

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CFM- CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

*FORMAÇÃO DE MICRODOMÍNIOS
HIDROFÓBICOS POR IONENOS E SEUS
EFEITOS CATALÍTICOS NA REAÇÃO DE
HIDRÓLISE BÁSICA DO BENZOATO DE
P-NITROFENILA*

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
QUÍMICA.

ALEXANDERS TADEU DAS NEVES BELARMINO

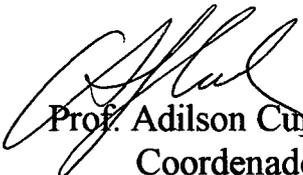
FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
MARÇO - 1996

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA NA SUA FORMA
FINAL PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO

“MESTRE EM QUÍMICA”

NA ESPECIALIDADE DE QUÍMICA ORGÂNICA, PELO CURSO DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA.


Prof. Faruk José Nome Aguilera, Dr
Orientador


Prof. Adilson Curtis, Dr.
Coordenador

A Banca examinadora foi composta por:


Prof. Faruk José Nome Aguilera, Dr


Prof. Dino Zanette, Dr.


Prof. Valdir Soldi, Dr.

À Eraldo Belarmino, in Memorium.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Faruk Nome pela orientação, compreensão e auxílio no trabalho desenvolvido, estando sempre disposto a atender as minhas dúvidas. Além da enorme paciência e atenção.

- Ao Professor Dino Zanette pela incomensurável ajuda na manufatura da dissertação e valiosas discussões sobre o trabalho. Sem seu auxílio seria quase impossível defender esta dissertação dentro do prazo previsto.

- A todos dos laboratórios 303 e 305. Angelo, Santiago, Vera, Jaime, Dilma, Zé, Gean, Athos e outros que contribuíram ao trabalho realizado, mesmo quando tudo parecia perdido. E pelo fato de terem me suportado estes anos.

- Aos três maricones, Angelo, Sandro e Edson.

- À Athos Farias, que cedeu gentilmente o cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno e o benzoato de p-nitrofenila, e propiciou valiosas idéias sobre o tema abordado.

- Aos funcionários da coordenadoria da pós-graduação e da biblioteca setorial do CFM, por me aturarem.

- Aos órgãos de fomento, FINEP e CNPq.

- A minha família e amigos pela compreensão.

- À Deus.

- Por hoje é só pessoal.

INDICE

1- INTRODUÇÃO	1
1.1- Surfactantes	1
1.2- Ionenos	5
1.3- Polissabões	11
1.4- Catálise por Polímeros	17
1.5- Hidrólise de Ésteres em Meio Básico.....	24
2- OBJETIVOS	28
3- PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1- Materiais	29
3.2- Instrumentação	29
3.3- Métodos	30
3.3.1- Preparação e Caracterização do Cloreto de 2-hidroxi 33R4	31
3.3.2- Preparação e Caracterização do Cloreto de 2-hidroxi 33R8	35
3.3.3- Titulação das Soluções Estoques de Polímero	40
3.3.4- Estudos Cinéticos e Preparação das Soluções	40
3.3.5- Viscosidade	41
3.3.6- Condutividade	42
3.3.7- Incorporação do Corante	42
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1- Incorporação do Alaranjado de Metila em Microdomínios Hidrofóbicos Formados por Ionenos	43
4.2- Viscosidade Reduzida	48
4.3- Condutividade	52
4.4- Hidrólise do Benzoato de p-nitrofenila em Meio Básico na Presença de ionenos funcionais	56
6- CONCLUSÕES	70
7- PERSPECTIVAS	71
8- REFERÊNCIAS	72
9- ANEXOS	76

SINOPSE

A reação entre a α -epicloridrina e uma amina secundária origina polieletrólitos, conhecidos como ionenos, funcionalizados com a presença de uma hidroxila em cada monômero.

É sabido que o aumento da cadeia lateral do ioneno produz polímeros que são capazes de criar microdomínios hidrofóbicos e solubilizar moléculas orgânicas pouco solúveis em água. Estes polímeros são denominados de polissabões.

Foram sintetizados dois ionenos : o poli[cloreto de 2-hidroxi propanodiil metilbutiliminio] e o poli[cloreto de 2-hidroxi propanodiil metiloctiliminio], com tamanhos distintos da cadeia lateral, pela reação entre a α -epicloridrina e a amina secundária correspondente. Ambas as sínteses tiveram bons rendimentos. O poli[cloreto de 2-hidroxi propanodiil dimetiliminio], utilizado na parte cinética foi cedido gentilmente por Athos Farias.

Foi estudada a formação de microdomínios hidrofóbicos por viscosidade e incorporação de alaranjado de metila para os dois polímeros sintetizados. O cloreto de 2-hidroxi 33R8 apresentou menores valores de viscosidade reduzida e um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção do corante de 464nm para 390 nm, enquanto o cloreto de 2-hidroxi 33R4 causava um desdobramento desta banda, associada a incorporação parcial do alaranjado de metila, que induz a formação de agregados para este ioneno.

As constantes de velocidade para a hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, foram calculadas em condições de primeira ordem em relação ao substrato, pelo aparecimento do íon fenolato, produto de acilação.

Os resultados cinéticos obtidos vem em concordância com os experimentos de viscosidade e incorporação do alaranjado de metila. A maior eficiência catalítica do cloreto de 2-hidroxi 33R8 é atribuída a formação de microdomínios hidrofóbicos, tendo um valor maior da constante de associação com o substrato, K_s .

Os valores de pK_a calculados para o cloreto de 2-hidroxi 33R8 e o cloreto de 2-hidroxi 33R4 são bastante próximos do valor relatado para o CHEDAB¹¹, o que reforça a existência de microdomínios hidrofóbicos em soluções destes ionenos.

ABSTRACT

The reaction between α -epichlorhydrin and a secondary amine produced functional polyelectrolytes, called ionenes, containing a hydroxi group in each monomer.

The formation of hydrophobical microdomains of two ionenes-types polymers: poly[methylbutylimino 2-hydroxi propanodyil; chloride] (2-hydroxi 33R4 chloride) and poly[methyloctylimino 2-hydroxi propanodyil; chloride] (2-hydroxi 33R8 chloride), was studied by viscosity, conductivity and incorporation of dyes. The 2-hydroxi 33R8 showed smaller values of reduced viscosity and a hypsochromic shift of absorption band of methyl orange from 464 to 390 nm, while the 2-hydroxi 33R4 produced the displacement of the absorption band of the dye, a fact associated to a parcial incorporation of methyl orange that probably induced the formation of aggregates to this ionenes.

The rate constants for the basic hydrolysis of p-nitrophenyl benzoate was performed in first order conditions.

The interpretation of kinectics results agrees with those of viscosity and incorporation of methyl orange datas. The higher catalytic effiencie of 2-hydroxi 33R8 chloride is attributed to formation of hydrophobical microdomains getting a greater value of association constant, K_s .

The kinetically determined pK_a values found for 2-hydroxi 33R8 chloride and 2-hydroxi 33R4 chloride are similar to the value reported for the structurally surfactant CHEDAB¹¹, a fact that strongly supports the existence of hydrophobical microdomains in the aqueous ionenes solutions.

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação simplificada de uma micela iônica esférica: contra-íons (X), grupos polares estão esquematizados de acordo com a localização no desenho	3
Figura 2 - Representação esquemática de uma parte de uma molécula de polissabão em solução aquosa mostrando os microdomínios hidrofóbicos e resíduos de segmentos monoméricos livres	12
Figura 3 - Curvas de viscosidade reduzida versus concentração da poli (2-vinil piridina) quaternizada com n-bromo dodecano. Polissabão em água (O); e em 92,80% de etanol; poli (2-vinilpiridina)	13
Figura 4 - Curvas de viscosidade reduzida versus concentração, para os ionenos 33R12, 55R12 e 55R18, em 0,0050 M de Kbr numa mistura 50/50 etanol-água	15
Figura 5 - Conformações mais prováveis adquiridas pelos polissabões quando em solução aquosa. (a) “micelas” cilíndricas; (b) colar de micelas .	17
Figura 6 - Espectro de IV do cloreto de 2-hidroxi 33R4	33
Figura 7 - Espectro de RMN de ¹³ C, em DMSO-d ₆ , do cloreto de 2-hidroxi 33R8	34
Figura 8 - Espectro de infravermelho do cloreto de 2-hidroxi 33R8	38
Figura 9 - Espectro de RMN de ¹ H, em D ₂ O, do cloreto de 2-hidroxi 33R8	39
Figura 10 - Espectro de absorção de UV/Vis do alaranjado de metila em diferentes concentrações de cloreto de 2-hidroxi 33R4	44
Figura 11 - Espectro de absorção de UV/Vis do alaranjado de metila na presença de cloreto de 2-hidroxi 33R8	44
Figura 12 - Efeito da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4 na relação de intensidade das bandas de absorção do alaranjado de metila, em 372 nm (I ₁) e 464 nm (I ₂) em 0,02 M de borato, pH = 9,40	47
Figura 13 - Dependência da viscosidade reduzida com a concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4	50
Figura 14 - Dependência da viscosidade reduzida com a concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8	51
Figura 15 - Valores de condutância em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4	54
Figura 16 - Valores de condutância em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8	55

Figura 17 - Espectro de absorção de UV/Vis para o decaimento da banda de absorção máxima do benzoato de p-nitrofenila em 280 nm, e a absorbância do íon fenolato em 400 nm	57
Figura 18 - Efeito da concentração de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno (■) e cloreto de 2-hidroxi 33R4 (●) na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, na presença de tampão borato, pH = 10,01	58
Figura 19 - Dependência da constante de velocidade observada em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8 na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, em pH = 10,01, na presença de tampão borato	59
Figura 20 - Dependência da constante de velocidade observada em função da concentração de base, em presença de $1,82 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila	63
Figura 21 - Efeito da concentração de base na constante de velocidade observada, em presença de $1,48 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R4, na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila	64
Figura 22 - Efeito da concentração de base na constante de velocidade observada, em presença de $6,73 \times 10^{-5}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R8, na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila	65

INDICE DE TABELAS

Tabela I - Exemplo de ionenos com suas correspondentes nomenclaturas .	7
Tabela II - Exemplo de polissabões (PS) e polieletrólitos (PE)	11
Tabela III - Sinais de RMN do cloreto de 2-hidroxi 33R4	32
Tabela IV - Sinais de RMN do cloreto de 2-hidroxi 33R8	37
Tabela V - Variação do comprimento de onda de absorção máximo do alaranjado de metila em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8, em 0,02 M de borato, pH = 9,40	46
Tabela VI - Valores calculados de $K_s k_{cat}$ e k_{fa} na reação de hidrólise do benzoato de p-nitrofenila na presença de ionenos	61
Tabela VII - Constantes de velocidade máxima para a reação de hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila e de pré-equilíbrio de desprotonação da hidroxila do ioneno	68

INDICE DE ANEXOS

Anexo 1 - Variação da absorbância das bandas de absorção do alaranjado de metila em 372 nm (I_1) e 464 nm (I_2) em função da concentração de 2-hidroxi 33R4, em 0,02 M de borato, pH = 9,40	76
Anexo 2 - Valores de viscosidade reduzida em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4	77
Anexo 3 - Valores de viscosidade reduzida em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8	78
Anexo 4 - Valores da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, em 0,4 M de borato, pH = 10,01	79
Anexo 5 - Valores da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4, em 0,01 M de borato, pH = 10,01	80
Anexo 6 - Dependência da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila com a concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8, em 0,01 M de borato, pH = 10,01	81
Anexo 7 - Dependência da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila com a concentração de base, na presença de $1,82 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, em 0,01 M de borato	82
Anexo 8 - Dependência da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila com a concentração de base, em $1,48 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R8, em 0,01 M de borato	83
Anexo 9 - Variação da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila em função da concentração de base, na presença de $1,82 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R8, em 0,01 M de borato	84

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CTAB - Brometo de hexadecil trimetilamônio.

OH⁻ - Íon hidróxido.

BDHAC - Cloreto de hexadecil benzildimetilamônio.

PVP - Poli (2-vinilpiridina).

PVP⁺ - Poli(vinilpiridínio).

PS - Polissabão.

PE - Polieletrólito.

E - Enzima.

S - Substrato.

ES - Complexo enzima-substrato.

DMSO-d₆ - Dimetilsulfóxido deuterado.

D₂O - Óxido de Deutério.

HCl - Ácido clorídrico.

NaCl - Cloreto de Sódio.

KBr - Brometo de Potássio.

KOH - Hidróxido de Sódio.

CHEDAB - Brometo de hexadecil dimetil 2-hidroxiethylamônio

CMC - Concentração micelar crítica.

[] - Concentração Molar da espécie.

S_N1 - Substituição nucleofílica unimolecular.

S_N2 - Substituição nucleofílica bimolecular.

- k_{2w} - Constante de velocidade de segunda ordem para a reação de hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila na fase aquosa.
- k_{2p} - Constante de velocidade de segunda ordem para a reação de hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila na fase polimérica.
- K_e - Constante de pré-equilíbrio de desprotonação da hidroxila do polímero.
- K_a - Constante de acidez ou constante de equilíbrio de dissociação.
- pK_a - $-\log K_a$.
- K_w - Constante de dissociação da água.
- k_{obs} - Constante de velocidade de primeira ordem observada na reação de hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila.
- k_{fa} - Contribuição da fase aquosa à constante de velocidade.
- k_{cat} - Contribuição da fase polimérica à constante de velocidade.
- K_S - Constante de associação ou ligação do substrato ao polímero.
- k_{max} - Valor máximo que a constante de velocidade pode adquirir em função da concentração de base.
- C_t - Concentração total de polímero.
- C_i - Concentração de polímero ionizada, na forma de alcóxido.
- C_{ni} - Concentração de polímero não ionizada.
- η_{red} - Viscosidade reduzida (viscosidade específica dividida pela concentração).
- η_{sp} - Viscosidade específica (viscosidade relativa menos um).
- α - grau de dissociação.
- A_0 e A_∞ - Absorbâncias dos produtos nos tempos iniciais ($t=0$) e finais ($t = \infty$), respectivamente.

I_1 e I_2 - Absorbâncias das bandas de absorção do alaranjado de metila em 372 e 464 nm, respectivamente.

λ - Comprimento de onda.

δ - Deslocamento químico.

g - Grama.

ml - Mililitro.

μ l - Microlitro.

°C - Graus Celsius.

M - Molar.

ns - Nanossegundos.

mS - Milisimens.

nm - Nanômetros.

UV - Ultravioleta.

IV - Infravermelho.

RMN - Ressonância magnética nuclear.

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Surfactantes.

Surfactantes são descritos como sendo compostos orgânicos anfifílicos, cuja estrutura molecular é dividida em duas partes distintas, uma polar com características hidrofílicas e uma outra apolar e completamente hidrofóbica, denominadas de cabeça e cauda, respectivamente. De acordo com o grupo funcional que constitui a parte hidrofílica, podem ser classificados como catiônicos, aniônicos, não iônicos e zwitteriônicos, conforme mostrado no Esquema 1.

Cationico: $(\text{CH}_3)_3\text{-N}^+ \text{-} (\text{CH}_2)_{15} \text{-} \text{CH}_3 \text{Br}^-$	Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (CTAB)
Aniônico : $\text{CH}_3 \text{-} (\text{CH}_2)_{11} \text{-O-SO}_3^- \text{Na}^+$	Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)
Não Iônico : $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_{10}\text{-SO-CH}_3$	n-Decil metilsulfóxido
Anfótero ou zwitterionico : $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_n\text{-H}_2\text{N}^+\text{-}(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$	N-alkil-3-amônio propano 1-sulfonato

Esquema 1 - Exemplos de surfactantes; m e n indicam o número de unidades repetidas do grupo químico entre parênteses.

Os surfactantes, quando em solução aquosa, em apropriada concentração formam agregados de dimensões coloidais, denominados de micelas, as quais em geral possuem forma esférica ou elipsoidal cuja estrutura contém um núcleo parafínico, geralmente de

12-30 Å de diâmetro, a camada de Stern formada pelo grupo polar e alguns contra-íons e a dupla camada difusa de Gouy-Chapman originada do gradiente de potencial exercido pela superfície da micela. Para uma micela iônica a estabilidade é consequência do balanço entre o efeito hidrofóbico, proveniente de um ganho de energia livre decorrente do aumento na entropia do sistema, e o eletrostático, devido à repulsão eletrostática das cargas. A representação de uma micela iônica pode ser visualizada na figura 1.¹

A concentração de surfactante na qual formam-se agregados micelares de dimensões coloidais é denominada de concentração micelar crítica (CMC), nesta concentração ocorrem mudanças significativas nas propriedades físico-químicas da solução, podendo-se determinar a CMC através de técnicas como: condutividade, tensão superficial, espalhamento de luz e outras². O valor da CMC para cada surfactante é dependente do grau de hidrofobicidade, ou seja do tamanho da cadeia parafínica, a natureza do grupo polar e da presença de aditivos.¹

É importante entretanto ressaltar que novos tipos de agregados formado por surfactantes tem sido relatados³. Sais de amina contendo dois ou três grupamentos alquílicos grandes formam vesículas, agregados totalmente diferentes das micelas globulares.⁴

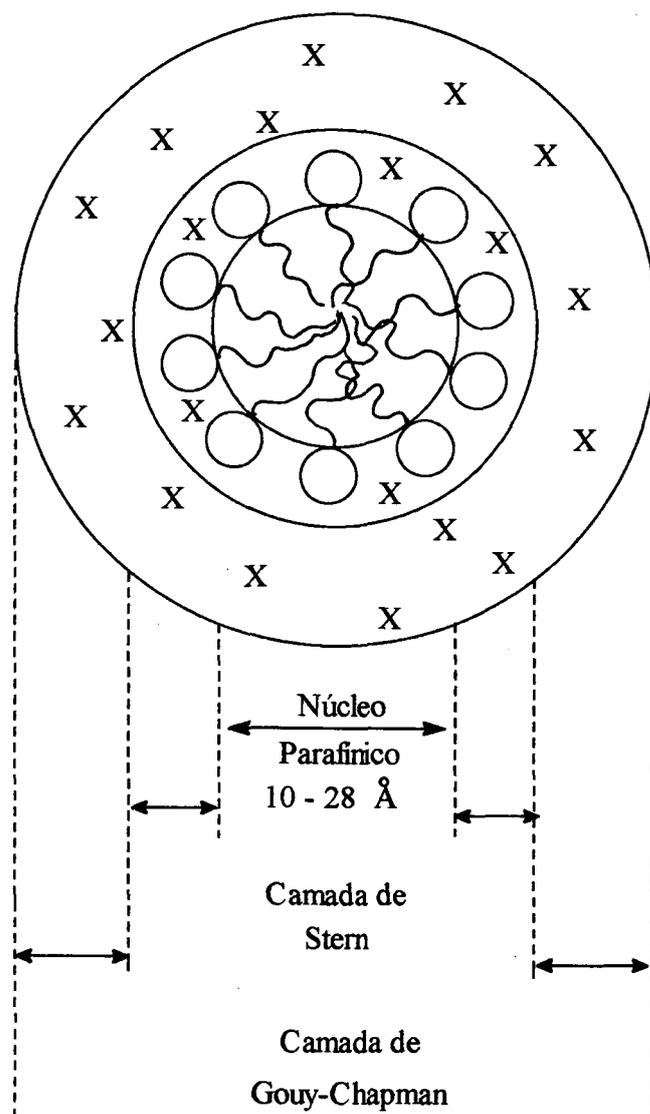


Figura 1 - Representação simplificada de uma micela iônica esférica: contra-íons (X), grupos polares (O), esquematizados de acordo com a localização no desenho.

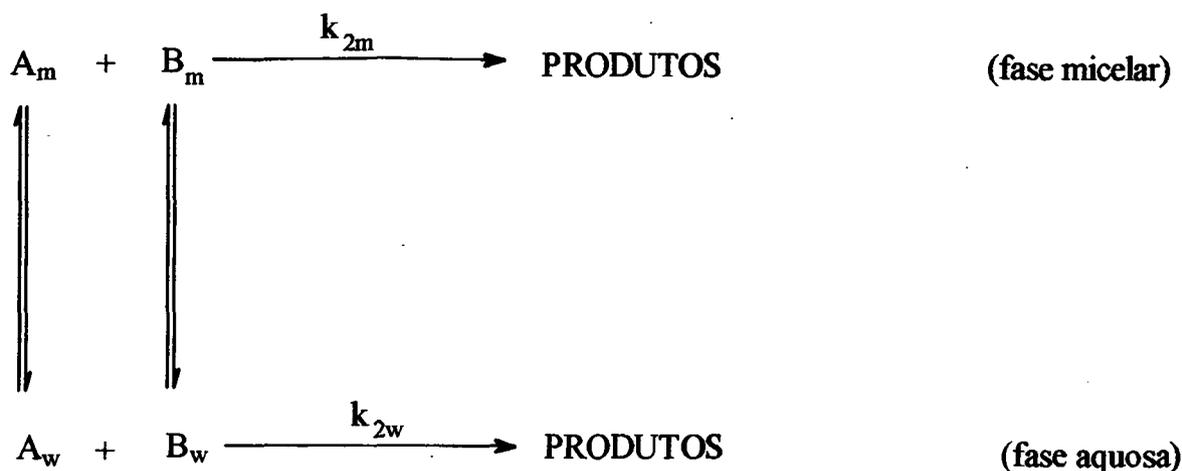
Micelas podem catalisar reações químicas, e basicamente deve-se as seguintes características:

- i) Capacidade de adsorver reagentes na interface, concentrando desta forma compostos orgânicos que em geral não são solúveis em água;
- ii) possibilidade da criação de um gradiente potencial nas camadas Gouy-Chapman, havendo um decréscimo na concentração local de contra-íons a medida que se afasta da superfície.
- iii) ligação de contra-íons na superfície, como H^+ ou OH^- , que catalisam a hidrólise de substratos na fase micelar.
- iv) efeito de solvente ocasionado pela mudança da polaridade do meio, quando comparada com a polaridade da água, que pode ser um fator bastante importante quando a reação é sensível.

