm. A solução estoque de luminol foi diluída 100 vezes para a calibração em 600 V, sendo a concentração final da ordem de 10^{-6} mol L^{-1} . Os cálculos dos fatores de calibração (f_{lum}) da fotomultiplicadora foram feitos a partir da área sob a curva obtida em cada ensaio (Figura 36, Equação 3, Tabela 19).

Figura 36: Aparência da curva de calibração da fotomultiplicadora utilizando-se o padrão luminol.

$$f_{lum} = \frac{\phi_{lum} n_{lum}}{Q_{lum}} \quad (3)$$

Em que:

f_{lum} = fator de correção da calibração com luminol;

$\phi_{lum} = (1,14 \pm 0,06) \cdot 10^{-2} \text{ E mol}^{-1}$, rendimento quântico quimiluminescente do luminol;

n_{lum} = número de mols do luminol na cubeta;

Q_{lum} = área sob a curva.

Tabela 19: Valores dos fatores de calibração (f_{lum}) utilizando o método padrão do luminol.

Voltagem (V)	Fenda (nm)	$f_{lum} \text{ (E (u.a.)}^{-1})$
600	5	$4,94 \times 10^{-14}$
	10	$2,30 \times 10^{-14}$
	20	$1,18 \times 10^{-14}$

6.5.4. Análise dos dados

Todas curvas resultantes da emissão de luz do sistema peroxioxalato, bem como as áreas sob a curva resultante da calibração da fotomultiplicadora e o rendimento quântico, foram ajustados matematicamente e calculados com o auxílio do software OriginPro 8 (2010).

As curvas resultantes das cinéticas com o éster TCPO foram ajustadas com uma função monoexponencial (**Equação 4**), ajustando a curva apenas após o tempo de decaimento

da intensidade da luz, já que a subida é extremamente rápida, sendo inviável a realização do ajuste.

$$y = y_0 + A_1 e^{-k_{obs}x} \quad (4)$$

Os rendimentos quânticos singlete (Φ_s) para as cinéticas envolvendo reações com o éster TCPO foram determinados através do cálculo da área sob a curva e utilizando-se os fatores de calibração calculados anteriormente (**Equação 5**).

$$\varphi_s = \frac{Q}{N_{TCPO}} \frac{f_{lum}}{\varphi_{FL}} \times f_{foto} \quad (5)$$

Em que:

Q = área sob a curva;

f_{lum} = fator de calibração da fotomultiplicadora;

N_{TCPO} = número de mols de TCPO na cubeta;

Φ_{FL} = rendimento quântico de fluorescência do ativador, corresponde a 0,95 para o DPA em solventes polares.

$f_{foto} = 1,0$; fator da fotomultiplicadora.

6.6. Medidas da viscosidade e índice de refração

Foi utilizado um reômetro MCR 300 Anton Paar para as medidas de viscosidade a 25 °C. Foram determinadas as viscosidades das misturas binárias de líquidos iônicos e DME.

6.7. Estudo solvatocrômico

Para as medidas de solvatocromismo⁷¹, foram preparadas soluções de uma sonda solvatocrômica em acetona, posteriormente a acetona foi evaporada numa estufa a 50 °C à pressão reduzida.

As soluções de DME e das misturas binárias de DME/LI foram adicionadas aos tubos contendo a sonda sólida e as mesmas foram dissolvidas. A concentração final da sonda nas soluções foi 1.10^{-4} mol L⁻¹. Os espectros de UV- VIS foram obtidos por triplicata. Com base nos dados de $\lambda_{m\acute{a}x}$ (da banda de transferência de carga intramolecular da sonda), calcula-se a

escala empírica de polaridade, Et (33) a partir da **Equação 1**. A sonda usada 2,6-difenil-4-[2,4,6-trifenilpiridínio] fenolato (**Figura 37**).

Figura 37: Estrutura de 2,6-difenil-4-[2,4,6-trifenilpiridínio] fenolato.