A catálise micelar em solução aquosa, segundo o modelo de pseudofase, considera que a reação ocorre em duas fases distintas, as pseudofases micelar e aquosa (Esquema 2). Estas pseudofases são regiões distintas e os reagentes se distribuem rapidamente entre elas, sendo a velocidade global da reação dada pela soma de ambas as contribuições.

$$v = k_{2m} [A_m] [B_m] + k_{2w} [A_w] [B_w] \quad (\text{Equação 1})$$

Berezin⁵ desenvolveu o primeiro tratamento matemático para reações bimoleculares entre dois reagentes orgânicos neutros. Posteriormente sendo desenvolvido por Romsted⁶ o modelo de pseudofase de troca iônica, no qual há uma reação bimolecular entre um substrato orgânico neutro e um pequeno íon reativo, que pode trocar com os contra-íons inertes ligados na superfície da micela.



Esquema 2 - Modelo de pseudofase. Os subíndices w, m representam a fase aquosa e micelar respectivamente, v , k_{2w} e k_{2m} indicam a velocidade da reação e as constantes de velocidade de segunda ordem em cada pseudofase. A e B representam os substratos e os colchetes, [], a concentração molar da espécie.

Diversos tipos de reações bimoleculares já foram estudadas, como por exemplo hidrólise de ésteres⁷⁻⁹, substituições nucleofílicas¹⁰ e reações de eliminação¹¹.

1.2 - Ionenos.

Ionenos são polieletrólitos cuja estrutura contém grupos amônio quaternários, dispostos ao longo da cadeia principal, separados por grupamentos metilênicos.

Os autores da área adotam geralmente uma nomenclatura simplificada¹²⁻¹⁵, devido ao fato de que a oficial, IUPAC, é extensa demais, discriminando o contra-íon e os grupos ligados ao grupamento amônio. Por exemplo o nome IUPAC do polímero 2

(Tabela I), é poli[cloreto de 2-hidroxi propanodiil dimetiliminio], enquanto a nomenclatura utilizada por Noren¹³ o denomina de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno.

É importante salientar que mesmo entre a nomenclatura simplificada não existe um padrão determinado, muitos não denotam o contra-íon^{14,15} enquanto outros o fazem. Porém certas regras são seguidas.

- i) Discriminar o tamanho da cadeia metilênica que separa os grupos amônio. Assim 3-ioneno, significa que três carbonos separam as cargas.
- ii) Quando não se discrimina a cadeia lateral significa que são grupos metilas.
- iii) Segundo a nomenclatura adotada por Sonessa¹⁴, quando um dos grupos alquilas da cadeia lateral não for metil, a nomenclatura é dada por nmRx, onde n e m referem-se às cadeias metilênicas entre as cargas, R representa o grupo lateral e x o seu tamanho. Assim 55R12 significa que há cinco carbonos entre as cargas, e um dos alquilas ligados ao amônio é uma dodecila, e o outro uma metila.

Exemplos de ionenos, e nomenclatura são mostrados na Tabela I.

$\left[\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]_n$	Cloreto de 33R33 *
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OH} \\ \quad \\ -\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Cloreto de 2-hidróxi-3-ioneno
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \quad \text{OH} \\ \quad \quad \\ -\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \\ \quad \\ (\text{CH}_2)_7 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Cloreto de 2-hidróxi 33R8
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \\ \\ (\text{CH}_2)_{17} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Cloreto de 33R18 **

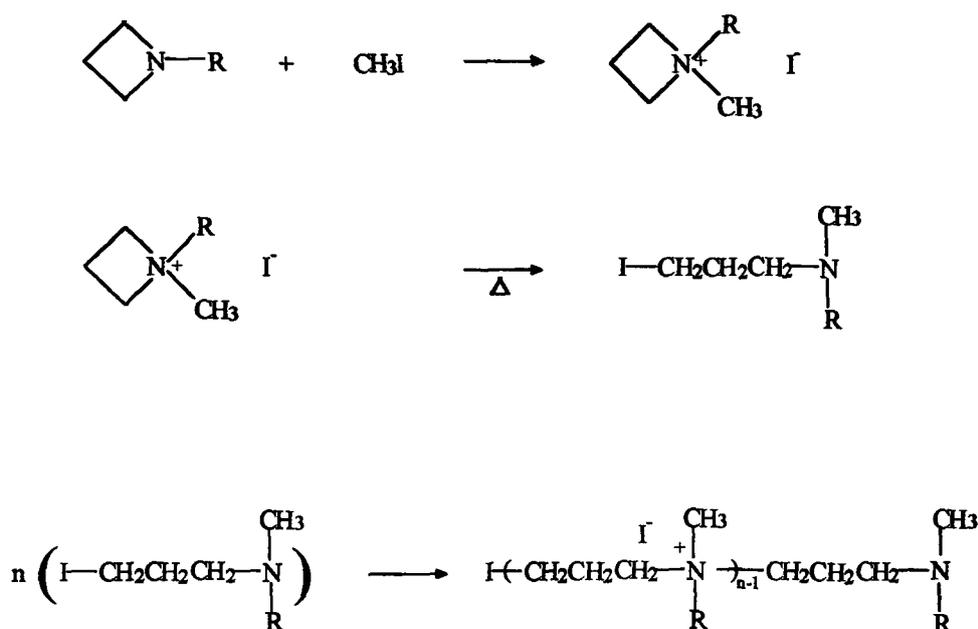
Tabela I - Exemplo de ionenos com suas correspondentes nomenclaturas.

O grau de hidrofobicidade destes polímeros está relacionado com o tamanho dos segmentos metilênicos que separam as cargas, e com o tamanho da cadeia lateral. Estas

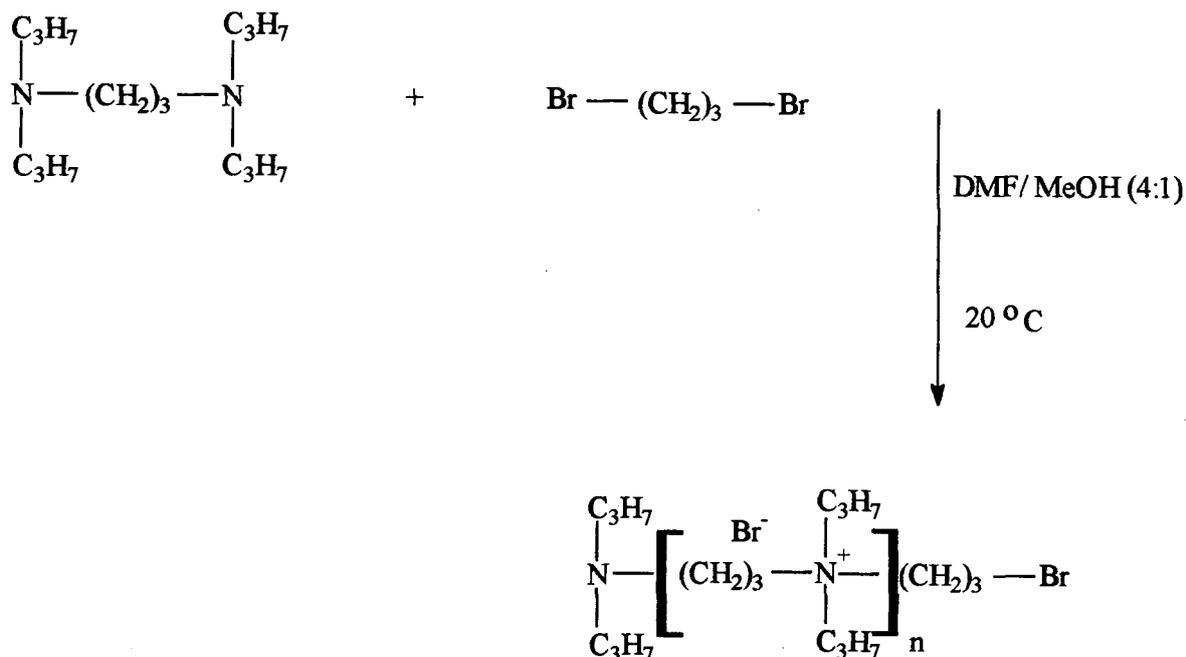
características podem conferir aos ionenos a possibilidade de formação de agregados similares às micelas, denominados de polissabões¹⁶.

Os ionenos tem ampla aplicação em farmacologia como fungicida e bactericida^{17,18} e na medicina como anticoagulante ou antiheparínico¹⁹. São ainda descritas suas aplicações industriais como agente floculante¹³ e inibidor de corrosão²⁰. Na química analítica é utilizado em processos de separação e aditivos da fase móvel em cromatografia de camada delgada¹⁵.

Na síntese destes polieletrólitos pode-se usar dois tipos de monômeros. O primeiro chamado A-B (Esquema 3), o monômero possui função mista, é o caso da polimerização pela abertura do anel de sais de azetidínio²¹ para produzir ionenos com cadeias metilênicas curtas entre as cargas. O segundo tipo usa monômeros A-A, B-B, difuncionalizados. É o caso da reação entre uma α - ω di-terc-amina e um α , ω dihaletó¹³ (Esquema 4):



Esquema 3 - Síntese do 33Rx via abertura do anel do sal de azetidínio, sistema de monômeros A-B.



Esquema 4 - Preparação do ioneno 33R33, pela reação da N,N,N',N'-tetrapropilpropanodiamina e a 1,3 dibromopropano.

É de relevância lembrar que o mecanismo que prevalece na polimerização, a baixas concentrações de reagentes, é o de substituição nucleofílica bimolecular, onde a etapa determinante da velocidade da reação é o ataque da amina sobre o dihaleto. É mais correto afirmar que a ordem da reação assume um valor entre 1 e 2, podendo ter em alguns casos os mecanismos SN_1 e SN_2 ocorrendo paralelamente²³.

Uma série de propriedades físico-químicas dos ionenos merecem ser relatadas. Como são polieletrólitos a solubilidade em água em geral é bastante elevada e são pouco solúveis em solventes orgânicos, como hexano, clorofórmio e acetona. O grau de hidrofobicidade do ioneno pode mudar as características de solubilidade do mesmo. Este aspecto permite em alguns casos o uso de um método efetivo para purificá-los, seja num processo de "lavagem" com um solvente orgânico, como hexano ou clorofórmio, no qual

o ioneno não é solúvel, ou seja através de uma mistura de água-acetona usada para precipitar o polieletrólito. O que se admite, neste caso, é que a adição de um não solvente, como acetona, provoca a formação de um gel tixotrópico, que é função da alta densidade de carga do polímero. Entretanto, este processo é reversível, isto é com a adição de uma maior quantidade de água a solução torna-se homogênea, indicando a presença de “clusters” iônicos que atuam como falsos cruzamentos de cadeia na mistura solvente/não solvente.²²

Não existe uma boa correlação entre o peso molecular dos ionenos e a viscosidade intrínseca. Isto é devido às alterações de propriedades coligativas em função do alto caráter iônico, o que impede a determinação do peso molecular por este método, bem como por pressão osmótica.

O fato destes polímeros possuírem carga os tornam capazes de atrair contra-íons reativos, proporcionando um aumento da concentração local deles na superfície do ioneno. Esta característica faz com que os ionenos possam ser utilizados como catalisadores de reações químicas.

A funcionalização dos ionenos pela inserção de grupos reativos, como por exemplo imidazóis, carboxilatos, hidroxilas (que em meio básico formam o alcóxido), ao polímero, aumentam a sua reatividade e o seu poder catalítico.

No estudo realizado por Farias¹² ele trabalhou com o cloreto de 33R33, não funcionalizado, o cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, contendo um grupo hidroxila em cada monômero, e dois surfactantes não funcionalizados, o CTAB e o BDHAC, nas reações hidrólise alcalina do anidrido benzóico, observando a maior eficiência catalítica do ioneno funcionalizado.

1.3 - Polissabões.

Polissabões são polieletrólitos que, quando em solução aquosa formam agregados semelhantes às micelas aquosas (figura 1). Como resultado, estes agregados possuem microdomínios hidrofóbicos, que são capazes de solubilizar moléculas orgânicas insolúveis em água. Exemplo de polissabões são mostrados na tabela II.

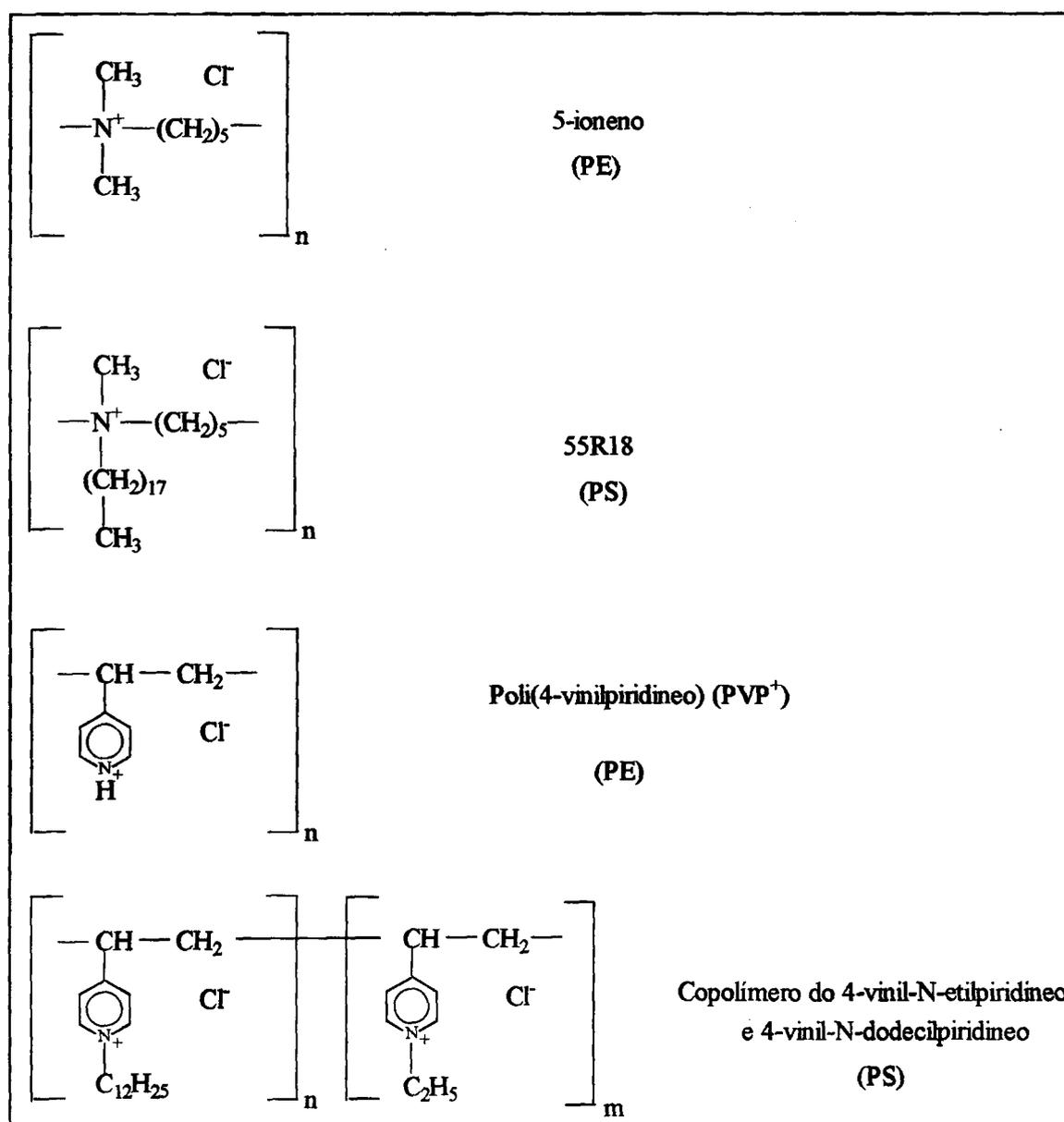


Tabela II - Exemplo de polissabões (PS) e polieletrólitos (PE).

Observando a estrutura dos polissabões mostradas na tabela II, podemos dividir as unidades monoméricas em duas partes distintas, uma polar ou hidrofílica, dados dos grupos amônios, por exemplo, e outra apolar ou hidrofóbica, em geral resíduos parafínicos, análogos aos dos surfactantes monoméricos, como o CTAB. Os polissabões diferem dos polieletrólitos em geral porque são capazes de formar microdomínios hidrofóbicos devido aos resíduos de cadeias hidrofóbicas. A figura 2 mostra um modelo de polissabão.²⁴

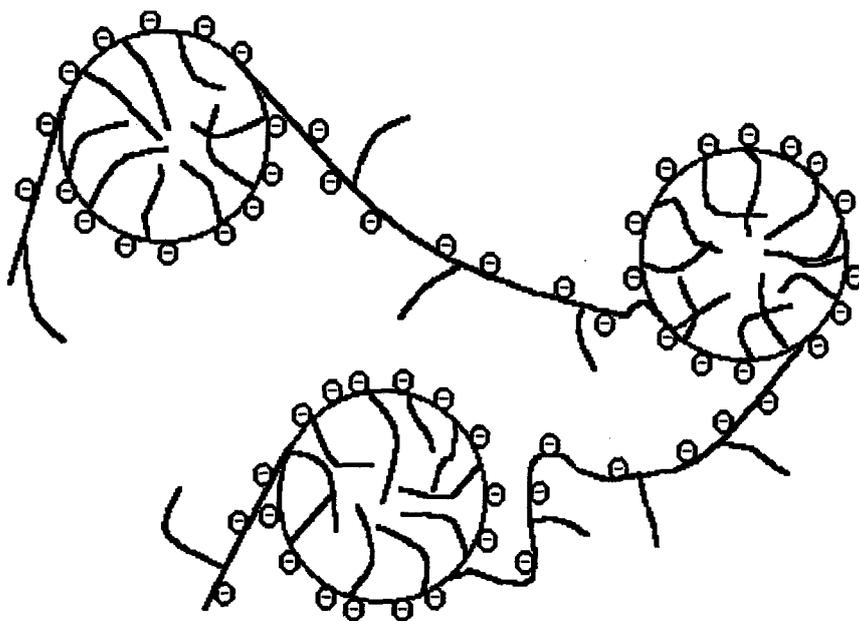


Figura 2 - Representação esquemática de uma parte de uma molécula de um polissabão em solução aquosa mostrando os microdomínios hidrofóbicos e resíduos de segmentos monoméricos livres, que não fazem parte de nenhum agregado.

Os primeiros trabalhos na área foram desenvolvidos na década de 50 por Strauss e colaboradores²⁵⁻²⁷ com derivados da poli(vinil piridina). Os autores mostraram, para a poli(2-vinil piridina) quaternizada com n-bromo dodecano, que as curvas de viscosidade

reduzida versus concentração, em água e em etanol, apresentavam o mesmo perfil de um polieletrólito (Figura 3), porém a viscosidade reduzida em água era somente um terço do valor em etanol, quando sabe-se que polieletrólitos, como o poli(N-butil vinilpiridínio), possuem um valor muito maior em água do que em etanol. Isto indicava que a poli(2-vinilpiridina), modificada com grupos dodecila, possuía um volume hidrodinâmico menor do que o poli(N-butil vinilpiridínio), demonstrando uma maior capacidade do polissabão se compactar.²⁶

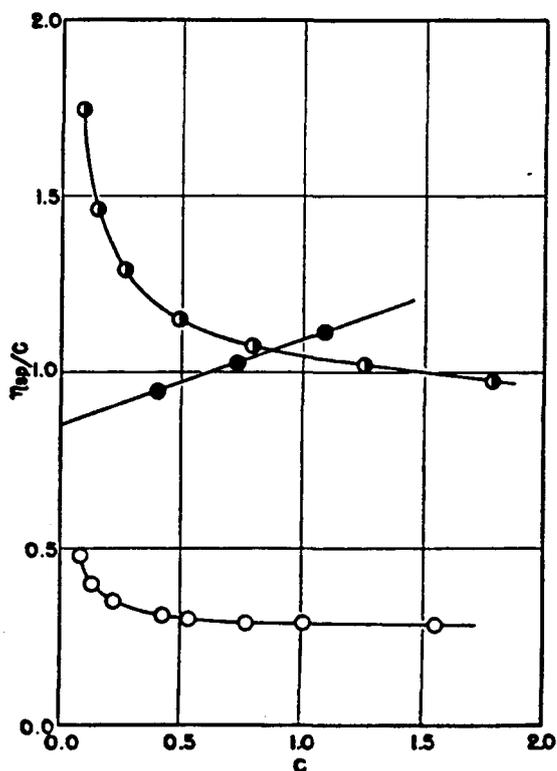


Figura 3 - Curvas de viscosidade reduzida versus concentração da poli(2-vinil piridina) quaternizada com n-bromo dodecano. Polissabão em água (O); e em 92,80% de etanol(●); Poli(2-vinilpiridina) (●).

Um problema encontrado por Strauss ao trabalhar com a poli(2-vinilpiridina) era a impossibilidade de quaternizar com n-bromo dodecano mais do que um terço dos nitrogênios piridínicos, provavelmente devido a efeitos estéricos, que era ausente na reação de quaternização da poli(4-vinilpiridina). Desta forma, os autores prepararam copolímeros através da quaternização da poli(4-vinilpiridina) com n-bromo dodecano, completando os nitrogênios piridínicos, não quaternizados, com brometo de etila. Determinaram, então, a viscosidade reduzida versus concentração com diferentes frações de grupos dodecila ligadas.

Observou-se que em frações de 0,067 a 0,1346 ocorria uma descontinuidade na curva de viscosidade que foi atribuída à formação de microdomínios hidrofóbicos característicos de polissabões, sugerindo a existência de uma composição intramolecular crítica, ou seja uma fração de dodecila substituídas, na qual iniciaria-se a formação de microdomínios.²⁵

Sonessa e colaboradores¹⁴ prepararam os ionenos, 33R12, 55R12 e 55R18, e observaram através da viscosidade reduzida em misturas de água e etanol, a formação de microdomínios hidrofóbicos. O perfil da curva observado era característico de polieletrólitos (Figura 4) na ausência de sal, foi observado um decréscimo do valor da viscosidade reduzida com o aumento da concentração, devido ao aumento da blindagem das cargas presentes ao longo da cadeia polimérica, até o ponto onde a dependência com a concentração passa a ser bem menor. Os autores verificaram ainda que os ionenos 33R12 e 55R18 possuem uma maior capacidade de formar agregados do que o 55R12.