REFERÊNCIAS

- ¹ Baader, J.B.; Stevani, C.V.; Bechara, E. J. H.; *Revista Virtual de Química*. **2015**. 7. 74.
- ² Campbell, A. K.; *Chemiluminescence, Principles and Applications in Biology and Medicine*, Ellis Howard Ltd.: Chichester, 1988.
- ³ Ciarlini, L. D. R. P.; Ciarlini, P. C.; Feitosa, F. L. F.; *Rev. Educ.* **2002**, 5, 181.
- ⁴ Albrecht, H. O.; *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)* **1928**, 136, 321.
- ⁵ Augusto, F. A., G. A. Souza, S. P. Souza Jr., M. Khalid, W. J. Baader (2013). *Photochem. Photobiol.* **89**, 1299.
- ⁶ Oliveira, S.; Souza, G. A.; Eckert, C. R.; Silva, T. A.; Sobral, E.S.; Fávero, O. A.; Ferreira, M. J. P.; Romoff, P.; Baader, W. J.; *Quim. Nova*, **2014**, 37, 497.
- ⁷ Baader, W. J.; Stevani, C. V.; Bastos, E. L.; Em *The Chemistry of Peroxides*; Rappoport, Z., ed.; Wiley & Sons: Chichester, **2006**, vol. 2, 1211.
- ⁸ Rose, A. L.; Waite, T. D.; *Anal Chem.* **2001**. 73. 5909
- ⁹ White, E. H.; Rosswell, D.F.; *Acc. Chem. Res.* **1970**. 3. 54.
- ¹⁰ Radziszewski, B.; *Ber. Chem. Ges.* **1887**, 10, 70.
- ¹¹ Chandross, E. A.; *Tetrahedron Lett.* **1963**, 12, 761.
- ¹² Adam, W.; *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2591.
- ¹³ Schuster, G. B.; Schmidt, S. P.; *Adv. Phys. Org. Chem.* **1982**, 18, 187.
- ¹⁴ Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 6th Edition*, **2007**.
- ¹⁵ Bartoloni, F. H.; Ciscato, L. F. M. L.; Peixoto, M. M. M.; Santos, A. P. F.; Santos, C. S.; Oliveira, S.; Augusto, F. A.; Pagano, A. P. E.; Baader, W. J.; *Quím. Nova*, **2011**, 34, 544.
- ¹⁶ Kopecky, K.R.; Van D Sande, J. H.; Mumford, C. *Can. J. Chem.* **1969**. 47. 709
- ¹⁷ Adam, W.; Cilento, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**. 22. 529.
- ¹⁸ Ueno, L.M.; Jayme, C.C.; Silva, L. R.; Pereira, E.B.; Oliveira, S. M.; Machado, A. E. H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2012**. 23. 2237
- ¹⁹ Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C.; *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*; University Science Books: Sausalito, CA, USA, **2010**.
- ²⁰ McCapra, F.; *Chem. Commun.* **1968**, 155.
- ²¹ Wilson, T.; *Photochem. Photobiol.* **1995**, 62, 601.
- ²² Nery, A. L. P.; Baader, W. J.; *Quim. Nova*. **2001**, 24, 626.
- ²³ Wilson, T.; *Int. Rev. Sci. Phys. Chem. Ser. Two.* **1976**, 9, 266.
- ²⁴ Turro, N. J.; Lechtken, P. *Pure Appl. Chem.* **1973**, 33, 363.
- ²⁵ O'Neal, H. E.; Richardson, W. H.; (1970) *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6553.
- ²⁶ Turro, N. J.; Devaquet, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3859.
- ²⁷ Koo, J.-Y.; Schuster, G.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4496.
- ²⁸ Schmidt, S. P.; Schuster, G. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 306.
- ²⁹ Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Bastos, E. L.; Baader, W. J.; *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8974.
- ³⁰ Oliveira, M. A.; Bartoloni, F. H.; Augusto, F. A.; Ciscato, L. F. M. L.; Bastos, E. L.; Baader, W. J.; *J. Org. Chem.* **2012**. 77. 10537.
- ³¹ Schaap, A. P.; Gagnon, S. D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3504.
- ³² Nery, A. L. P.; Weiss, D.; Catalani, L. H.; Baader, W. J.; *Tetrahedron* **2000**, 56, 5317.
- ³³ Adam, W.; *J. Chem. Ed.* **1975**, 52, 138.
- ³⁴ Romanyuk, A. V.; Grozdova, I. D.; Ezhov, A. A.; Melik-Nubarov, N. S.; *Scientific Reports*. **2017**. 7.1.3410.
- ³⁵ Oliveira, L. C. P.; Gaubeur, I.; Dantoni, P.; *Journal Of Luminescence*. **2017**. 183. 418.

-
- ³⁶ Ciscato, L. F. M. L.; Augusto, F. A.; Weiss, D.; Bartoloni, F. H.; Albrecht, S.; Brandl, H.; Zimmermann, T.; Baader, W. J, *ARKIVOC*, **2012**, 391.
- ³⁷ Rauhut, M. M.; *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 80.
- ³⁸ Rauhut, M. M.; Bollyky, L. J.; Roberts, B. G.; Loy, M.; Whitman, R. H.; Iannotta, A. V.; Semsel, A. M.; Clarke, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 6515.
- ³⁹ Silva, S. M.; Casallanovo, F.; Oyamaguchi, K. H.; Ciscato, L. F. L. M.; Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *Luminescence* **2002**, 17, 313.
- ⁴⁰ Stevani, C. V.; Lima, D. F.; Toscano, V. G.; Baader, W. J.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 989.
- ⁴¹ Stevani, C. V.; Baader, W. J.; *Quim. Nova* **1999**, 22, 715.
- ⁴² Stevani, C. V.; Silva, S. M.; Baader, W. J.; *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4037.
- ⁴³ Neuvonen, H.; *J. Biolumin. Chemilumin.* **1997**, 12, 241.
- ⁴⁴ Cordes, H. F.; Richter, H. P.; Heller, C. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 7209.
- ⁴⁵ De Corpo, J. J.; Baronavisk, A.; McDowell, M. V.; Saalfeld, F. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2880.
- ⁴⁶ Orosz, G.; Givens, R. S.; Schowen, R. L.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, 266, 219.
- ⁴⁷ Bos, R.; Barnett, N. W.; Dyson, G. A.; Lim, K. F.; Russel, R. A.; Watson, S. P.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 502, 141.
- ⁴⁸ Silva, S.M., Wagner, K., Weiss, D., Beckert, R. & Baader, W.J. *Luminescence*, **2002**; 362, 17 (6).
- ⁴⁹ Bowie, A. R.; Sanders, M. G.; Worsfold, P. J.; *J. Biolumin. Chemilumin.* **1996**, 11, 61.
- ⁵⁰ Orosz, G.; Givens, R. S.; Schowen, R. L.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1996**, 26, 1.
- ⁵¹ Christodouleas, D. C.; Giokas, D. L.; Garyfali, V.; Papadopoulos, K.; Calokerinos, A. C.; *Microchemical Journal*. **2015**. 118. 73.
- ⁵² Quimbar, M. E.; Krenek, K. M.; Lippert, A. R.; *Methods*. **2016**. 109. 123.
- ⁵³ Mike, J. H.; Cleland, T. J.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, 259, 73.
- ⁵⁴ Albrecht, S.; Hornak, H.; Freidt, T.; Boehm, W. D.; Weis, K.; Reinschke, A.; *J. Biolumin. Chemilumin.* **1993**, 8, 21.
- ⁵⁵ Biparva, P.; Abedirad, S. M.; Kazemi, S. Y.; Shanehsaz, M.; *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2016**. 234. 278.
- ⁵⁶ Hosseini, M.; Ganjali, M. R.; Vaezi, Z.; Arabsorkhi, B.; Dadmehr, M.; Faridbod, F.; Norouzi, P.; *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2015**. 210. 349.
- ⁵⁷ Kobayashi, M.; Kikuchi, N.; Sato, A.; *Ultrasonics Sonochemistry*. **2016**. 31. 1.
- ⁵⁸ Chowdhury, S.; Mohan, R. S.; Scott, J. L.; *Tetrahedron*. **2007**. 63. 2363.
- ⁵⁹ Earle, M. J.; Seddon, K. R.; *Clean Solvents*. **2002**. 2. 10
- ⁶⁰ Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids In Synthesis*. **2002**.
- ⁶¹ Silva, T. B.; “Monografia de Conclusão de Curso”. “Líquidos iônicos: alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações.” Universidade Federal de Pelotas. Rio Grande do Sul. **2004**.
- ⁶² Gericke, M.; Fardim, P.; Heinze, T.; *Molecules*. **2012**. 17. 7458.
- ⁶³ Kaur, N.; *Bentham Science*, **2017**. 14. 3.
- ⁶⁴ Giernoth, R. *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, 49, 2834.
- ⁶⁵ Yuasa, J.; Yamada, S.; Fukuzumi, S. *Chemistry--A European Journal* **2008**, 14, 1866.
- ⁶⁶ Mugionova, S.V.; Myasnikova, D. A.; Kazarian, S.G.; Shekhovtsova, T. N.; *Analytical Sciences*, **2017**. 33. 261.
- ⁶⁷ Hauru, L.K.J.; Hummel, M.; Nieminen, K.; Michud, A.; Sixta, H.; *Soft Matter*, **2016**. 12. 1487.
- ⁶⁸ Lu, B.; Xu, A.; Wang, J.; *Green Chem*, **2014**. 16. 1326.