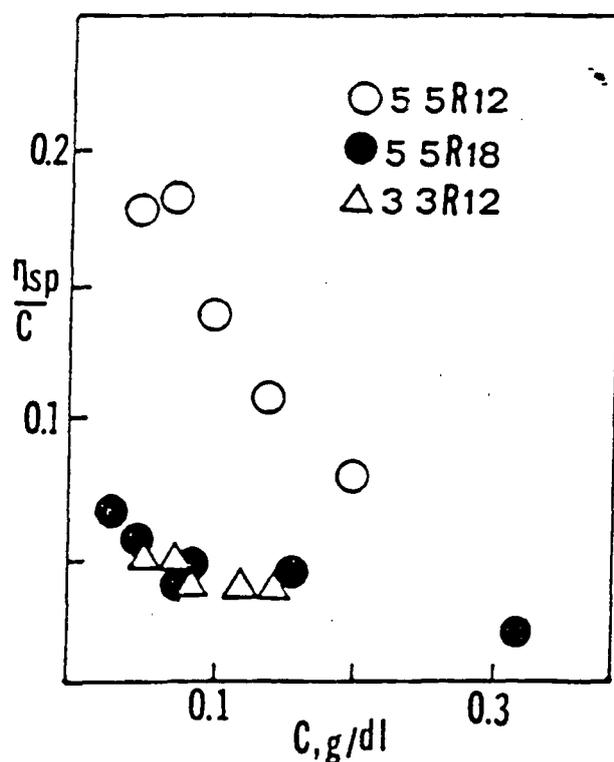


Figura 4 - Curva de viscosidade reduzida versus concentração para os ionenos 33R12, 55R12 e o 55R18, em 0,0050 M de KBr numa mistura 50/50 etanol-água .

A viscosidade reduzida pode ser usada para comparar o volume hidrodinâmico das moléculas poliméricas, indicando o grau de compactação adquirido pelo polímero²⁸.

Todavia, somente viscosidade não é suficiente para caracterizar a existência de microdomínios hidrofóbicos. Outras técnicas têm sido utilizadas para este fim como o uso de sondas fluorescentes^{24,29}, microscopia de criotransmissão³⁰ e incorporação de corante, como o alaranjado de metila³¹⁻³³.

A utilização do alaranjado de metila se deve ao fato da banda de absorção máxima, 464 nm em meio aquoso, apresentar um deslocamento hipsocrômico com a diminuição da polaridade do solvente, que permite indicar a microregião onde se encontra quando em solução aquosa na presença de microdomínios hidrofóbicos.³¹⁻³³

Entretanto, problemas na caracterização dos agregados são frequentes. Um deles é a impossibilidade de determinar com exatidão o número de unidades monoméricas do polissabão presentes num determinado microdomínio hidrofóbico. As principais dificuldades são a alta concentração local de “micelas” em uma solução deste polieletrólito e o grande número de interações entre os agregados. Uma técnica bastante usada para a determinação destes microdomínios hidrofóbicos é o uso de sondas fluorescentes^{24,29}, sendo que o pireno é amplamente utilizado devido a sua facilidade para formar excímeros, baixa solubilidade em água, longo tempo de meia-vida (aproximadamente 200 ns em água e 400 ns em solventes orgânicos)²⁴ além de ser extremamente sensível à polaridade do meio.

Outra dificuldade encontrada é a determinação da velocidade com que estes microdomínios formam-se e destroem-se, não se tendo realizado até hoje medidas que pudessem determinar esta cinética de formação.

Quanto à conformação adquirida por estas “micelas”, quando em solução aquosa, aceita-se que a mais estável é a conformação cilíndrica, porém a mesma pode se apresentar sob certas condições na forma de “necklace of micelles”, ou colar de micelas,¹⁶ conforme esquematizado na figura 5.

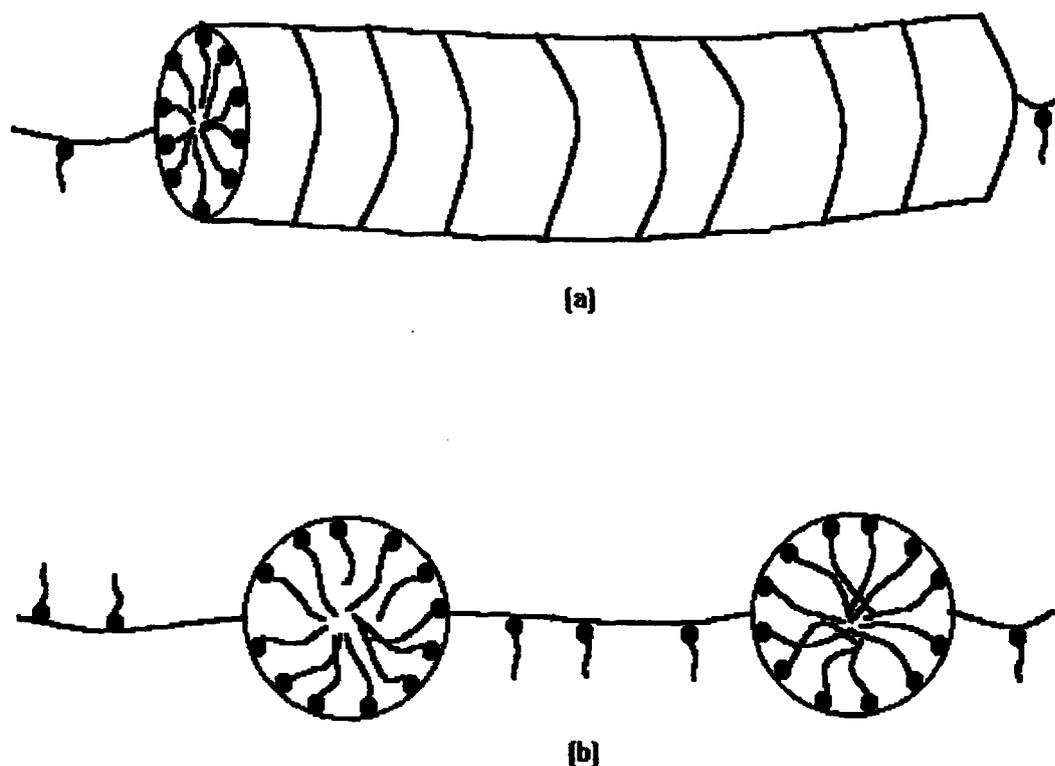


Figura 5 - Conformações mais prováveis adquiridas pelos polissabões quando em solução aquosa. (a) “micelas” cilíndricas; (b) colar de micelas.

1.4 - Catálise por Polímeros

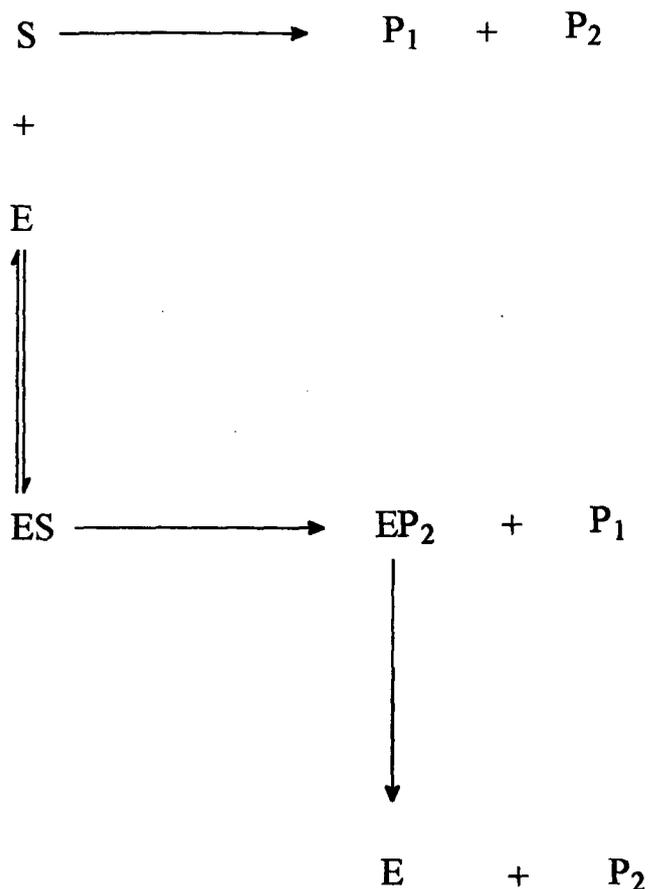
Antes de abordar este assunto é relevante salientar a existência de dois tipos de catálise polimérica que diferem, basicamente, quanto à formação ou não de uma ligação do tipo covalente entre o substrato e o polímero. No primeiro caso há a formação de intermediários em um processo semelhante aquele abordado em mecanismos enzimáticos³⁴. Este tipo de catálise é extensivamente estudada, com o intuito de sintetizar polímeros que além de possuírem uma alta eficácia na catálise, apresentem um alto grau de seletividade nas reações. Assim sendo, tem-se sintetizado polímeros que

possuem grupamentos funcionais, similares aos presentes nos sítios catalíticos de determinadas enzimas^{12,34-35}. Grupos funcionais, tais como grupamentos carboxílicos, imidazólicos ou hidroxilas, presentes ao longo da cadeia polimérica, são responsáveis pela atividade catalítica destas macromoléculas. Um polímero bastante utilizado como matriz, é a polietilenoimina, devido à facilidade de alquilar e acilar os grupamentos aminas.³⁴

A especificidade que o polímero adquire é definida pelo ambiente em torno do “sítio catalítico”. Estudos realizados com a polietilenoimina, modificada com grupamentos hidrofóbicos, com a finalidade de criar microdomínios hidrofóbicos, demonstram que aumenta a concentração local de substratos orgânicos. A presença de carga ao longo da cadeia também confere especificidade ao polímero³⁴. Efeitos eletrostáticos podem aumentar ou diminuir a concentração do substrato ionicamente carregado, ou mesmo do contra-íon reativo.

No segundo caso, polímeros não funcionalizados mas com alta densidade de carga, são capazes de atrair os contra-íons reativos em solução aquosa, aumentando a concentração local das espécies e como consequência provoca um aumento na velocidade da reação.

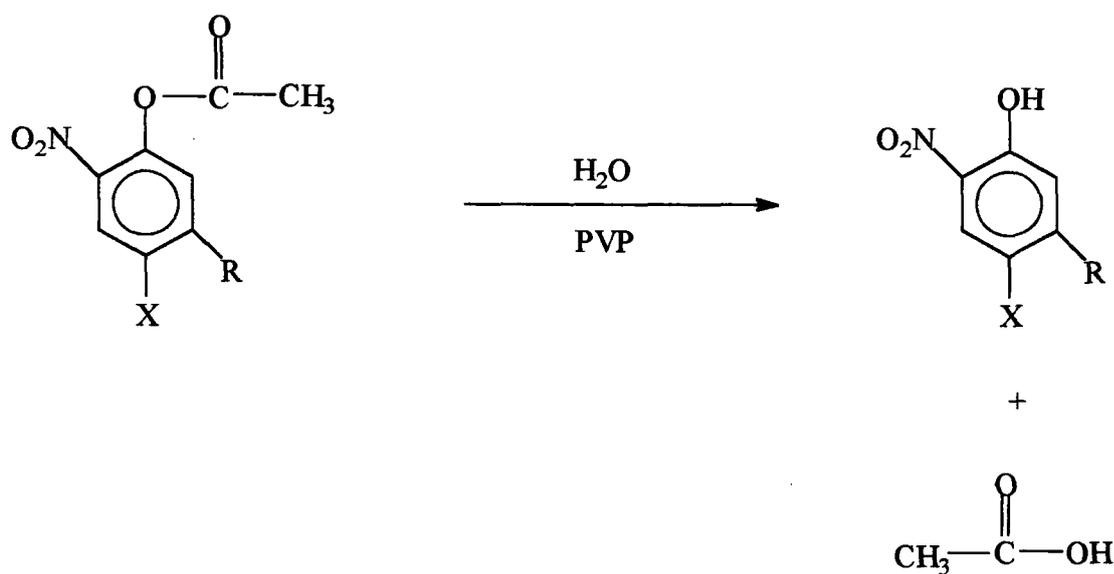
Em catálise polimérica por polímeros funcionalizados, os dados cinéticos são tratados de acordo com o modelo proposto por Michaelis-Menten³⁷ que prevê a formação do complexo enzima-substrato com posterior clivagem, que leva a liberação de produtos (Esquema 5).



Esquema 5 - Representação esquemática do modelo de Michaelis-Menten. S, P₁, P₂, ES e E representam o substrato, os produtos de acilação e desacilação, o complexo enzima-substrato e a enzima livre, respectivamente.

Observa-se que com o aumento da concentração do complexo polímero-substrato, correspondente a ES do esquema 7, através de interações do tipo polares ou apolares, tem-se um acréscimo acentuado no efeito catalítico. A inserção de grupos nucleofílicos nas macromoléculas como foi proposto por Klotz³⁸, e constatado para a polivinilpiridina, polivinilimidazol e polietilenoimina na hidrólise de ésteres, aumenta a eficiência catalítica dos polímeros.

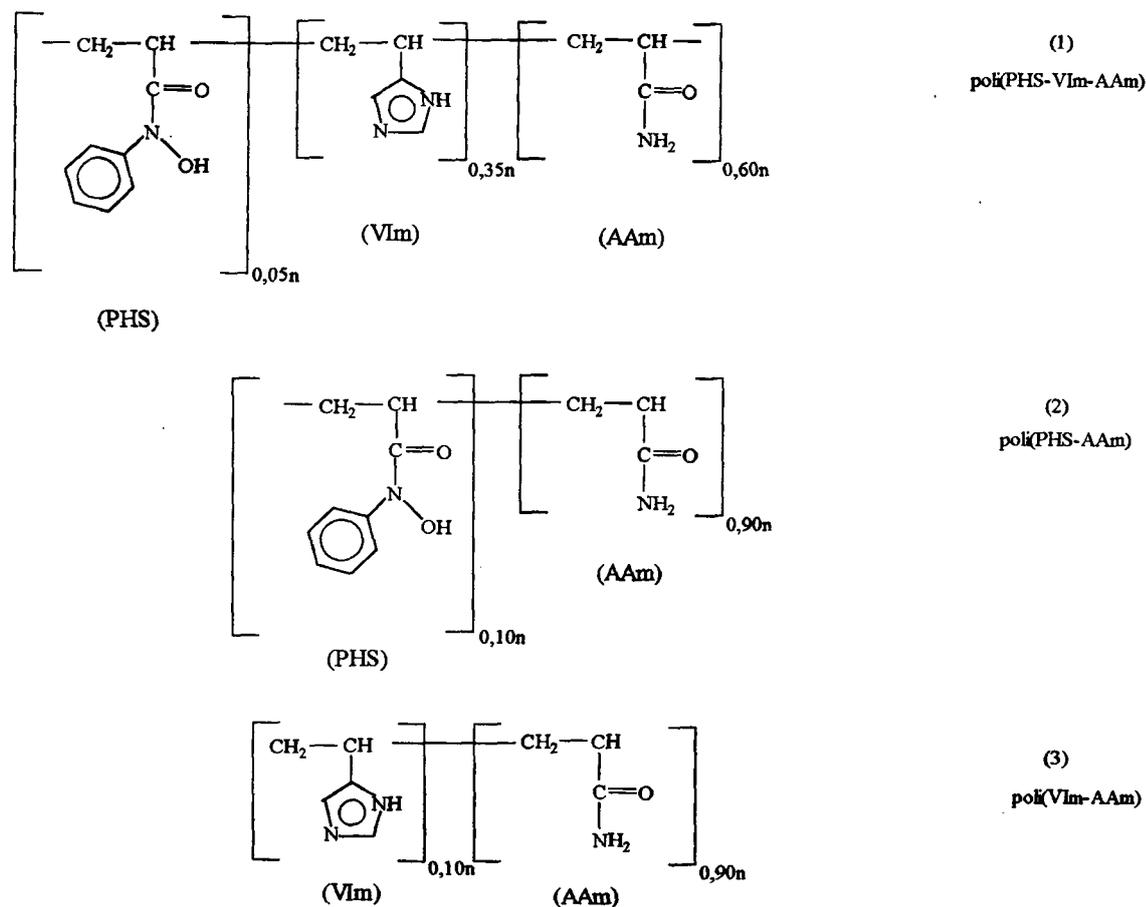
Letsinger³⁹ observou que a reação de hidrólise de ésteres de nitrofenila substituídos, em presença de polivinilpiridina(PVP), esquema 6, possuía dois fatos de extrema importância: i) Quando o substituinte X era um grupo nitro a velocidade diminuía, enquanto que para substituintes aniônicos, tais como grupos sulfonato ou carboxilato, havia um acréscimo na velocidade de reação; ii) O perfil de k_{obs} versus pH, apresentava-se na forma de um “sino” assimétrico, com um valor máximo em pH 4. Em valores de pH maiores que 5, não havia mais a forma protonada da amina, não havendo a formação do complexo do polímero com o substrato aniônico. Em compensação o decréscimo da constante de velocidade observado para valores de pH menores do que 4, é função da diminuição do número de nitrogênios piridínicos nucleofílicos. Estes resultados demonstram a importância que efeitos eletrostáticos exercem nestas reações.



Esquema 6 - Reação de hidrólise do éster de nitrofenila na presença de polivinilpiridina (PVP).

O processo catalítico numa reação enzimática, ou na catálise por polímeros, quando mimetizam processos enzimáticos, só é dito eficiente se as etapas de acilação (formação do intermediário) e desacilação (clivagem) ocorrem rapidamente, indicando um alto “turnover”, ou seja a recuperação da enzima na sua forma livre. Desta forma quando existe somente um grupamento funcional no polímero, processos eficientes são dificultados, pois bons nucleófilos não liberam facilmente os eletrófilos correspondentes. Assim é necessário para produzir bons catalisadores combinar um bom nucleófilo e um outro grupo que atue na desacilação.

Em trabalho realizado por Kunitake e Okahata^{35,36} foram preparados copolímeros (1-3), Esquema 7, combinando três unidades monoméricas distintas, ácido hidroxâmico (o hidroxamato é fortemente nucleófilo), 4 - vinilimidazol (agente desacilante) e acrilamida, cuja função é conferir hidrofiliçidade ao polímero.



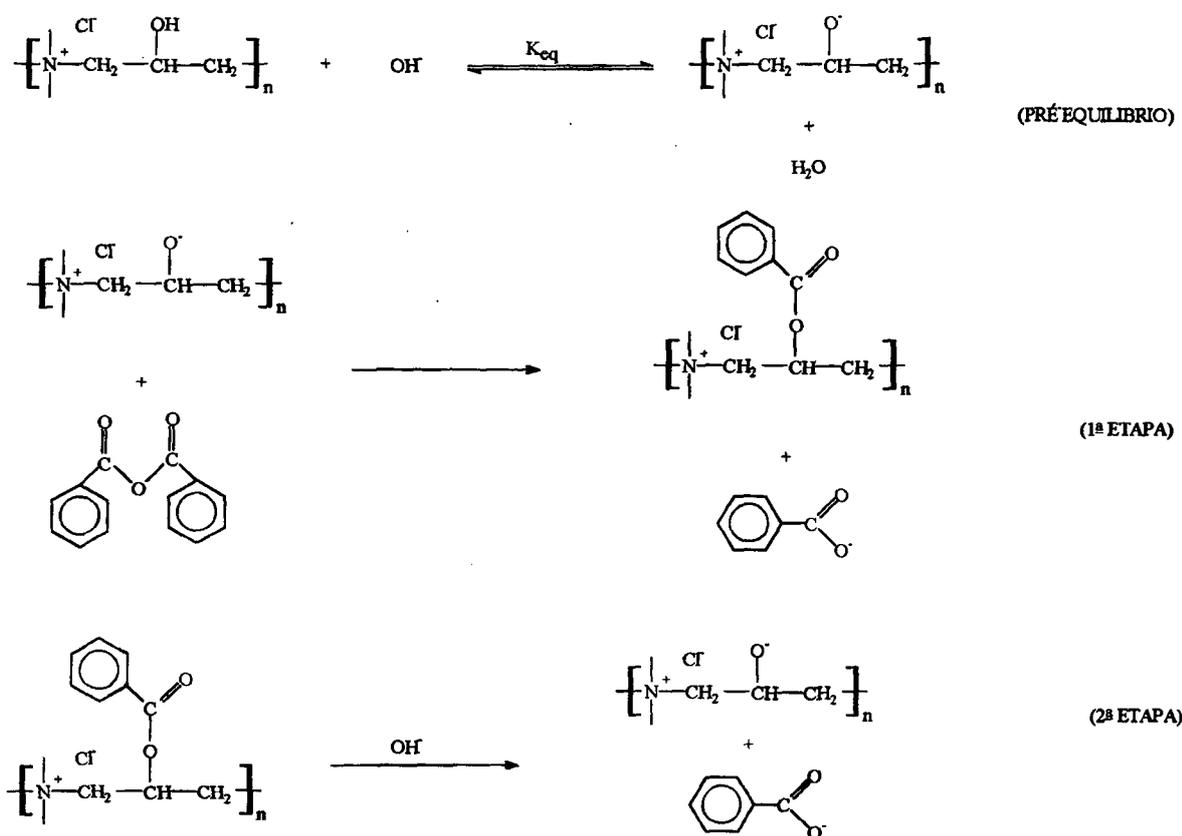
Esquema 7 - Copolímeros sintetizados por Kunitake^{23,24}. Os números nos subíndices demonstram a fração molar do monomero entre colchetes, [], enquanto n é o número total de monômeros no copolímero. As abreviações PHS, VIm e Aam correspondem aos grupos do ácido hidroxâmico, vinilimidazol e acrilamida, respectivamente.

Foi comparada a eficiência catalítica destes copolímeros na reação de hidrólise do acetato de p-nitrofenila. As velocidades da etapa de acilação encontradas estão listadas na seguinte ordem: $\text{poly(VIm-AAm)} \rightarrow k = 0,08 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} < \text{poly(PHS-VIm-AAm)} \rightarrow k = 0,79 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} < \text{poly(PHS-AAm)} \rightarrow k = 1,02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estes valores demonstram que a

nucleofilicidade das unidades do ácido hidroxâmico é a responsável pelo poder catalítico na etapa de acilação. A inserção de grupos imidazólicos ao poli(PHS-AAm) causa um decréscimo da constante de velocidade de cerca de 1,3 vezes, atribuído à diminuição da nucleofilicidade do copolímero. As unidades de 4-vinilimidazol são bem menos nucleofílicas do que as do hidroxamato, isto é verificado ao se comparar os valores das constantes de velocidade para o poli(PHS-AAm) e o poli(VIm-AAm), sendo a primeira cerca de 130 vezes maior que a segunda. Na etapa de desacilação do intermediário formado, os valores das constantes são: poli(PHS-AAm) $\rightarrow k = 0,0056 \text{ s}^{-1} <$ poli(VIm-AAm) $\rightarrow k = 1,0 \text{ s}^{-1} <$ poli(PHS-VIm-AAm) $\rightarrow k = 9,6 \text{ s}^{-1}$. Se observarmos a reação estudada em termos globais, acilação e desacilação, o copolímero que contém imidazol e ácido hidroxâmico em sua estrutura possui atividade catalítica extremamente acentuada em relação aos outros. O ácido hidroxâmico, que forma o hidroxamato que é fortemente nucleofílico, facilita a etapa de acilação, mas não libera tão facilmente o eletrófilo precisando de um grupo que auxilie a clivagem da ligação. O grupo imidazol pode facilitar a desacilação de duas formas: por catálise básica geral, assistindo o ataque da água ao intermediário formado ou através de catálise nucleofílica na transferência de acila do hidroxamato para si, com posterior hidrólise do grupamento imidazólico acilado. Entre os dois mecanismos a catálise básica parece predominar.

Farias¹² em trabalho desenvolvido sobre hidrólise alcalina do anidrido benzóico, na presença 2-hidroxi-3-ioneno, verificou a ocorrência de um mecanismo em duas etapas distintas: a primeira, bastante rápida, corresponde à formação do intermediário, ou seja, a etapa de acilação, enquanto a segunda corresponde à hidrólise do intermediário, desacilação, sendo bastante lenta em relação a primeira etapa. Este fato demonstra que

um grupo desacilante aumenta a eficiência do catalisador. O mecanismo proposto está descrito no Esquema 8.



Esquema 8 - Mecanismo para a hidrólise alcalina do anidrido benzóico na presença de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno.

Como pode ser visto ocorre um pré-equilíbrio de desprotonação da hidroxila formando o alcóxido. Na etapa posterior a base conjugada do hidroxí-polímero ataca a carbonila do anidrido benzóico, sendo esta etapa relativamente rápida, pois o alcóxido, previamente formado, é fortemente nucleofílico.

Na segunda e última etapa o intermediário benzoil-éster do polímero é atacado pelo íon hidróxido, liberando o benzoato e regenerando o polímero, esta etapa é bastante lenta quando comparada com a primeira. As hidroxilas presentes no polímero não são

Se o intermediário é rapidamente hidrolisado pela água regenerando o catalisador e formando os produtos a taxa global de reação será maior na presença deste nucleófilo do que na ausência.⁴⁴

O estudo de hidrólise de ésteres tem grande importância devido as reações hidrolíticas em sistemas biológicos. Vários estudos⁴⁶ tem sido realizados na determinação do mecanismo de ação catalítica de enzimas hidrolíticas.

2. OBJETIVOS

Os objetivos a que se propõe o presente trabalho podem ser divididos em duas partes distintas. A primeira é referente à síntese dos ionenos cloreto de 2-hidroxi 33R4 e cloreto de 2-hidroxi 33R8 e a caracterização dos dois polímeros através de ressonância magnética nuclear e espectroscopia no infravermelho.

A segunda parte prevê o estudo de formação de microdomínios hidrofóbicos pelos ionenos previamente sintetizados, através de técnicas de viscosidade, incorporação de alaranjado de metila e condutividade. Para complementar os dados físico-químicos serão estudados os efeitos catalíticos destes polímeros na reação de hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, relacionando-o com a existência de microdomínios hidrofóbicos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais

Foram utilizados como reagentes: solução aquosa 40% de metilamina (Merck), α -epicloridrina (Sigma), bromobutano 98% (Merck), bromodecano (Merck), metilbutilamina 99% (Aldrich), dietilamina (Aldrich). Todos foram utilizados sem qualquer purificação prévia e constituem os materiais de partida na síntese dos ionenos. O benzoato de p-nitrofenila e o cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno foram gentilmente cedidos por Athos Farias e são os mesmos usados na referência 12.

Como solventes nas reações bem como nas purificações foram usados etanol, hexano, acetona (Grupo Química), além dos solventes deuterados utilizados para a obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear, como clorofórmio-d, D₂O, DMSO-d₆ (todos da Aldrich). A água utilizada no preparo das soluções foi previamente destilada e filtrada em filtros Millipore.

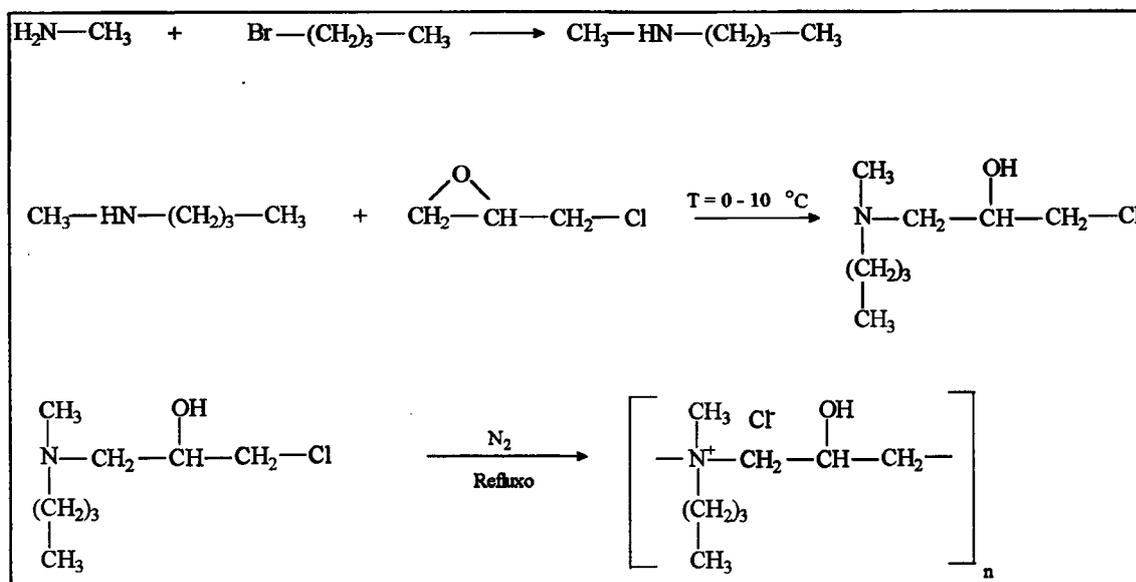
3.2 - Instrumentação

A parte de espectroscopia UV foi realizada no aparelho Hewlett-Packard 8452A de arranjo de díodos. A análises de IV, para a caracterização dos ionenos foi procedida em pastilhas de KBr num equipamento Bomem MB-Series FTIR. Os espectros de RMN

de ^1H e ^{13}C foram obtidos num aparelho da Bruker de 200 MHz. Os dados de viscosidade foram obtidos com um viscosímetro de Ostwald. As medidas de condutividade foram feitas usando um condutivímetro Modelo C-701 da Analion, interfaciado a um microcomputador tipo IBM-PC 386, usando uma placa AD/DA de 12 bits da microquímica.

3.3 - Métodos

3.3.1. - Preparação e Caracterização do Cloreto de 2- hidroxí-33R4.



Esquema 12 - Representação esquemática da síntese do cloreto de 2-hidroxí 33R4.

A metilbutil amina, utilizada na síntese do ioneno, foi preparada a partir da metilamina. Tipicamente, 18,75g da solução aquosa de metilamina 40% (7,5 g de metilamina, 0,25 moles), foram dissolvidos em 150 ml etanol absoluto. Sobre a solução resultante foi então adicionado lentamente um volume correspondente a 6,845 g de

bromo butano (0,05 moles), previamente diluído em etanol. Após, a mistura ficou sob agitação por 48 horas à temperatura ambiente. Ao final, a solução foi acidificada com HCl, com o objetivo de obter o sal da amina. Em seguida o solvente foi evaporado e o sal lavado com hexano. O sólido resultante foi diluído em água destilada e a amina livre recuperada com a adição de uma solução de KOH. A fase correspondente a amina foi separada da fase aquosa por intermédio de um funil de separação e a 90 °C com 85% de rendimento. Na síntese do ioneno seguiu-se o procedimento adotado por Noren¹³, 3,70 g de metilbutilamina (0,0425 moles) foram diluídos em 15 ml etanol, 96 %, sobre os quais foi adicionado, gota a gota, um volume relativo a 4,02 g de epícloridrina 98% (0,0426 moles). A temperatura foi controlada de forma que a mesma não ultrapassasse 10 °C. A reação procedeu por um período de 5 horas, e em seguida o solvente foi removido em um evaporador rotatório. O sólido resultante foi dissolvido em 15 ml de etanol, e submetido a uma purga de nitrogênio por 2 horas, e sob atmosfera inerte, refluxou-se por um período de 48 horas. O solvente foi removido por evaporação a vácuo, sendo o resíduo seco a vácuo por 2 dias, apresentando-se como um sólido branco e altamente higroscópico. O rendimento apresentado nesta etapa foi de aproximadamente 92 %.

A caracterização do produto foi feita mediante espectroscopia de infra vermelho e ressonância magnética nuclear de ¹³C.

No espectro de IV (Figura 6) observa-se uma banda larga de hidroxila em 3367 cm⁻¹ e as frequências de grupos parafínicos em 2958 e 2873 cm⁻¹, referentes às deformações axiais da ligação C-H. Em 1473 e 1382 cm⁻¹ aparece a frequência de deformações angulares das metilas e metilenas e em 1109 cm⁻¹ uma frequência de estiramento da ligação C-O, aparece com intensidade menor do que a esperada, semelhante ao que ocorre com alguns álcoois secundários.⁴⁷

O espectro de IV é semelhante aos relatados para resinas de trocas iônicas, que contém grupos amônios quaternários.⁴⁷

Pode-se observar no espectro de RMN de ^{13}C desacoplado:

1) Os sinais dos carbonos da cadeia parafínica, cujo deslocamentos químicos aparecem em campo mais alto. Em $\delta = 13,5852$ ppm aparece o sinal do carbono terminal da cadeia hidrocarbônica ($-\text{CH}_3$). Tem-se o deslocamento químico relativo ao carbono metilênico ligado ao grupo metila em $19,1154$ ppm ($-\text{CH}_2^*-\text{CH}_3$) e finalmente o deslocamento químico de $23,7353$ ppm corresponde ao sinal do carbono metilênico intermediário ($-\text{CH}_2-$).

2) Os sinais dos carbonos ligados ao grupos amônio e hidroxila, que se encontram em campo mais baixo. Tem-se em $49,7644$ ppm o deslocamento químico característico ao carbono da metílico ligado ao nitrogênio quaternário ($\text{N}-\text{CH}_3$). O deslocamento químico dos carbonos metilênicos ligados ao grupo amônio aparece em $63,9540$ ppm ($\text{N}-\text{CH}_2-$) e finalmente o sinal que se apresenta em $60,4336$ ppm corresponde ao carbono ligado a hidroxila ($-\text{CH}-$). A tabela III mostra os sinais do espectro de RMN para o cloreto de 2-hidroxi33R4.

Tabela III - Sinais de RMN do cloreto de 2-hidroxi 33R4.

	δ (ppm)
$\text{N}-\text{CH}_3^*$	49,7644
$\text{N}-\text{CH}_2^*-\text{CH}$	63,9540
$\text{N}-\text{CH}_2^*-\text{CH}_2$	63,9540
$-\text{CH}_3$	13,5852
$-\text{CH}-$	60,4336
$-\text{CH}_2-$	23,7383
$\text{CH}_2^*-\text{CH}_3$	19,1154

*- Carbono a que corresponde o sinal observado

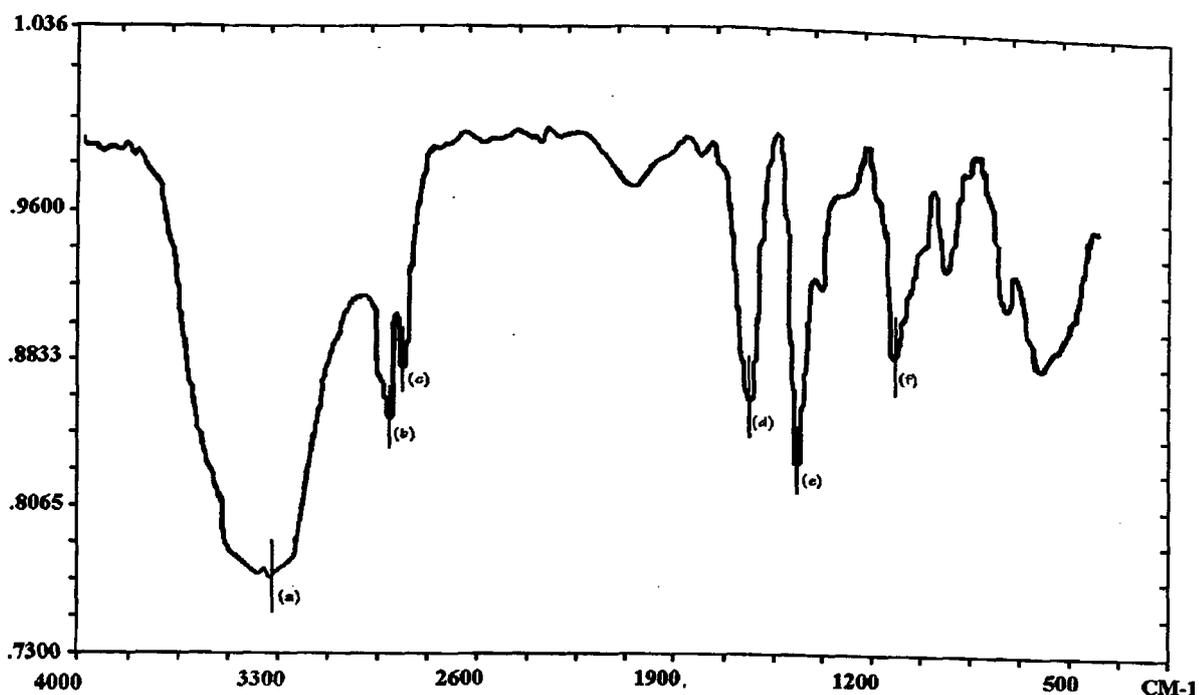


Figura 6 - Espectro de IV do cloreto de 2-hidroxi 33R4, em pastilha de KBr. As bandas: (a) corresponde a deformação axial da ligação O-H em 3367 cm^{-1} ; (b) e (c) são referentes a deformação axiais da ligação C-H das metilas e metilenas, respectivamente, em 2958 e 2873 cm^{-1} ; (d) e (e) são correspondentes a deformação angular da ligação C-H das metilas e metilenas, respectivamente, em 1473 e 1382 cm^{-1} ; e (f) é a frequência de estiramento da ligação C-O, em 1109 cm^{-1} .

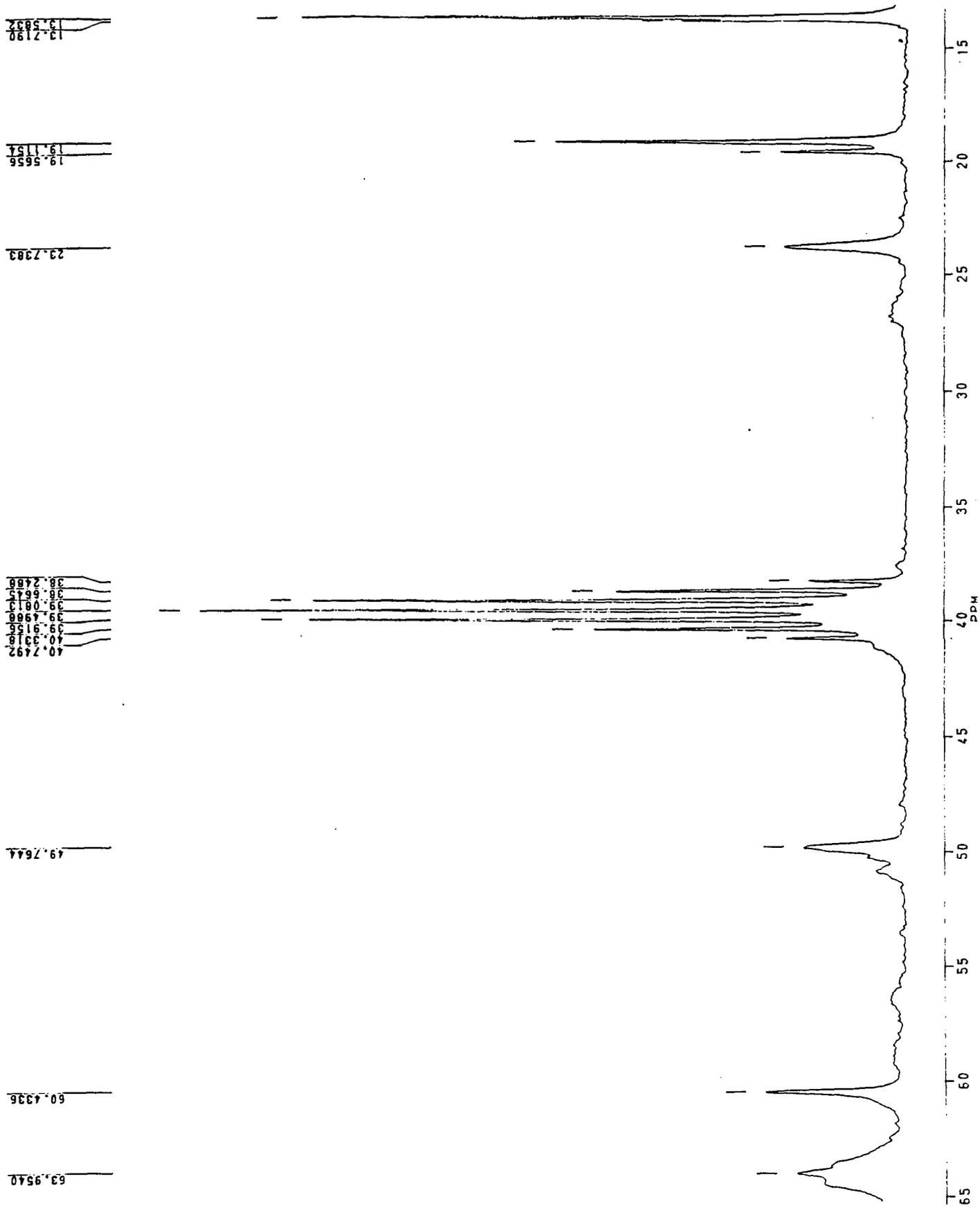


Figura 7 - Espectro de RMN de ^{13}C , em DMSO-d_6 , do cloreto de 2- hidroxí 33R4.

3.3.2. - Preparação e Caracterização do Cloreto de 2-hidroxi 33R8.

O procedimento adotado é similar ao descrito para o cloreto de 2-hidroxi 33R14 descrito no item 3.3.1.

A metilamina foi destilada utilizando um condensador de Dewar com uma mistura frigorífica de gelo/NaCl/acetona que mantinha a temperatura do condensador em torno de -20 °C. O balão receptor, que continha etanol, também foi mantido refrigerado.

Ao destilado foi adicionado n-bromo octano, e a reação prosseguiu por 1 dia. O solvente foi evaporado e o sólido resultante lavado com hexano várias vezes, e, posteriormente diluído em água. A solução foi neutralizada com KOH, e a fase orgânica extraída com um funil de separação. A amina foi destilada à vácuo e o destilado diluído em etanol. À solução foi adicionada epícloridrina e a reação seguiu por 8 horas, controlando-se a temperatura de modo que não passasse a 10 °C. A mistura reacional foi purgada com nitrogênio por 2 horas, e sob atmosfera inerte a polimerização ocorreu em 72 horas sob refluxo. O solvente foi retirado em um evaporador rotatório, e o polímero seco em vácuo.

A caracterização foi feita por espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H .

O espectro de IV (figura 8) mostra: em 3380 cm^{-1} uma banda larga de hidroxila, frequência dos grupos parafínicos(distensão axial das ligações C-H) em 2950 e 2828 cm^{-1} , em 1485 e 1390 cm^{-1} as deformações angulares de metilas e metilenas

respectivamente, e em 1120 cm^{-1} a frequência de estiramento da ligação C-O. Todas as bandas são semelhantes as do cloreto de 2-hidroxi-33R4.

O espectro de RMN de ^1H do cloreto de 2-hidroxi 33R8 (figura 9) apresenta sinais semelhantes aos relatados na literatura para o cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno^{12,13}, para os prótons ligados ao nitrogênio quaternário e à hidroxila.

Em 3,287 e 3,561 ppm tem-se os deslocamentos químicos dos prótons das metila e metilênas, respectivamente, ligados ao grupo amônio. Aparece em aproximadamente 4,710 ppm, encoberto pelo sinal dos prótons da água, o deslocamento químico do próton do carbono ligado a hidroxila.

Os prótons da cadeia parafínica tem o deslocamento em campo mais alto, aparecendo em 0,861 ppm o deslocamento químico característico do grupo metila, terminal. Em 1,310 ppm aparece o sinal dos prótons dos grupos metilênicos da cadeia parafínica e finalmente em 1,795 ppm o deslocamento dos prótons do grupo metilênico, da parte hidrocarbônica, mais próximo ao grupo amônio.

O valor da integração não é exato devido a linha base não ser perfeitamente retilínea e os sinais dos estarem muito próximos uns dos outros em alguns casos.

A tabela IV mostra os deslocamentos químicos característico dos prótons.

Tabela IV - Sinais de RMN do cloreto de 2-hidroxi-33R8.