-
- ⁶⁹ Silva, V. C.; “Tese de doutorado”. “Solventes verdes para biopolímeros: síntese e aplicação de líquidos iônicos na derivatização de celulose.” Universidade de São Paulo. São Paulo. **2011**.
- ⁷⁰ Dupont, J; Consorti, C. S.; Suarez, P.A.Z.; Souza, R. F.; *Organic Synthesis*, **2003**. 79. 236
- ⁷¹ Reichardt, C.; Welton, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 4th. ed. New York: Wiley-VCH, **2011**. 750.
- ⁷² Zheng, P.; Meng, X.; Wu, J.; Liu, Z. *International Journal of Thermophysics*, **2008**, 29, 1244-1256.
- ⁷³ Peixoto, M. M. M., Tese de Doutorado: Estudo do mecanismo da quimiluminescência do sistema peróxi-oxalato em meio aquoso com tampão fosfato e em líquidos iônicos. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo (**2010**).
- ⁷⁴ Stevani, C. V., de Arruda Campos, I. P., Baader, W. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, 1645-1648.
- ⁷⁵ Stevani, C. V., Baader, W. J. *J. Phys. Org. Chem.*, **1997**, 10, 593-599.
- ⁷⁶ Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**. 2319. 94.
- ⁷⁷ Boaro, A.; Bartoloni, F. H.; *Photochemistry and Photobiology*. **2016**. 92. 546.
- ⁷⁸ Khalid, M.; Tese de Doutorado: Influence of Solvent Viscosity, Polarity and Polarizability on the Chemiluminescence Parameters of Inter and Intramolecular Electron Transfer Initiated Chemiexcitation Systems. Instituto de Química, Universidade de São Paulo. **2015**.
- ⁷⁹ Khalid, M.; Oliveira, M. A.; Souza Jr., S. P.; Ciscato, L. F. M. L.; Bartoloni, F. H.; Baader, W. J.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2015**, 312, 81.
- ⁸⁰ Souza Jr., S. P.; Khalid, M.; Augusto, F. A.; Baader, W. J.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **2016**, 321, 143.
- ⁸¹ Bartoloni, F. H. ; Oliveira, M. A. ; Ciscato, L. F. M. L. ; Augusto, F. A. ; Bastos, E. L. ; Baader, W. J. *Journal of Organic Chemistry*. **2015**. 80. 3745.
- ⁸² Khalid, M.; Souza, S. P. ; Bartoloni, Fernando H. ; Augusto, F. A. ; Baader, W. J. *Photochemistry and Photobiology*. **2016**. 92, 537.
- ⁸³ Adam W., M.M., Trofimov A. V. , *J.Org.Chem*, **2000**. 65. 2078.
- ⁸⁴ Mohan, A. G.; Turro, N. J., *J. Chem. Ed.* **1974**, 51, 528.
- ⁸⁵ Cotton, M.L., Dunford, H.B., *Can. J. Chem.*, **1973**. 51. 582.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: André Barioni Gonçalves

Local e data de nascimento: São Paulo, 20 de Fevereiro de 1993.

EDUCAÇÃO

Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015

Bacharel em Química

Colégio EAG, São Paulo, 2010

Ensino médio

OCUPAÇÃO

Anovis Industrial Farmacêutica Ltda.

Laboratório de Controle de Qualidade

Função: Analista de Laboratório Jr.

Período: Fev/2018 – atual

Universidade de São Paulo

Instituto de Química – Laboratório de Quimiluminescência Orgânica

Função: Mestrando

Orientador: Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

Período: Ago/2015 – Jul/2017

Bolsista CNPq: “Estudo da Eficiência da Reação Peroxioxalato em Misturas de Líquidos Iônicos com Solventes Moleculares”.

Universidade de São Paulo

Instituto de Química – Laboratório de Química de Detergentes e Polímeros

Função: Estagiário

Coordenador: Prof. Dr. Omar Abou El Seoud

Período: Set/2013-Mai/2015

Bolsista FUSP/PETROBRAS: “Frações de petróleo como solventes para resinas e asfaltenos”.

TECAM Tecnologia Ambiental

Laboratório de Físico-Química - Agrotóxicos

Função: Estagiário

Período: Fev/2013 – Jun/2013

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

NOVAKI, LUZIA P. ; MORAES, EDGAR O. ; GONÇALVES, ANDRÉ B. ; DE LIRA, RAPHAEL A. ; LINHARES, VANESSA N. ; DE OLIVEIRA, MARCIA C. K. ; MEIRELES, FRANCIS A. ; GONZALEZ, GASPAR ; EL SEOUD, OMAR A. . Solvatochromic and Solubility Parameters of Solvents: Equivalence of the Scales and Application to Probe the Solubilization of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 30, p. 4644-4652, 2016.

NOVAKI, L. P.; SEOUD, O. A. E. ; MORAES, E. O. ; GONCALVES, A. B. . Education for

sustainable development: Using β -Carotene for the analysis of blends of bioethanol and gasoline? In: **247th ACS National Meeting & Exposition**. Dallas, USA, 2014.