	δ (ppm)
N-CH ₃ *	3,287
N-CH ₂ *-CH	3,561
N-CH ₂ *-CH ₂	3,561
-CH ₃	0,861
-CH-	4,710**
-(CH ₂) ₅ -	1,310
N-CH ₂ -CH ₂ *	1,795

*- Prótons a que corresponde o sinal observado.

** - Pico encoberto pelos sinais dos protons da água.

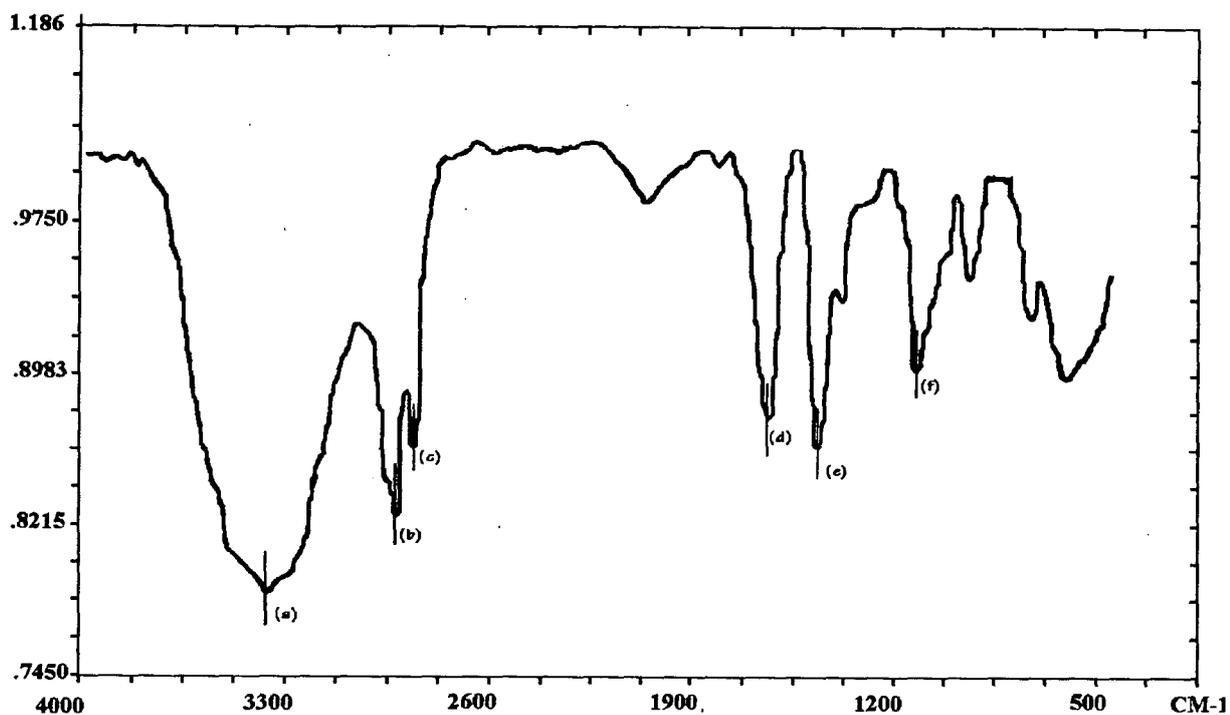


Figura 8 - Espectro de infravermelho do cloreto de 2-hidroxi 33R8, em pastilha de KBr.

As bandas: (a) corresponde a deformação axial da ligação O-H em 3380 cm^{-1} ; (b) e (c) são referentes a deformação axiais da ligação C-H das metilas e metilenas, respectivamente, em 2950 e 2828 cm^{-1} ; (d) e (e) são correspondentes a deformação angular da ligação C-H das metilas e metilenas, respectivamente, em 1485 e 1390 cm^{-1} ; e (f) é a frequência de estiramento da ligação C-O, em 1120 cm^{-1} .

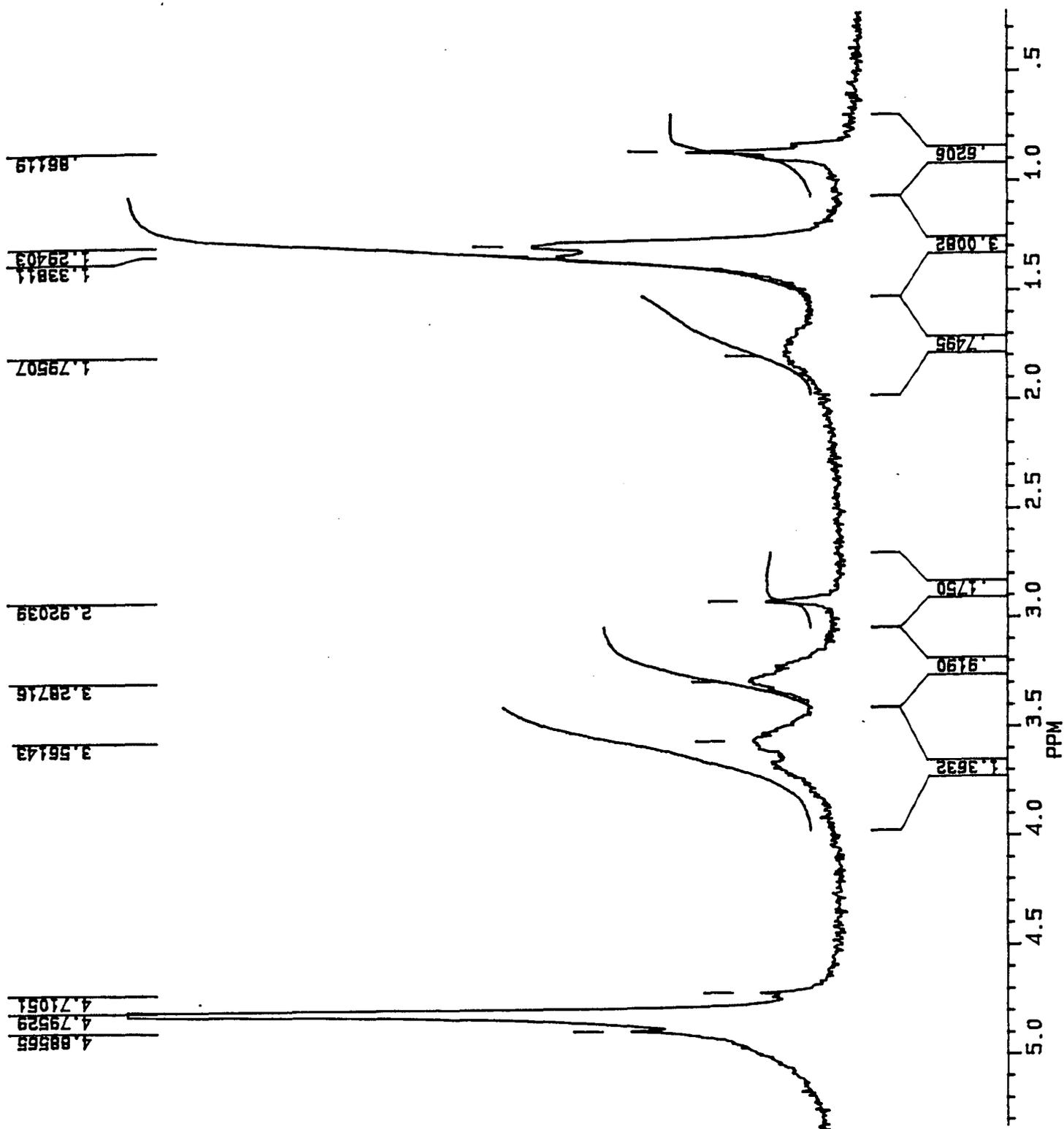


Figura 9 - Espectro de RMN de ^1H , em D_2O , do cloreto de 2-hidroxi 33R8.

3.3.3 - Titulação das Soluções Estoques de Polímero.

As concentrações das soluções estoques dos polímeros, cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, cloreto de 2-hidroxi 33R4 e o cloreto de 2-hidroxi 33R8, tiveram suas concentrações determinadas por titulação do contra-íon cloreto pelo método de Mohr, utilizando como indicador uma gota de uma solução 0,1 M de cromato de potássio, e solução padronizada de nitrato de prata, todas as concentrações das soluções poliméricas são expressas em termos da concentração molar de monômero.

3.3.4 - Estudos Cinéticos e Preparação das Soluções.

A reação de hidrólise do benzoato de p-nitrofenila na presença de ionenos foi acompanhada pelo aparecimento do íon fenolato, observando a variação da banda de absorvância num comprimento de onda de 400 nm.

As reações de hidrólise foram estudadas em condições de primeira ordem com relação ao substrato a uma temperatura de 25 °C, em presença de tampão borato 10^{-2} M, sendo que as soluções cinéticas eram preparadas a partir de diluições das soluções estoques dos polímeros.

Possuindo uma solução $5,60 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R4, foram preparadas soluções cinéticas com concentrações entre $3,60 \times 10^{-3}$ a $5,60 \times 10^{-2}$ M, todas em pH 10.

Com a diluição de uma solução estoque tamponada de $1,75 \times 10^{-3}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R8 foi preparada uma série de outras soluções, na faixa de concentração de $0,58 \times 10^{-4}$ a $1,75 \times 10^{-3}$, em pH 10.

Os dados para o 2-hidroxi-3 ioneno, neste valor de pH, foram colhidos do trabalho de Farias¹².

Posteriormente foi observado o efeito da concentração de base adicionada na constante de velocidade mantendo-se a concentração de ioneno constante ($1,82 \times 10^{-2}$ M para o cloreto de 2- hidroxi-3-ioneno, $1,48 \times 10^{-2}$ M para o cloreto de 2-hidroxi 33R4 e $6,73 \times 10^{-5}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R8).

Utilizou-se cubetas de quartzo de capacidade de 3 ml e microseringas Hamilton de 25 μ l; injetava-se 15 μ l de substrato e 3 ml de solução. A concentração da solução estoque de benzoato de p-nitrofenila era de 10^{-3} M em acetonitrila. Desta forma a concentração final na cubeta era de $5,00 \times 10^{-5}$ M de ester.

3.3.5 - Viscosidade.

Os dados de viscosidade foram obtidos a 25 °C por intermédio de um viscosímetro de Ostwald. As medidas foram realizadas manualmente utilizando um cronômetro, observando o tempo de escoamento do líquido entre dois meniscos. A água foi usada como padrão.

A calibração do viscosímetro foi realizada com o uso de substâncias líquidas de viscosidade conhecida. Foram utilizados como padrões água, etanol, acetona, metanol e clorofórmio.

Através de diluições das soluções estoques dos polímeros, $1,18 \times 10^{-2}$ M do cloreto de 2-hidroxi 33R8 e $3,27 \times 10^{-2}$ M do cloreto de 2-hidroxi 33R4, foram preparadas as soluções de concentrações menores, as quais foram medidas as viscosidades.

3.3.6 - Condutividade

As medidas de condutividade foram realizadas em um condutivímetro interfaciado a um micro IBM-PC386 a 25 °C. Uma seringa continha a solução estoque do ioneno estudado($1,60 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R4 e $3,46 \times 10^{-3}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R8), que era adicionada a uma cela, contendo inicialmente um volume determinado de água destilada, por intermédio de uma bomba de seringa, que possuía uma vazão fixa e conhecida. O valor de condutividade era “informado” ao micro, que tendo o valor da vazão da bomba, concentrações inicial da cela e da seringa e volume inicial da cela, estimava a concentração de polímero na cela, fornecendo gráficos de condutividade versus concentração como os da figuras 15 e 16.

3.3.7 - Incorporação do corante

Os espectros de UV do alaranjado de metila foram determinados uma solução de borato 2×10^{-2} M, em pH 9,4. À uma cubeta contendo 2,0 ml de solução do ioneno de concentração conhecida, era injetada 10 µl de uma solução estoque, 1×10^{-2} M, de alaranjado de metila, de forma que a concentração resultante do corante na cubeta fosse de $4,98 \times 10^{-5}$ M.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Incorporação do Alaranjado de Metila em Microdomínios Hidrofóbicos Formados Por Ionenos

O alaranjado de metila que em solução aquosa apresenta uma banda de absorção máxima em 464 nm em pH acima de 5, é geralmente utilizado como indicador ácido-base.⁵³ A propriedade deste corante produzir um deslocamento hipsocrômico com o ecrécimo da polaridade do meio tem chamado a atenção de diversos pesquisadores que passaram a utilizá-lo na identificação de agregados micelares³¹⁻³³. A polaridade proporcionada pelo núcleo parafínico destes agregados é menor do que a da água, produzindo um deslocamento da banda para campo mais alto.

Desta forma foram realizados experimentos, com a finalidade de verificar a incorporação do corante pelo polímero. Variou-se a concentração dos polímeros na solução observando o seu efeito no espectro de UV do alaranjado de metila. (Figuras 10 e 11).

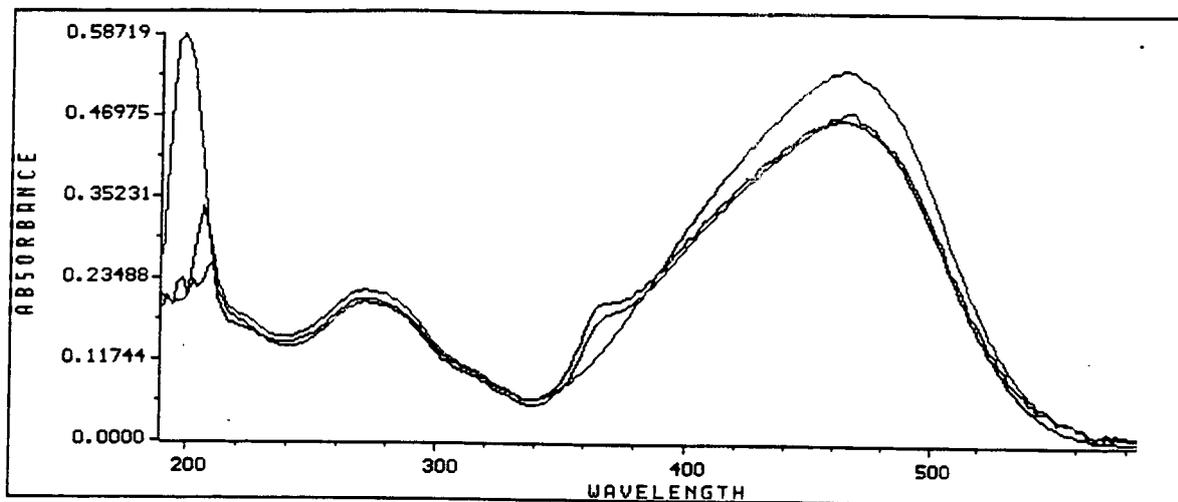


Figura 10 - Espectros de absorção de UV/Vis do alaranjado de metila em diferentes concentrações de cloreto de 2-hidroxi 33R4.

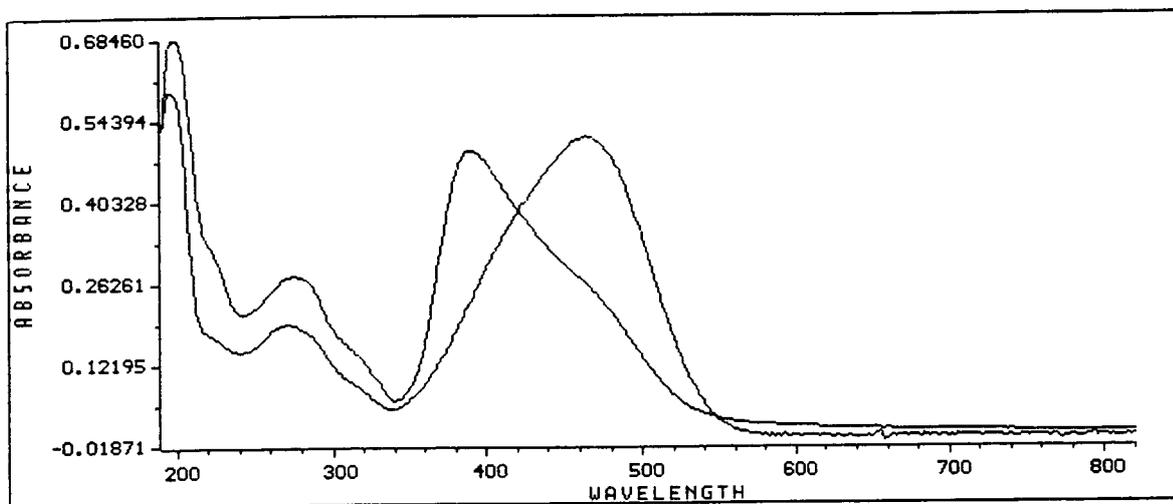


Figura 11 - Espectros de absorção de UV/Vis do alaranjado de metila na presença de cloreto de 2-hidroxi 33R8.

Em presença de cloreto de 2-hidroxi 33R4 observa-se um desdobramento da banda de absorção do corante, (figura 10), cujos λ máximos aparecem em 372 e 464 nm. Este resultado pode ser originário de do fato de haver uma incorporação parcial do alaranjado de metila nos domínios do ioneno estudado. Na figura 12 nota-se que a relação entre as intensidades das bandas de absorção tem uma maior variação em concentrações de ioneno abaixo de 5×10^{-4} M, passando a ter uma acréscimo bem pequeno para valores maiores de concentração. Segundo Engberts e colaboradores³¹ em baixas concentrações de polissabão o corante induz a formação de microdomínios hidrofóbicos. Assim, pode-se supor, através da relação entre as intensidades das bandas de absorção em função da concentração de polímero, que o alaranjado de metila induz a formação de novos agregados.

Com o cloreto de 2-hidroxi 33R8, ocorre um deslocamento hipsocrômico da banda de absorção máxima, de 464 nm para 390 nm (Figura 11), o que indica que o alaranjado de metila se incorpora totalmente nos microdomínios formados pelo ioneno. O fato do comprimento de onda de absorção máxima não variar com a concentração do ioneno (Tabela V) denota que o corante é totalmente incorporado, e mesmo em baixas concentrações de polímero ocorre a formação de microdomínios hidrofóbicos, indo de acordo com a literatura pertinente ao assunto, que prediz que estes agregados são formados intramolecularmente.^{24,30,32}

Tabela V - Variação do comprimento de onda de absorção máximo do alaranjado de metila em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8, em 0,02 M de borato, pH 9,40.

10^4 [Monomero], M ^(*)	λ_{max} , nm
0,000	464
0,510	390
1,100	392
1,800	390
2,800	390
3,560	392
6,700	390
9,333	390
18,6	390
46,60	390

^(*) concentração expressada em concentração do monômero por litro de solução.

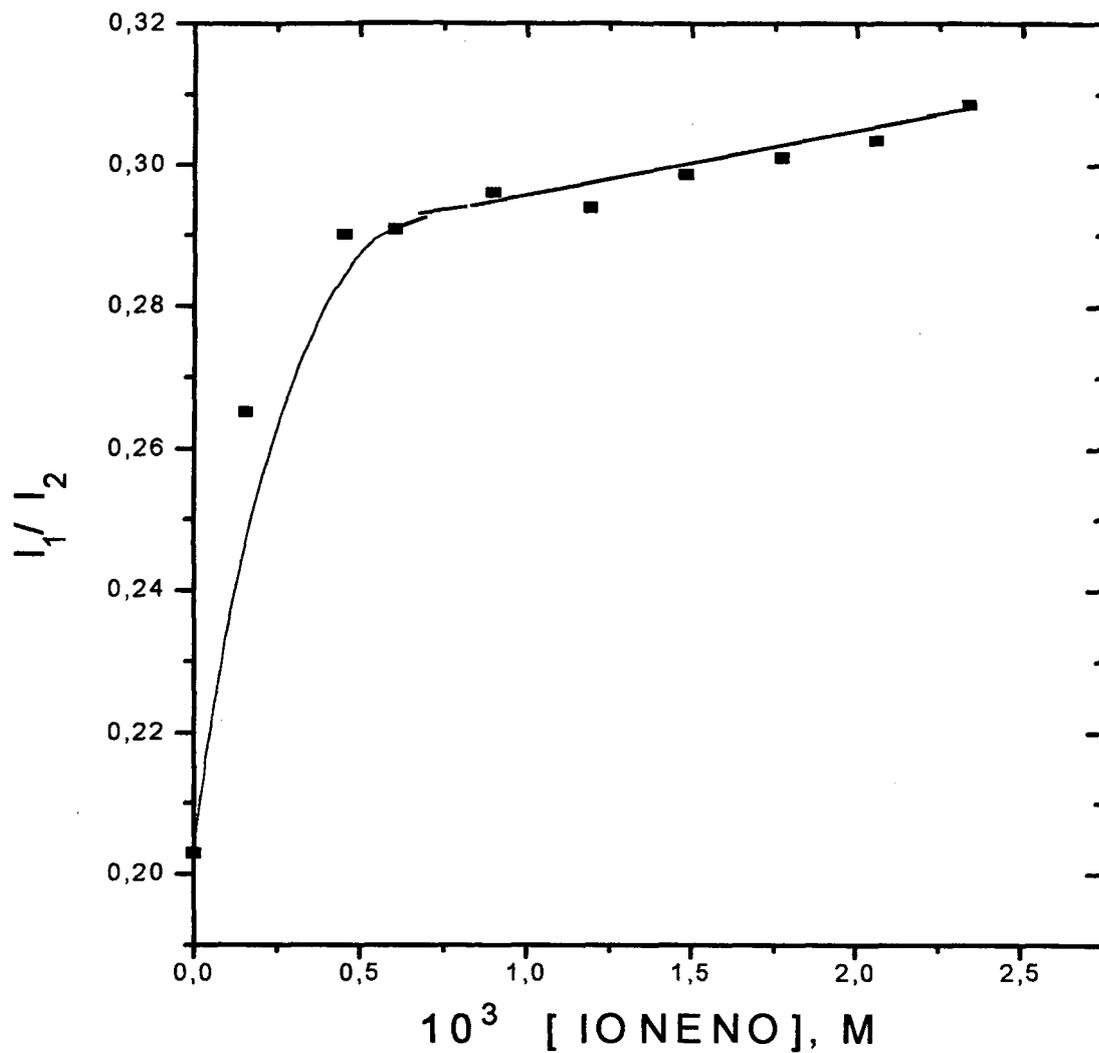


Figura 12 - Efeito da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4 na relação de intensidades das bandas de absorção do alaranjado de metila, em 372 nm (I_1) e 464 nm (I_2) em 0,02 M de borato, pH = 9,40.

3.2 - Viscosidade Reduzida.

Viscosidade é definida como sendo a resistência oferecida por um fluido a uma deformação, e portanto a medida relaciona-se com a mobilidade das moléculas no fluido⁴⁸. A adição de macromoléculas poliméricas em um solvente faz com que a viscosidade do meio varie abruptamente. A viscosidade reduzida, definida como a razão entre a viscosidade específica e a concentração do polímero em gramas por decilitro, relaciona-se com o volume hidrodinâmico do polímero, podendo ser utilizada na determinação do peso molecular de polímeros não iônicos.

Os polieletrólitos, quando em solução aquosa na ausência de sal, não apresentam o mesmo perfil de viscosidade reduzida de polímeros neutros. Por apresentarem cargas ao longo da cadeia, possuem uma tendência, devido a efeito eletrostáticos, a diminuir o volume ocupado com o aumento da concentração, diminuindo assim a viscosidade reduzida.

Em soluções extremamente diluídas de polieletrólitos, estes se apresentam na sua forma alongada possuindo valores elevados de volume hidrodinâmico. O aumento da concentração na solução faz com que aumente a atmosfera iônica ao redor destes polímeros, proporcionando o “enovelamento” destes, o que ocasiona uma diminuição no volume ocupado pelos mesmos, até um grau de “enovelamento” máximo, verificado pela existência de um patamar na curva de viscosidade reduzida versus concentração.

É importante salientar que o enovelamento destes polímeros não implica na formação de agregados hidrofóbicos. Ao observar a figura 2 nota-se que os polissabões apresentam unidades monoméricas livres, isto é monômeros que não fazem parte de agregados hidrofóbicos. Estas unidades monoméricas livres apresentam comportamento

idêntico a polieletrólitos ordinários. Assim sendo polissabões tem perfil de viscosidade reduzida em função da concentração similar ao de polieletrólitos, porém apresentam menores valores, e tanto quanto menor o número de unidades monoméricas livres menor será a variação da viscosidade reduzida com a concentração de polímero.

Variando a concentração de polímero foi observado que o perfil da curva é característico ao de polieletrólitos na ausência de sal¹⁸ para ambos ionenos estudados, como pode ser visualizado nas figuras 13 e 14.

Nota-se que a baixas concentrações de polímero há um decréscimo no valor da viscosidade reduzida com o aumento da concentração. A partir de determinado valor esta dependência passa a ser menor, e o decréscimo no valor da viscosidade reduzida se torna bastante pequeno.

Ao comparar a viscosidade reduzida para ambos ionenos nota-se (fig. 13 e 14 ou tabelas IX e X em anexo), que em baixas concentrações, o valor para o cloreto de 2-hidroxi 33R8 é cerca de 2 vezes menor que para o cloreto de 2-hidroxi 33R4 na mesma faixa de concentração, demonstrando uma maior tendência do polímero com cadeia lateral octila a compactar-se, concordando com o experimento de alaranjado de metila.

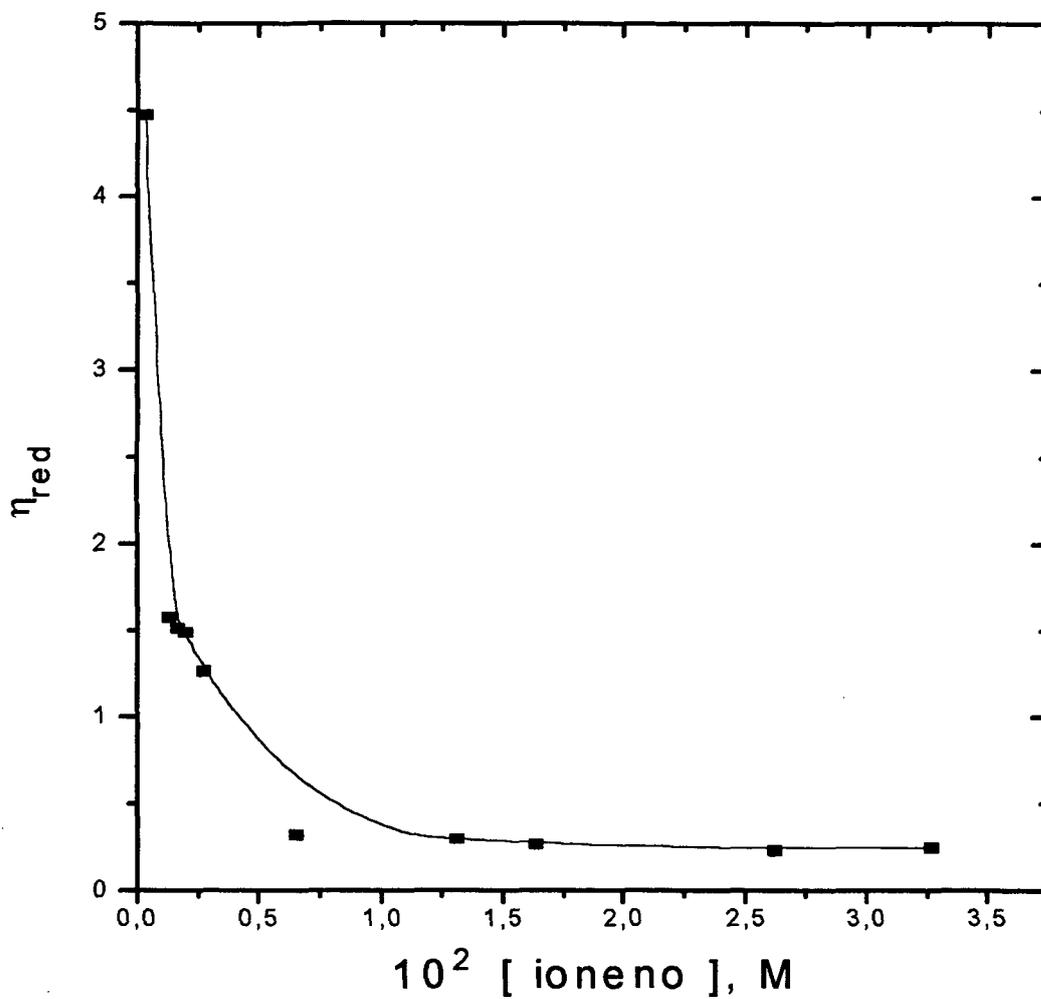


Figura 13 - Dependência da viscosidade reduzida com a concentração de cloreto de 2-hidroxi-33R4.

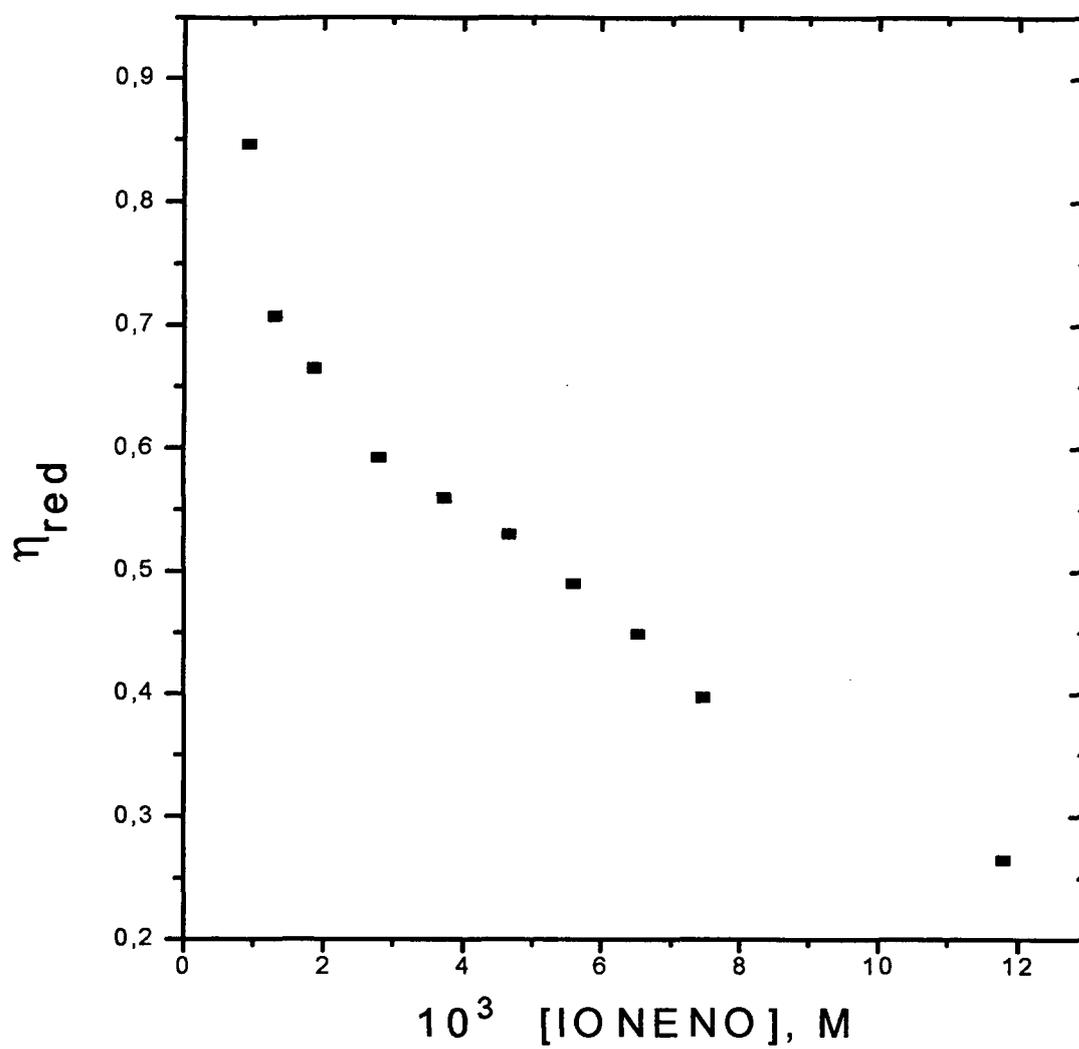


Figura 14 - Dependência da viscosidade reduzida com a concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8.

4.3 - Condutividade.

Experimentos de condutividade tem sido largamente utilizados na determinação de concentração micelar crítica (CMC), para surfactantes monoméricos^{7,49}. Quando a CMC é atingida a CMC, há a formação de novas espécies, e as micelas formadas tem condutividade molar diferente dos monômeros, portanto, o perfil de condutividade versus concentração de surfactante apresenta uma mudança brusca que é atribuída à formação de micelas.

Como considerado anteriormente, para a incorporação de alaranjado de metila, os polissabões apresentam a formação de agregados intramoleculares, não havendo concentração de agregação crítica. Em soluções diluídas, onde não há interações intermoleculares entre os agregados formados, a conformação adquirida pela macromolécula é a mesma, não havendo alteração no valor da condutividade molar deste polímero.

Os gráficos apresentados de condutância em função da concentração de polímero, para o cloreto de 2-hidroxi 33R4 e o cloreto de 2-hidroxi 33R8, figuras 15 e 16, respectivamente, tem como perfil uma curva com um suave decréscimo da tangente em cada ponto. Considerando que não há variação da condutividade molar, deveríamos observar um perfil linear.

As figuras 15 e 16 mostram a variação da condutividade da solução em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4 e cloreto de 2-hidroxi 33R8, respectivamente. Em ambos os casos é observado uma curva cuja tangente em cada ponto decresce suavemente com o aumento da concentração.

Como a condutância é uma função da concentração do íon, sua carga e da mobilidade iônica^{48,50} podemos admitir que a curvatura observada possa provir de dois fatores: i) uma variação brusca na viscosidade do meio com a adição do polímero, alterando a mobilidade das moléculas e íons. ii) uma alteração no valor do grau de dissociação, α , do ioneno com a concentração. Já tendo sido realizados estudos sobre a dependência do grau de dissociação com a concentração de polieletrólito, na ausência de sal.⁵¹

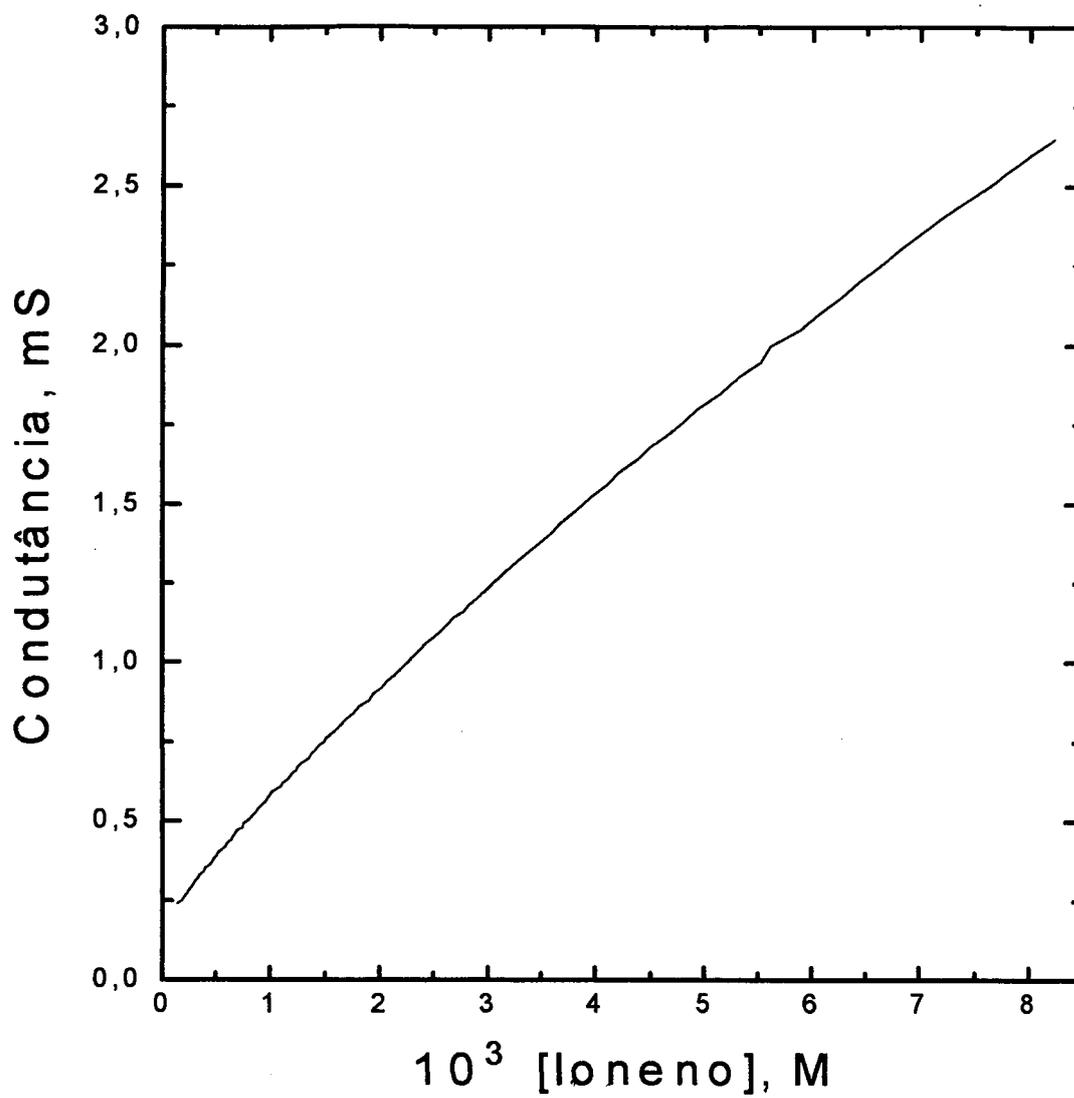


Figura 15 - Valores de condutância em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi-33R4.

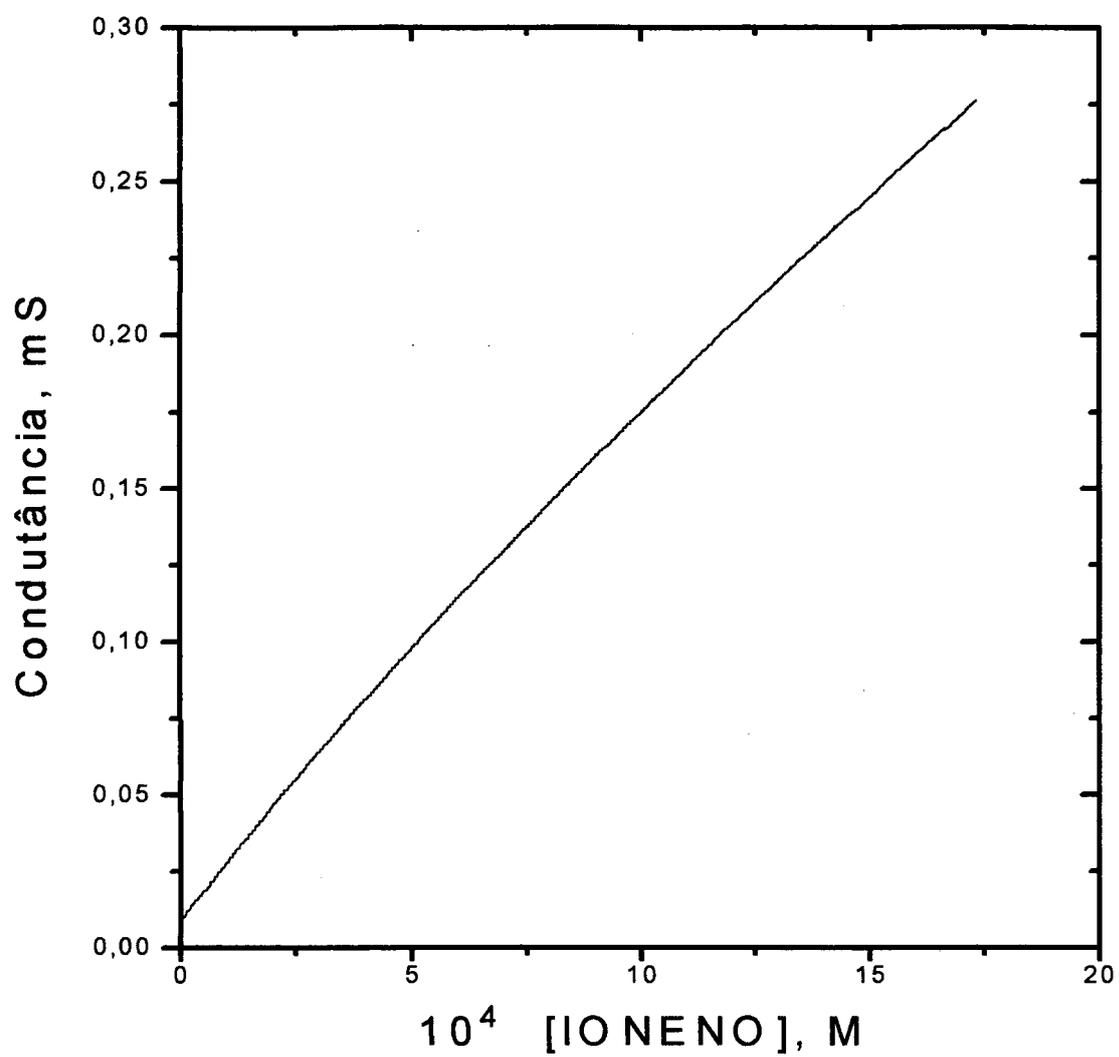


Figura 16 - Valores de condutância em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi-33R8.

4.4 - Hidrólise do benzoato de p-nitrofenila em meio básico na presença de ionenos funcionais.

A figura 17 mostra um conjunto de espectros de absorção obtidos em diferentes tempos durante a hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila em presença de ionenos.

A figura 18 mostra a variação da constante de velocidade observada em função da concentração de ioneno para o cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno e o cloreto de 2-hidroxi 33R4. Em ambos os casos o gráfico mostra uma dependência linear da k_{obs} com a concentração de polímero, apresentando uma inclinação maior para o cloreto de 2-hidroxi 33R4.

A figura 19 denota que a relação entre a k_{obs} e a concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8, se apresenta numa forma parabólica.

As figuras 20, 21 e 22 apresentam a dependência da constante de velocidade observada em função da concentração de base para o cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, cloreto de 2-hidroxi 33R4 e o cloreto de 2-hidroxi 33R8, respectivamente.

A figura 20 mostra uma variação linear da constante em função da concentração de base, com as figuras 21 e 22 indicando que a curva tende a um patamar em concentrações maiores.

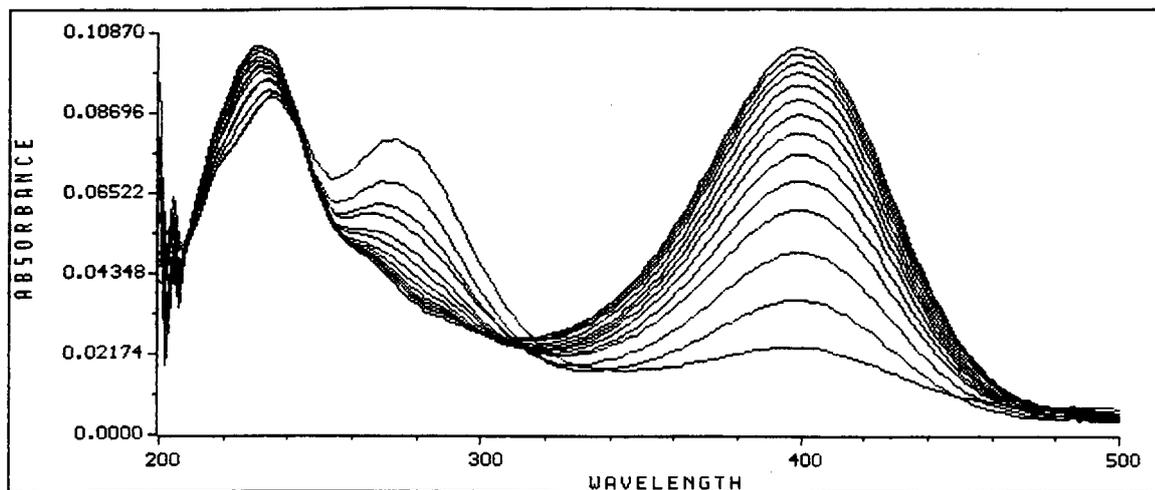


Figura 17 - Espectros de absorção de UV/VIS para o decaimento da banda de absorção do benzoato de p-nitrofenila, em 280 nm, e a absorbância do íon fenolato em 400 nm.

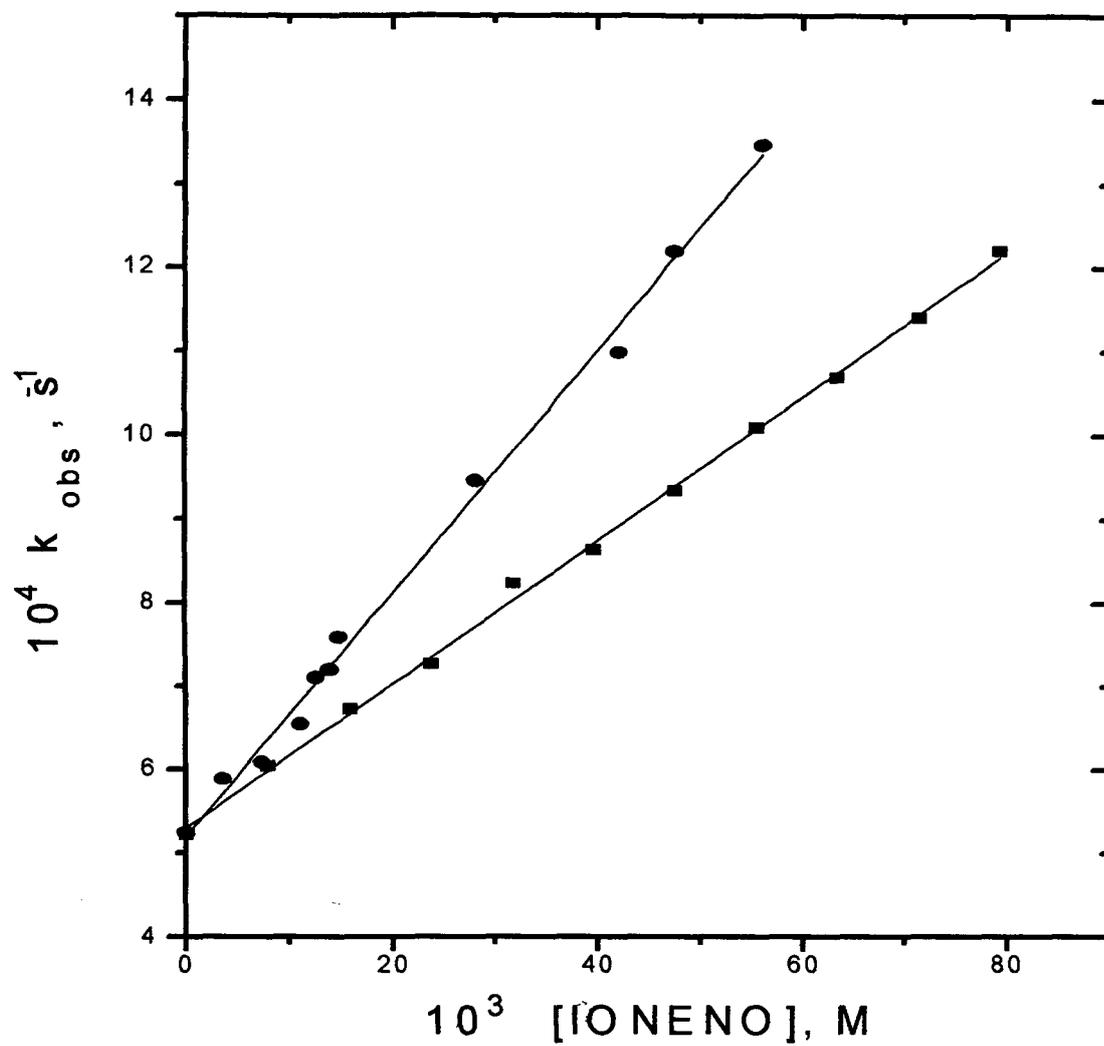


Figura 18 - Efeito da concentração de cloreto de 2-hidroxi-3 ioneno (■) e cloreto de 2-hidroxi-33R4 (●) na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, na presença de tampão borato, pH = 10,01.

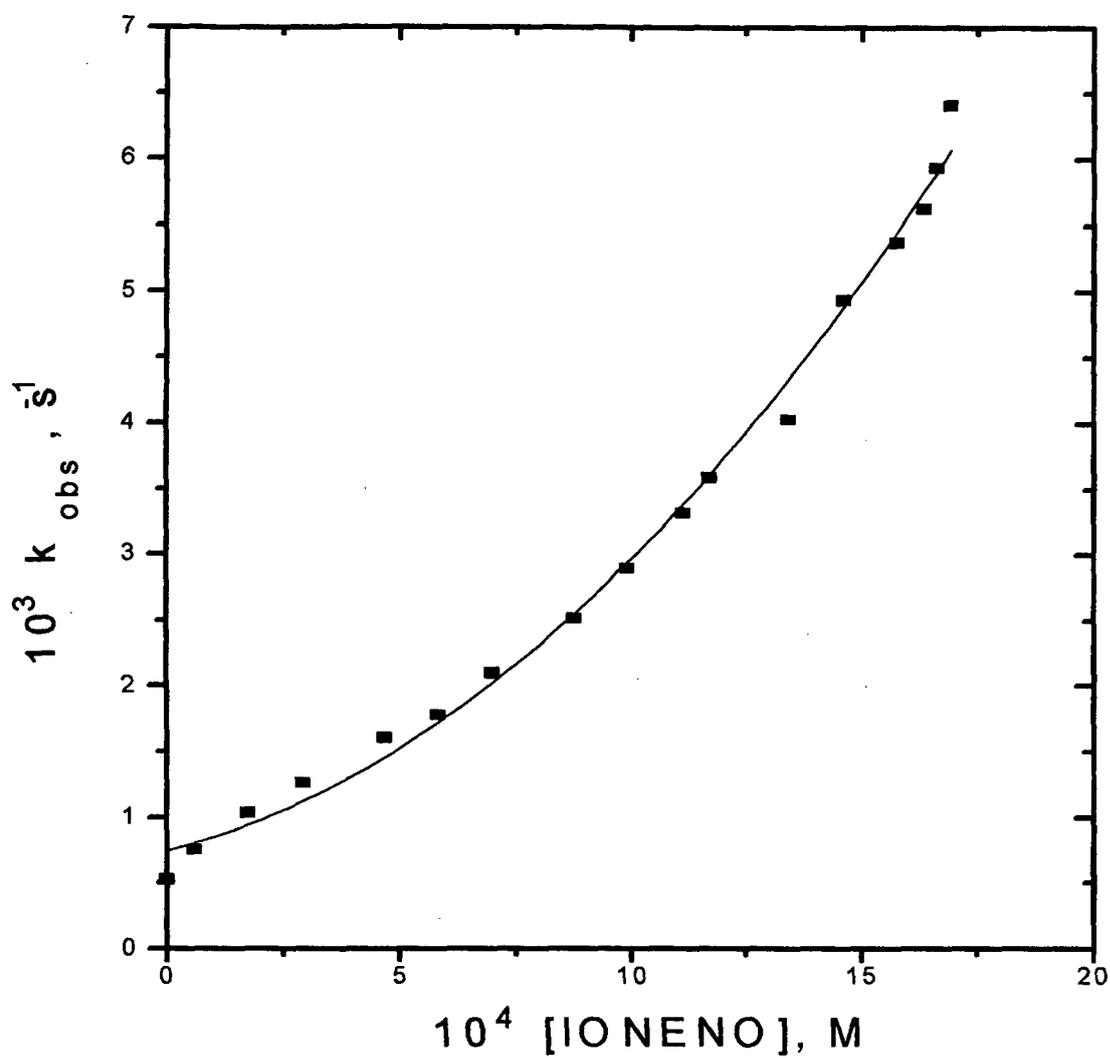
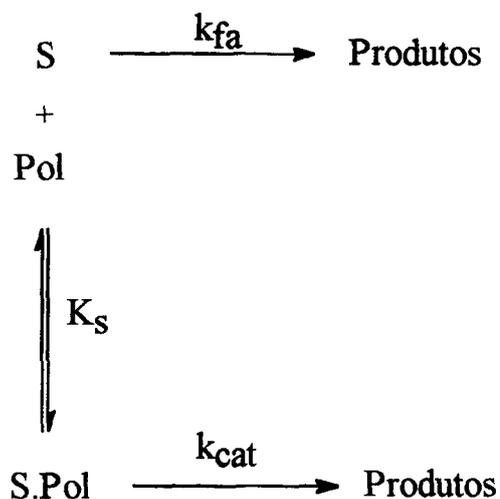


Figura 19 - Dependência da constante de velocidade observada em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi-33R8 na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, em pH 10,01, na presença de tampão borato.

Farias¹² propôs um esquema cinético semelhante ao reportado por Klotz⁵² em reações de substituição nucleofílica com íons azida, descrito a seguir:



Esquema 15 - Modelo cinético proposto; S, S.Pol, Pol representam o substrato livre, o ligado e o polímero, respectivamente.

Combinando o mecanismo proposto por Farias¹² e o modelo cinético adotado temos que a equação de velocidade é:

$$k_{obs} = \frac{k_{cat}K_sC_t + k_{fa}}{1 + K_sC_t} \quad (\text{Equação 1})$$

$k_{cat} = k_{2p}C_i$ - (constante de velocidade pela ação do polímero).

$k_{fa} = k_{2w}[OH^-]_w$ - (constante de velocidade na ausência de polímero)

onde k_{2w} , k_{2p} , K_S , C_t e C_i são as constantes de associação do polímero com o substrato e de velocidades na fase aquosa e polimérica e as concentrações total do ioneno e local de polímero na forma de alcóxido, respectivamente.

A equação 1 prediz que para baixos valores de K_S ou C_t , um plot de k_{obs} versus concentração de ioneno deve ser linear, com coeficiente angular igual a $K_S k_{cat}$ tendo como intercepto k_{fa} . A linearidade obtida para o cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno e o cloreto de 2-hidroxi 33R4 (figura 18) deve indicar que estes polímeros possuem baixos valores de K_S , o que é razoável admitir, pois ambos tem cadeias alquílicas curtas. A tabela VI mostra os valores de $K_S k_{cat}$ e k_{fa} , para a reação de hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, calculados por regressão linear dos dados experimentais para o cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno e o cloreto de 2-hidroxi 33R4.

Tabela VI - Valores calculados de $K_S k_{cat}$ e k_{fa} na reação de hidrólise do benzoato de p-nitrofenila na presença de ionenos

Polímero	$10^3 K_S k_{cat}, M^{-1} s^{-1}$	$10^4 k_{fa}, s^{-1}$
cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno	8,60	5,30
cloreto de 2-hidroxi 33R4	14,54	5,20

O fato dos valores das constantes observadas em função da concentração de polímero serem bem maiores para o cloreto de 2-hidroxi 33R8 (figura 19) que para os outros ionenos, e a curvatura apresentada, é um forte indício de que o valor de K_S deste polímero é consideravelmente maior e o microdomínio formado por este polissabão é

capaz de incorporar mais eficientemente o substrato, indo de encontro aos experimentos de viscosidade e de incorporação de alaranjado de metila. A curva originada (figura 19) pode indicar, como abordado por Engberts e colaboradores³¹ em relação ao alaranjado de metila, que por termos trabalhado em soluções bastante diluídas do polissabão (faixa de concentração de 10^{-5} a 10^{-3} M) o substrato estaria induzindo a formação de novos microdomínios hidrofóbicos.

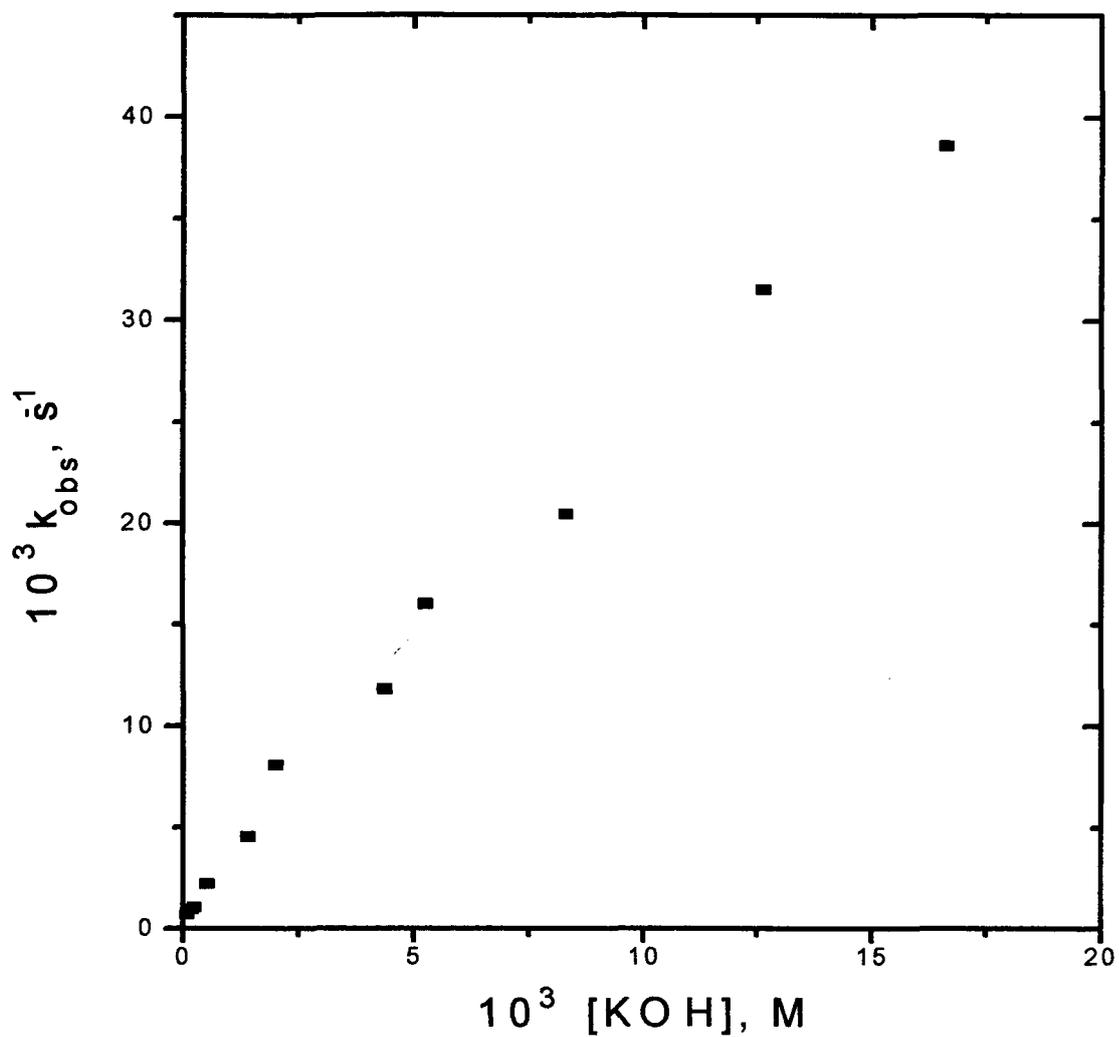


Figura 20 - Dependência da constante de velocidade observada em função da concentração de base, em presença de $1,82 \times 10^{-2} \text{ M}$ de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, com tampão borato.

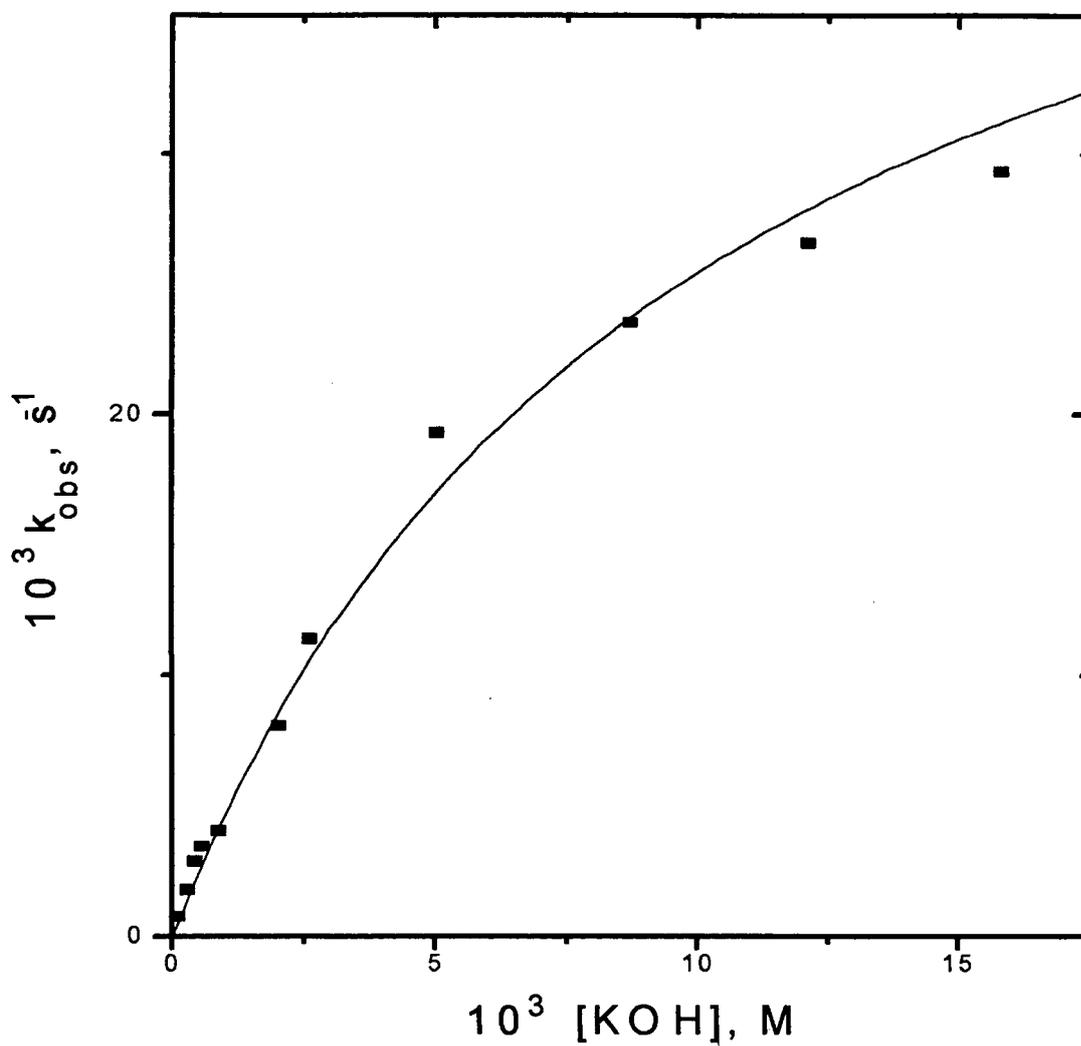


Figura 21 - Efeito da concentração de base na constante de velocidade observada, em presença de $1,48 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi-33R4, na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, com tampão borato

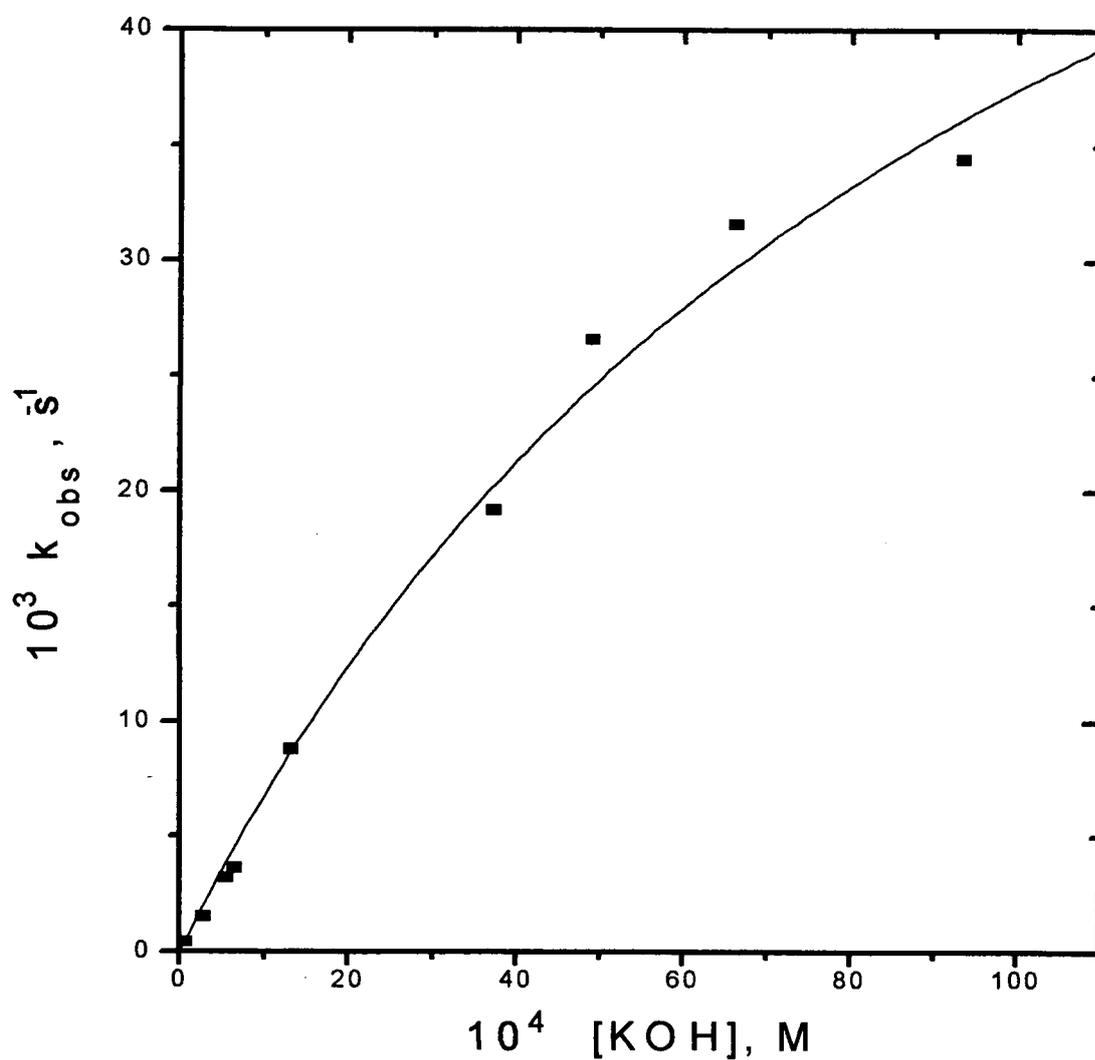


Figura 22 - Efeito da concentração de base na constante de velocidade observada, em presença de $6,73 \times 10^{-5}$ M de cloreto de 2-hidroxi-33R8, na hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, com tampão borato

As curvas da constante de velocidade observada da reação do benzoato de p-nitrofenila, na presença de ionenos, em função da concentração de base, mostram que com o cloreto de 2-hidroxi 33R4 e o cloreto de 2-hidroxi 33R8, figuras 21 e 22, respectivamente, há um acréscimo no valor da constante com o aumento da concentração de base, com uma tendência a se atingir um valor máximo da constante de velocidade, patamar, no qual não há variação com a adição de base.

A existência do patamar nos indica, segundo o mecanismo adotado, que todas as unidades monoméricas se encontraram na forma de alcóxido, e desta forma podemos relacionar a constante observada com o valor máximo, k_{\max} , obtido em função da desprotonação do grupo hidroxila:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{max}} \cdot C_i/C_t \quad (\text{Equação 2})$$

A abstração do próton do grupamento hidroxila do polímero pela base dá origem a um pré-equilíbrio descrito como:



Esquema 16 - Representação esquemática do pré-equilíbrio de desprotonação da hidroxila do ioneno; K_e é a constante de equilíbrio do processo.

Assim sendo

$$K_e = C_i / [\text{OH}^-]_w C_{ni} \quad (\text{Equação 3})$$

sendo C_{ni} a concentração da espécie não ionizada do ioneno.

Por balanço de massa é sabido que:

$$C_t = C_i + C_{ni} \quad (\text{Equação 4})$$

Substituindo (4) em (3) teremos:

$$C_i = \frac{K_a [\text{OH}^-]_w}{1 + K_a [\text{OH}^-]_w} C_t \quad (\text{Equação 6})$$

Combinando as equações 2 e 6 dar-se -á origem a

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{max}} K_e [\text{OH}^-]_w}{1 + K_e [\text{OH}^-]_w} \quad (\text{Equação 7})$$

A tabela VII mostra os valores de K_e e k_{max} calculados pelo ajuste das curvas de k_{obs} versus concentração de base na presença de cloreto de 2-hidroxi 33R4 e cloreto de 2-hidroxi 33R8, fig. 21 e 22, respectivamente, utilizando a equação 7.

Tabela VII - Constantes de velocidade máxima para a reação de hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila e de pré-equilíbrio de desprotonação da hidroxila do ioneno.

Ioneno	$10^2 k_{\max}, s^{-1}$	$10^{-2} K_e, M^{-1}$
cloreto de 2-hidroxi 33R4	5,09	1,00
cloreto de 2-hidroxi 33R8	7,50	1,01

Pode ser observado que os valores de K_e para os dois ionenos são praticamente os mesmos.

Sabendo que

$$K_a = K_w K_e \quad (\text{Equação 8})$$

é possível, através do valor de K_e calcular o pK_a do polímero, sendo obtidos para o cloreto de 2-hidroxi 33R4 e o cloreto de 2-hidroxi 33R8, valores de pK_a de 12,00 e 11,99, respectivamente.

Os valores de pK_a encontrados para o cloreto de 2-hidroxi 33R4 e o cloreto de 2-hidroxi 33R8 são consistentes com um valor de 12,4 reportado na literatura¹¹ para o equilíbrio de dissociação do CHEDAB.

A diminuição no valor de pK_a , no caso do CHEDAB, foi atribuída a concentração local de íons OH^- na superfície micelar. No caso dos polímeros estudados podemos atribuir ao efeito observado no valor de pK_a a formação de agregados. De fato tanto os experimentos de incorporação de alaranjado de metila, de viscosidade e cinéticos são consistentes com a formação de microdomínios hidrofóbicos. Estes

microdomínios produzem uma superfície com alta densidade de carga que é responsável pelo efeito catalítico, visto que forma um potencial de superfície que permite concentrar íons, numa formulação análoga a equação de Boltzmann.

A adição de íons OH^- na solução e o aumento da concentração do mesmo na superfície do agregado, resulta na ionização do polímero. Isto muda a sua natureza de catiônico para zwitteriônico, de forma semelhante ao fenômeno observado para o CHEDAB, e comportando-se neste caso como um polímero funcional.

A maior atividade catalítica observada para o cloreto de 2-hidroxi 33R8 é provavelmente a formação de agregados com maior capacidade de incorporar o substrato. Um resultado que é consistente com o efeito de incorporação do alaranjado de metila e com o menor valor de viscosidade reduzida.

6. CONCLUSÃO

Pode ser afirmado, através dos dados de incorporação do alaranjado de metila e de viscosidade, que o aumento da cadeia lateral promove uma maior capacidade do polímero em formar microdomínios hidrofóbicos.

O cloreto de 2-hidroxi 33R8 é um catalisador mais eficiente na reação de hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila, cujos resultados são concordantes com os dados de incorporação de corante e viscosidade, que indicam uma maior tendência deste ioneno em formar agregados e solubilizar substratos orgânicos em seus domínios, aumentando as concentrações locais das espécies e aproximando o substrato do grupo reativo (íon alcóxido).

Os valores de pK_a encontrados para o cloreto de 2-hidroxi 33R4 e o cloreto de 2-hidroxi 33R8 são consistentes com o valor de pK_a reportado na literatura para o CHEDAB¹¹. Indicando que estes polímeros tem a propriedade de formar microdomínios hidrofóbicos que produzem uma superfície com alta densidade de carga, que concentra íons OH⁻ causando um decréscimo no valor de pK_a .

7. PERSPETIVAS

Este capítulo tem como objetivo sugestões de trabalhos futuros nesta área que podem ser realizados, complementando o trabalho aqui desenvolvido.

Verificar o efeito do cloreto de 2-hidróxi-3-ioneno e do cloreto de tetrametilamônio, que não formam agregados hidrofóbicos, na banda de absorção máxima do alaranjado de metila com o objetivo de quantificar a influência do efeito eletrostático, no desdobramento da banda do corante na presença do cloreto de 2-hidroxi 33R4.

A determinação do grau de dissociação do polímero em função da concentração auxiliaria a interpretar a curvatura observada nas figuras 13 e 14, dos gráficos de condutância versus concentração de ioneno. Além de um estudo relacionando a condutividade com a viscosidade do meio.

Estudos de fluorescência e microscopia de criotransmissão, complementares aos dados já obtidos, com a determinação do número de agregação de um microdomínio, ou seja o número de unidades monoméricas por agregados.

A determinação do peso molecular do polímero, verificando a influência na atividade catalítica dos ionenos estudados, na reação de hidrólise do benzoato de p-nitrofenila.

Inserção de grupos funcionais com o objetivo de aumentar a eficiência catalítica, através de métodos de grafitação já descritos⁴⁰.

Outros trabalhos na área também podem ser realizados, como a interação ionenos- surfactantes, estudos de superfície, e outros.

8. REFERÊNCIAS

- 1) FENDLER, J. H. Membrane Mimetic Chemistry. Wiley and Sons, New York, 1982.
- 2) PHILLIPS, W. R. J.; & MYSELS, K. J. Trans. Faraday Soc., **51**: 728, 1955.
- 3) KUNITAKE, T. & SHINKAI, S. Advances in Physical Organic Chemistry. Academic Press. Vol. 17, 435, 1980.
- 4) OKAHATA, Y.; ANDO, R. & KUNITAKE, T. J. Am. Chem. Soc., **99**: 3860, 1977
- 5) MARTINEK, K.; YATSIMIRSKI, A. K.; LEVASHOV, A. V.; BEREZIN, I. V. The Kinetic Theory and Mechanisms of Micellar Effects on Chemical Reactions. In: K. L. Mittal. Micellization, Solubilization and Microemulsions. Plenum Pres., New York, Vol. 2, 1977.
- 6) ROMSTED, L. S. A General Kinetic Theory of Enhancements for Reactions between Organic Substrate and Hydrophilic ions in Micellar Systems. In: MITAL. Micellization, Solubilization and Microemulsions. Plenum Press, New York, Vol 2. 1977
- 7) MARCONI, D. M. O. Efeito de Micelas Funcionais e Inertes e de Pré-Agregados Micelares sobre as Reações de Hidrólise do Anidrido Benzóico e de Alcanoatos de 2,4-Dinitrofenila. Tese de Doutorado. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 1995.
- 8) RUBIO, D. A. R.; ZANETTE, D.; NOME, F. & BUNTON, C. A. Acid Hydrolysis of p-Methoxybenzaldehyde o-Acyloxime in 1-Butanol-Modified Micelles of sodium Dodecyl Sulfate. Langmuir, **10**: 1155, 1994.
- 9) TONELLATO, U. J. Catalysis of Ester Hydrolysis by Cationic Micelles of Surfactants Containing the Imidazole Ring. J. Chem. Soc. Perkin Transaction II 771, 1976.
- 10) BUNTON, A. C.; MHALA, M. M. & MOFFATT, J. R. Reactions of Anionic Nucleophiles in Anionic Micelles. A Quantitative Treatment. J. Phys. Chem. **93**: 7851, 1989.
- 11) REZENDE, M. C.; RUBIRA, A. F.; FRANCO, C. & NOME, F. Effect of Normal and Functional Micelles in Elimination Reactions of Polyhalogenated Pesticides. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1075, 1983.
- 12) FARIAS, ATHOS C. Estudo Comparativo entre Catálise por Micelas e Polímeros em Reações de Hidrólise Alcalina. Tese de Mestrado. Departamento de Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1994.

- 13) NOREN, G. K. 2-Hydroxy-3-Ionene Chloride. J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed., **20**: 433, 1982.
- 14) SONESSA, A. J.; CULLEN, W. & ANDER, P. A New Class of a Cationic Polysoaps Macromolecules, **13**: 195, 1980.
- 15) HINZE, W. L.; MORENO, B.; QUINA, F.; SUZUKI, Y. & WANG, H. Analytical Applications and Implications of Intramolecular Micelle-Mimetic Ionene Aggregates. Anal. Chem., **66**: 3449, 1994.
- 16) TURNER, M. S. & JOANNY, J. F. Static Properties of Polysoaps in Dilute Solution. J. Phys. Chem., **97**: 4825, 1993.
- 17) DIMOV, A.; PRODANOV, E. & SIMEONOV, S. Ekologiva, **22**: 30, 1989.
- 18) KIMURA, E. T. et al, Further Studies on Hexadimethrine Bromide (Polybrene) - an Antiheparin Agent. Toxic Appl. Pharm., **1**: 560, 1962.
- 19) BORISOVA, N. YU. et al Khim.- Pharm. Zh., **22**: 691, 1989.
- 20) BOWMAN, C. & GOODSON, A. Spec. Pub. R. Soc. Chem., **67**: 223, 1988.
- 21) HASHIMOTO, S. & YAMASHITA, T. Synthesis of Ionene Polymers by Ring Opening Polymerization of azetidinium Salts. Polym. Ammonium Salts. Inv. Lect. Contrib. Pap. Int. Symp. 79-87, 1979.
- 22) YEN, S. P. S.; CASSON, D. & REMBAUM, A. Preprints. **32**: No 2, 293, 1972.
- 23) REMBAUM, A. Polyelectrolytes Complexes. J. Macrom. Sci. -Chem. **A3(1)**: 87, 1969.
- 24) ZANA, R. & BINANA-LIMBELE, W. Fluorescence Probing of Microdomains in Aqueous Solutions of Polysoaps. 2. Study of the Size of the Microdomains. Macromolecules **23**, 2731, 1990.
- 25) STRAUSS, U. P. & GERSHFELD, N. L. The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. I. Viscosity and Solubilization Studies on Copolymers of 4-vinyl-N-ethylpyridinium Bromide and 4-vinyl-N-n-dodecylpyridinium bromide. J. Phys. Chem. **58**: 747, 1954.
- 26) STRAUSS, U. P. & JACKSON, E. G. Polysoaps. I. Viscosity and Solubilization Studies on an n-dodecyl bromide Addition Compound of Poly-2-vinylpyridine. J. Polym. Sci. **6**: 649, 1951.
- 27) STRAUSS, U. P.; GERSHFELD, N. L. & CROOK, E. H. The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. II. Viscosity Studies of Poly-4-vinylpyridine Derivates in KBr Solutions. J. Phys. Chem. **60**: 577, 1956.

- 28) LONGLEY, K. Surf. Sci. Ser. (Cationic Surfactants) Vol 4, 179.
- 29) ZANA, R. & BINANA-LIMBELE, W. Fluorescence Probing of Microdomains in Aqueous Solutions of Polysoaps. 1. Use of Pyrene to Study the Conformational State of Polysoaps and Their Comicellizaion with Cationic Surfactants. Macromolecules **20**: 1331, 1987.
- 30) ZANA, R.; TALMON, Y.; COCHIN, D. & CANDAU, F. Direct Imaging of the Microstructures Formed in Aqueous Solutions of Polyamphiphiles. Macromolecules. **25**: 4220, 1992.
- 31) ENGBERTS, J. B. F. & WANG, GUANG-JIA. Synthesis and Catalytic Properties of Cross-Linked Hydrophobically Associating Poly(alkylmethyldiallylammonium bromides). J. Org. Chem. **59**: 4076, 1994.
- 32) ENGBERTS, J. B. F. & YANG, Y. J.; Synthesis and Catalytic Properties of Hydrophobically Modified Poly(alkylmethyldiallylammonium bromides). J. Org. Chem. **56**: 4300, 1991.
- 33) SHINKAI, S.; HIRAKAWA, S.; SHIMOMURA, M. & KUNITAKE, T. Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoxazole-3-carboxylate Anion Catalyzed by Systematically Quaternized Poly(4-vinylpyridines). "Average Side-Chain Length" as a Usefull Index for Relative Hydrophobicity of the Polymer Domain. J. Org. Chem.; **46**: 868 1991.
- 34) SCARPA, I. S.; KIEFER, H. C. & KLOTZ, I. M. Synthetic Polymers with Enzyme-Like Catalytic Activity. Intra-Sci. Chem. Rept. **8**: 45, 1974.
- 35) KUNITAKE, T. & OKAHATA, Y. Multifunctional Hydrolytic Catalysis. II Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate by a Polymer Catalyst which Contains Hydroxamate and Imidazole Functions. Bioorg. Chem. **4**: 136, 1975.
- 36) KUNITAKE, T. & OKAHATA, Y. Multifunctional Hydrolitic Catalyses. 7. Cooperative Catalysis of Phenyl Esters by a Copolymer of N-Methylacrylohydroxamic Acid and 4-Vinylimidazole. J. Am. Chem. Soc. **98**: 7793, 1976.
- 37) MICHAELIS, L. & MENTEN, M. L. Biochem. Z. **49**: 333, 1913.
- 38) KLOTZ, I. M. & STRIKER, V. H. Macromolecule-Small Molecule Interactions. A Synthetic Macromolecule with High Esterolytic Activity. J. Am. Chem. Soc. **90**: 2717, 1968.
- 39) LETSINGER, R. L. & SAVEREIDE, T. J. Selectivity in Solvolyses Catalyzed by Poly-(4-Vinylpyridine). J. Am. Chem. Soc. **84**: 3122, 1962.
- 40) MENO, G. & KAIZERMAN, S. A New Method for the Preparation of Graft Copolymers. Polymerization Initiated by Ceric Ion Redox Systems. J. Polym. Sci. **31**: 242, 1958.

- 41) CAREY, F. A. Advances in Organic Chemistry. Part A. Plenum Press, 1991.
- 42) MARCH, J. Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure. McGraw Hill Kogusha, LTD., Japan, 1968.
- 43) JENCKS, W. P. & CARRIOULO, J. J. Amer. Chem. Soc., **83**: 1743, 1961.
- 44) BENDER, M. L. & TURQUEST, B. W. General Basic Catalysis of Ester Hydrolysis and its Relationship to Enzymatic Hydrolysis. J. Amer. Chem. Soc., **79**: 1656, 1957.
- 45) GOLD, V.; OAKENFULL, T. & RILEY, T. The Acetate-Catalysed Hydrolysis of Aryl Acetates. J. Chem. Soc. B., 515, 1968.
- 46) JENCKS, W. L. Catalysis in Chemistry and Enzymology. McGraw-Hill, New York, 1969.
- 47) POUCHERT, C. J. The Aldrich Library of Infrared Spectra. Ed. III. Aldrich Chem. Comp., 1981.
- 48) PERRY, R. H. & GREEN D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 5th Edition. McGraw-Hill, 1984.
- 49) ABDU-HAMDIYYAH, M. & LULUA-MANSEUR. Effects of n-butyl urea on the Critical Micelle Concentration of Sodium Lauryl Sulfate in Water at Different Temperatures. J. Phys. Chem. **83**: 2236, 1979.
- 50) ATKINS, P. W. Physical Chemistry. 3rd Edition. Oxford University Press, 1986.
- 51) FUJII, M. Ionic Dissociation of Ionene Polymers in Aqueous Solutions. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. **24**: 39, 1986.
- 52) SUH, J. & KLOTZ, I. M. Catalysis by Modified Polyethylenimine of Nucleophilic Substitution Reactions of Azide Ions. Biorg. Chem. **6**: 165, 1977.
- 53) MORITA, T. & ASSUMPÇÃO, R. M. V. Manual de Soluções, Reagentes e Solventes- Padronização, Preparo e Purificação. 2^a Edição. Ed. Edgard Blücher Ltda, 1986

9. ANEXOS

Tabela VIII - Variação da absorbância das bandas de absorção do alaranjado de metila em 372 nm (I_1) e 464 nm (I_2) em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4, em 0,02M de borato, pH = 9,40.

10^3 [Monômero], M ^(*)	I_1	I_2
0,0000	0,1100	0,5418
0,1560	0,1394	0,5257
0,4526	0,1406	0,4845
0,6026	0,1357	0,4666
0,8985	0,1322	0,4465
1,1920	0,1294	0,4402
1,4830	0,1284	0,4299
1,7710	0,1249	0,4149
2,0560	0,1228	0,4047
2,3390	0,1188	0,3852

(*) A concentração é expressada como a concentração do monômero por litro de solução.

Tabela IX - Valores de viscosidade reduzida em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R4.

$10^3 \times [\text{IONENO}], \text{ M}$	$\eta_{\text{red}}, \text{ dl/g}$
0,329	4,470
1,340	1,573
1,670	1,509
2,020	1,487
2,730	1,261
6,540	0,317
13,10	0,298
16,40	0,259
21,20	0,228
32,70	0,246

Tabela X - Valores de viscosidade reduzida em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi 33R8.

10^3 [IONENO], M	η_{red} , dl/g
0,933	0,8465
1,310	0,7066
1,860	0,6643
2,800	0,5923
3,730	0,5597
4,660	0,5294
5,600	0,4896
6,530	0,4484
7,460	0,3966
11,80	0,2644

Tabela XI - Valores da Constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi-3 ioneno, em 0,4 M de borato, pH = 10,01.

10^3 [IONENO], M	10^4 k_{obs} , s ⁻¹
0,00	5,23
7,93	6,04
15,9	6,72
23,8	7,26
31,7	8,23
39,6	8,63
47,6	9,34
55,5	10,1
63,4	10,7
71,4	11,4
79,3	12,2

- Dados retirados do trabalho de Farias¹².

Tabela XII - Valores da Constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila em função da concentração de cloreto de 2-hidroxi-33R4, em 0,01 M de borato, pH = 10,01.

10^3 [IONENO], M	10^4 k_{obs} , s ⁻¹
0,00	5,25
3,60	5,89
7,40	6,09
11,1	6,55
12,6	7,10
13,9	7,19
14,0	7,20
14,8	7,59
28,0	9,46
42,0	11,0
47,6	12,2
56,0	13,5

Tabela XIII - Dependência da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila com a concentração de cloreto de 2-hidroxi-33R8, em 0,01 M de borato, pH = 10,01.

10^4 [IONENO], M	10^4 k_{obs} , s ⁻¹
0,00	5,25
0,58	7,54
1,75	10,3
2,92	12,6
4,67	16,0
5,83	17,8
7,00	20,9
8,75	25,1
9,92	29,0
11,1	33,2
11,7	35,9
13,4	40,3
14,6	49,4
15,8	53,8
16,3	56,3
16,6	59,4
16,9	64,1

Tabela XIV - Dependência da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila com a concentração de base, na presença de $1,82 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, em 0,01 M de borato.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{M}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,102	0,705
0,191	0,928
0,240	1,08
0,525	2,21
1,41	4,55
2,00	8,07
4,36	11,8
5,25	16,0
8,32	20,4
12,6	31,6
16,6	38,6

Tabela XV - Dependência da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila com a concentração de base, em $1,48 \times 10^{-2}$ M de cloreto de 2-hidroxi 33R4, em 0,01 M de borato.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{M}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,105	0,759
0,282	1,77
0,436	2,88
0,562	3,43
0,871	4,07
2,04	8,05
2,63	11,4
5,01	19,2
8,71	23,6
15,8	29,3

Tabela XVI - Variação da constante de velocidade observada da hidrólise básica do benzoato de p-nitrofenila em função da concentração de base, na presença de $6,73 \times 10^{-5}$ M de cloreto de 2-hidroxi-3-ioneno, em 0,01 M de borato.

$10^3 [\text{OH}^-], \text{M}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,069	0,433
0,282	1,54
0,562	3,22
0,661	3,65
1,32	8,81
3,72	19,2
4,90	26,6
6,61	31,6
9,33	34,4